

Лекція № 2. Електрохімічні процеси. Закони Фарадея.

Всі електрохімічні процеси можна розділити на дві протилежні групи: процеси електролізу, при яких під дією зовнішнього джерела електроенергії відбуваються хімічні реакції, і процеси виникнення електрорушійної сили і електричного струму внаслідок певних хімічних реакцій.

У першій групі процесів електрична енергія перетворюється в хімічну, у другій - навпаки, хімічна - в електричну.

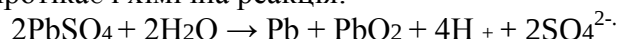
Прикладами процесів обох типів можуть бути процеси, що відбуваються в акумуляторах.

Так, при роботі свинцевого акумулятора генератора електричної енергії відбувається реакція:



Внаслідок цієї реакції звільняється енергія, яка і перетворюється в електричну. Коли акумулятор розрядиться, його заряджають, пропускаючи через нього електричний струм у зворотному напрямку.

У зворотному напрямку протікає і хімічна реакція:



У цьому випадку електрична енергія перетворилася в хімічну. Тепер акумулятор знову має запас енергії і знову може розряджатися.

Всі електрохімічні реакції відбуваються при протіканні електричного струму в ланцюзі. Це коло обов'язково складається з послідовно з'єднаних металевих провідників і розчину (або розплаву) електроліту. У металевих провідниках, як ми знаємо, струм переносять електрони, в розчині електролітів - іони. Безперервність протікання струму в ланцюзі забезпечується тільки тоді, коли відбуваються процеси на електродах, тобто на межі метал - електроліт. На одному електроді відбувається процес прийому електронів - відновлення, на другому електроді - процес віддачі електронів, тобто окислення.

Особливістю електрохімічних процесів, на відміну від звичайних хімічних, є просторове розділення процесів окислення і відновлення. З цих процесів, які не можуть відбуватися один без одного, і складається в цілому хімічний процес в електрохімічній системі.

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) в розчин електроліту, то між пластинкою і розчином виникає різниця потенціалів, яка називається електродного потенціалу.

Розглянемо причини його виникнення. У вузлах кристалічної решітки металу містяться тільки позитивно заряджені іони. Завдяки їх взаємодії з полярними молекулами розчинника, вони відриваються від кристала і переходять в розчин. Внаслідок такого переходу в металевій пластинці залишається надлишок електронів, чому вона здобуває негативний заряд.

Позитивно заряджені іони, які перейшли в розчин завдяки електростатичному притягання, залишаються безпосередньо біля поверхні металевого електрода. Утворюється подвійний електричний шар. Між електродом і розчином виникає стрибок потенціалу, який і називається електродним потенціалом.

Поряд з переходом іонів з металу в розчин відбуватися і зворотний процес. Швидкість переходу іонів з металу в розчин V_1 може бути більше швидкості зворотного переходу іонів з розчину в метал V_2

$$(V_2 > V_1).$$

Така різниця в швидкостях приведе в результаті до зменшення кількості позитивних іонів в металі і збільшення їх в розчині. Металевий електрод здобуває негативний заряд, розчин - позитивного.

Чим більше різниця $V_1 - V_2$, тим більш негативним буде заряд металевого електрода. У свою чергу величина V_2 залежить від вмісту іонів металу в розчині; великою їх концентраціям відповідає більша швидкість V_2 . Отже, зі збільшенням концентрації іонів в розчині зменшується негативний заряд металевого електрода.

Якщо, навпаки, швидкість переходу іонів металу в розчин буде менше швидкість зворотного процесу ