

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Электрохимическая цепь (гальванический элемент) является комбинацией электродов. Из обратимых электродов составляют обратимые элементы. Учитывая природу электродной реакции, классифицируют не только различные типы электродов, но и их возможные комбинации.

Различают три основных типа электрохимических цепей.

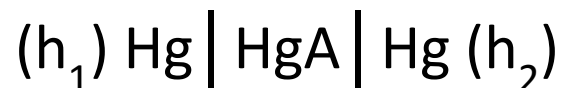
1 тип. Физические элементы (цепи)

Элемент составлен из двух химически одинаковых электродов, на которых совершается одна и та же электродная реакция. ЭДС таких элементов была бы равна нулю, если бы физические свойства обоих электродов, а, следовательно, и их стандартные потенциалы были бы одинаковы. Благодаря различным физическим свойствам электродов, их стандартные потенциалы не совпадают, и

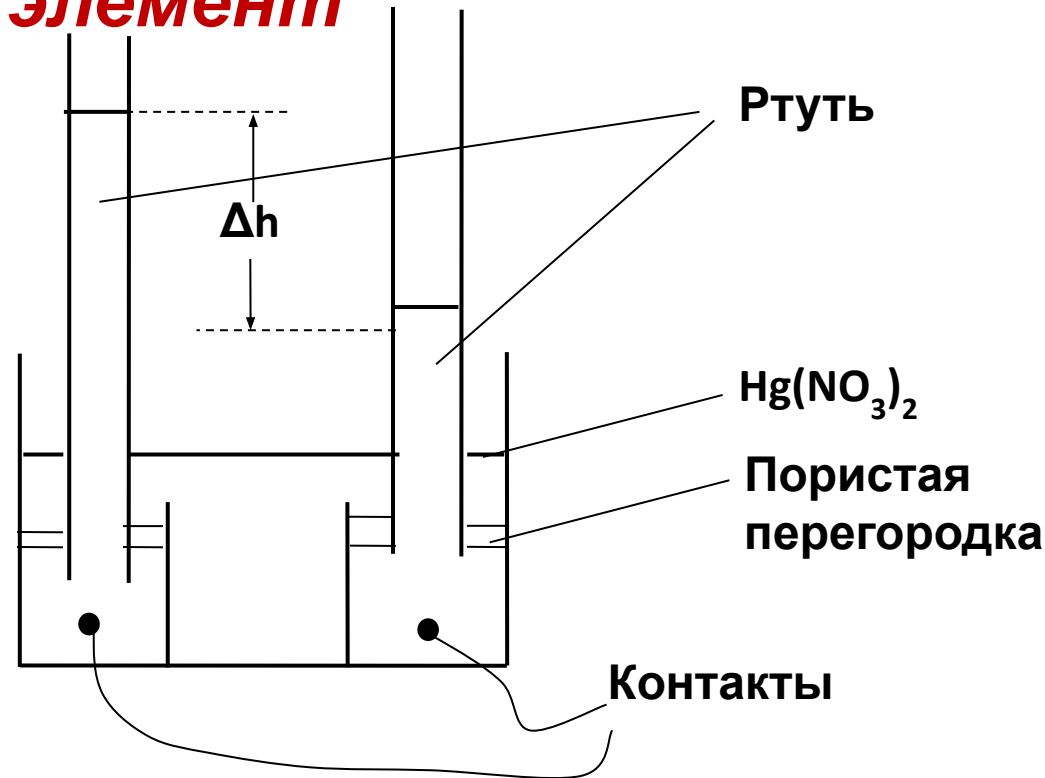
Электрохимические цепи, в которых электроды отличаются лишь физическими свойствами, называются *физическими цепями*. Источником электрической энергии в физических цепях служит свободная энергия перехода веществ из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

Примером физических обратимых элементов служат гравитационные и аллотропические цепи.

Гравитационные цепи состоят из двух жидких электродов, изготовленных из одного и того же металла, но имеющих различную высоту. Электроды погружены в раствор (или расплав) соли данного металла. Подобную цепь с ртутными электродами высотой $h_1 > h_2$, опущенными в раствор ртути, можно представить следующей схемой:



Гравитационный элемент



Электрод большей высоты (h_1) обладает повышенным запасом свободной энергии по сравнению с электродом менее высоким (h_2), поэтому он растворяется с образованием ионов ртути: $(h_1) \text{Hg} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}_2 + e$

Тогда как на правом электроде идет разряд ионов ртути и выделяется металлическая ртуть: $\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}_2 + e \rightarrow \text{Hg} (h_2)$

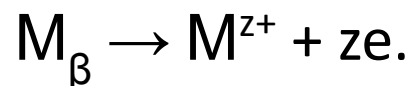
Суммарный процесс в *гравитационной цепи* состоит в переносе ртути от высокого электрода к низкому. Этот самопроизвольный процесс продолжается до тех пор, пока высоты электродов не окажутся равными.

ЭДС гравитационных цепей зависит от разности высот электродов и должна уменьшаться по мере ее сокращения:

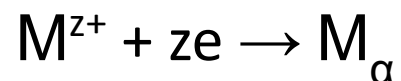
$$E = \frac{mg\Delta h}{zF}$$

В *аллотропических цепях* в качестве электродов используются две модификации одного и того же металла M_α и M_β , которые погружаются в раствор или в расплав его ионопроводящего соединения. При данной температуре только одна из модификаций выбранного металла может быть устойчивой (если это не температура фазового превращения, при которой существуют в равновесии обе модификации), другая же находится в метастабильном состоянии.

Электрод, изготовленный из металла в метастабильном состоянии (M_β), обладает повышенным запасом свободной энергии, играет роль отрицательного электрода и посылает ионы металла в раствор:



На электроде, изготовленном из устойчивой α -модификации, происходит разряд металлических ионов:



Суммарная реакция в аллотропической цепи $M_\beta | MA | M_\alpha$ заключается в электрохимическом превращении неустойчивой модификации в устойчивую: $M_\beta \rightarrow M_\alpha$.

Из изменения свободной энергии Гиббса, отвечающего аллотропическому превращению, рассчитывают ЭДС системы или, наоборот, зная ЭДС, которую легко измерить, определяют свободную энергию аллотропического превращения:

$$\Delta G_{алл} = -zFE$$

Различной энергией обладают:

- ***разные грани монокристалла;***
- ***кристаллы различных размеров,*** которые образуются за счет нарушения режима охлаждения отлитых деталей. Мелкие кристаллы обладают повышенным запасом энергии, поэтому окисляются, что приводит к коррозии изделия при эксплуатации;
- ***участки с разным внутренним напряжением.*** Они образуются при механической обработке детали или при нанесении гальванических покрытий. Это также может привести к коррозии детали.

Рассмотренные физические элементы не обратимы.

II тип. Химические цепи (элементы)

Элемент составлен из электродов, отличающихся друг от друга по физическим и химическим свойствам.

Источником электрической энергии является свободная энергия протекающих в них химических реакций.

Химические цепи делят на *простые* и *сложные*.

В ***простых химических цепях*** один из электродов обратим по отношению к катионам, другой – к анионам одного и того же электролита. В ***сложных цепях*** каждый электрод обратим относительно ионов своего раствора.

Простая химическая цепь – водородно-кислородный элемент:

$$(Pt) H_2 | H_2O | O_2 (Pt)$$

Реакция на водородном электроде: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$.

Реакция на кислородном электроде: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$.

Суммарная реакция в элементе: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2OH^- + 2H^+$.

Источником электрической энергии служит реакция между водородом и кислородом с образованием воды.

ЭДС элемента: $\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2} \cdot a_{H_2O}}{a_{H^+}^2 \cdot a_{OH^-}^2}$

$P_{H_2} = 1, P_{O_2} = 1$ - парциальные давления водорода и

кислорода
 $a_{H_2O} = 1, a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_W$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

$$E^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg K_w = E^{0'}$$

$$E = E^{0'} + \frac{2,3RT}{2F} \lg P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

ЭДС водородно-кислородного элемента зависит от парциального давления водорода и кислорода и не зависит от pH среды. Так как электропроводность чистой воды очень низка, то в реальных элементах используется раствор щелочи, чаще всего раствор KOH.

В связи с проблемой непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, элементы такого типа (топливные) представляют большой интерес.

Простая химическая цепь - *стандартный элемент Вестона*:



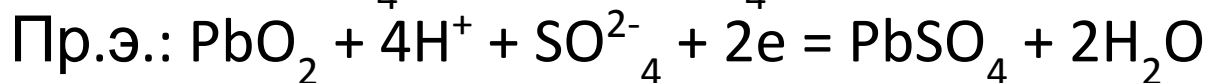
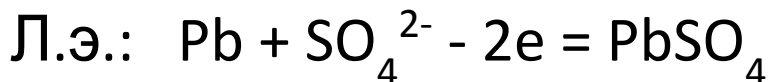
ЭДС этого элемента отличается постоянством во времени и малым температурным коэффициентом.

(д/з: записать электродные реакции и ЭДС элемента Вестона).

Простой химический элемент - *свинцовый (кислотный) аккумулятор*: $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$.

Левый электрод элемента обратим относительно сульфат-аниона, а правый – относительно ионов OH^- , а, следовательно, и ионов водорода.

Реакции на электродах:



Активность воды нельзя приравнять к 1, т.к. используются крепкие растворы серной кислоты.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Токообразующие процессы, лежащие в основе уравнения ЭДС, отвечают теории двойной сульфатации Гладстона и Трайба. Оба электрода при разряде переходят в сульфат свинца и становятся одинаковыми по химическому составу, а ЭДС становится равной 0. Продукт электродных реакций – сульфат свинца – обладает способностью удерживаться на поверхности электрода. Поэтому при прохождении тока в обратном направлении (от какого-либо источника постоянного тока) реакции идут справа налево в сторону образования токообразующих веществ.

Такие циклы заряда и разряда повторяются многократно, поэтому свинцовый аккумулятор называют вторичным источником тока.

Рассмотренная цепь была первым аккумулятором, идея его создания была высказана Якоби и осуществлена в 1859 г. Планте. В XX веке были предложены щелочные аккумуляторы.

Сложная химическая цепь – *элемент Даниэля-Якоби*:



в котором протекает реакция: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$.

Левый электрод обратим по отношению к ионам Zn^{2+} , а правый - к ионам Cu^{2+} . ЭДС элемента:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

определяется отношением активностей ионов меди и цинка. Элемент Даниэля-Якоби – первичный источник тока, он работает однократно, регенерации токообразующих веществ провести нельзя.

Простые химические цепи используются для определения стандартного потенциала и коэффициентов активности, для определения константы устойчивости комплексного соединения.

Определение стандартного электродного потенциала и коэффициентов активности

Стандартные потенциалы металлических электродов, термодинамически устойчивых в водных растворах, определяют измерением ЭДС простых химических цепей с соответствующими электродами сравнения.

Например, $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$.

В этом элементе протекает суммарная реакция:



ЭДС элемента (с учетом того, что активности твердых веществ равны единице) описывается уравнением:

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Средняя ионная активность a_{\pm} соли выражается уравнением:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}})^{1/v},$$

где: v_{+} , v_{-} - числа положительных и отрицательных ионов, на которые диссоциирует одна молекула растворенной соли;

a_{+} , a_{-} - активности катионов и анионов;

$v = v_{+} + v_{-}$ - число ионов, на которое диссоциирует одна молекула растворенной соли.

Уравнение ЭДС:

$$E = E^0 - \frac{3 \cdot 2,3RT}{2F} \lg a_{\pm ZnCl_2}.$$

Для активностей отдельных ионов можно записать:

$$a_{+} = m_{+} \gamma_{+} \quad a_{-} = m_{-} \gamma_{-},$$

где: γ_{+} , γ_{-} - ионные коэффициенты активности;

m_{+} , m_{-} - ионные моляльности катионов и анионов,

которые в свою очередь связаны с моляльностью раствора:

$$m_{+} = v_{+} m \quad m_{-} = v_{-} m .$$

Тогда

$$a_{\pm} = \left[(v_+ m \gamma_+)^{v_+} \cdot (v_- m \gamma_-)^{v_-} \right]^{1/v} = \left(m^{v_+ + v_-} \right)^{1/v} (v_+ v_-)^{1/v} (\gamma_+ \gamma_-)^{1/v}$$

$$(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} = \gamma_{\pm} \text{ - средний коэффициент активности соли;}$$

$$(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} = P \text{ - фактор валентности;}$$

$$a_{\pm} = m P \gamma_{\pm}$$

$$E = E^0 - \frac{3 \cdot 2,3RT}{2F} \lg m_{\text{ZnCl}_2} P_{\text{ZnCl}_2} \gamma_{\pm \text{ZnCl}_2}$$

Если исследуемый электрод положительнее электрода сравнения, например, в элементе: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$, то уравнение ЭДС останется тем же, только знак перед логарифмическим членом изменится на противоположный.

Тогда в общем виде запишем:

$$E = E^0 \mp v \frac{2,3RT}{zF} \lg m P \gamma_{\pm}$$

Уравнение преобразуем, переносим в левую часть все известные члены, а в правой оставляем неизвестные:

$$E_{\pm} \pm v \frac{2,3RT}{zF} \lg m \pm v \frac{2,3RT}{zF} \lg P = E^0 \mp v \frac{2,3RT}{zF} \lg \gamma_{\pm}$$

Левую часть уравнения обозначим E' , в разбавленных растворах, где $\gamma_{\pm} = 1$, где

$$E' = E^0$$

На практике измеряют ЭДС E при различных моляльных концентрациях электролита, рассчитывают E' для каждой концентрации, строят зависимость в координатах $\sqrt{m} E'$ - и экстраполяцией ее на $m = 0$, т.е. на бесконечное разбавление, находят E^0

$$E^0 = E_{np}^0 - E_{лев}^0$$

Из уравнения для E^0 видно, что если известен стандартный потенциал электрода сравнения, то для исследуемого электрода он может быть рассчитан.

При известных E , E^0 и концентрации электролита, средний коэффициент активности может быть рассчитан по уравнениям:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E - \left(E^0 + v \frac{2,3RT}{zF} \lg mP \right)}{v \frac{2,3RT}{zF}}$$

если исследуемый
электрод положительнее
электрода сравнения;

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^0 - \left(E + v \frac{2,3RT}{zF} \lg mP \right)}{v \frac{2,3RT}{zF}}$$

если исследуемый
электрод отрицательнее
электрода сравнения;

Определение константы устойчивости комплекса

Ион металла M^{z+} с лигандами L^- образует комплекс $[ML_n]^{z-n}$:

$M^{z+} + n L^- = [ML_n]^{z-n}$ (реакция комплексообразования),
константа устойчивости этого комплекса:

$$K_{уст} = \frac{[ML_n]^{z-n}}{[M^{z+}] \cdot [L^-]^n}$$

Выразим отсюда концентрацию свободных ионов металла:

$$[M^{z+}] = \frac{[ML_n]^{z-n}}{K_{уст} \cdot [L^-]^n}$$

Тогда потенциал металлического электрода I рода в растворе, содержащем комплексные частицы:

$$\begin{aligned} E &= E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] = \\ &= E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln[(ML_n)^{z-n}] - n \frac{RT}{zF} \ln[L^-] - \frac{RT}{zF} \ln K_{уст} \end{aligned}$$

Анализ экспериментальных зависимостей E от концентрации комплексообразователя M^{z+} и лиганда L^- позволяет определить параметры процесса комплексообразования.

Например, если $[L^-] \gg [M^{z+}]$ имеет место полная закомплексованность металла, концентрация комплекса $[(ML_n)^{z-n}]$ равна концентрации соли металла $[MA]$ в растворе и при постоянстве последней имеет место линейная зависимость потенциала электрода от логарифма концентрации лиганда. Из тангенса угла наклона этой зависимости можно определить n - координационное число комплекса, а, экстраполируя прямую на $\ln[L] = 0$, можно определить $E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln[(ML_n)] - \frac{RT}{zF} \ln K_{уст}$

откуда зная $[(ML_n)^{z-n}] = [MA]$ и $E_{M^{z+}/M}^0$, вычисляют $K_{уст}$.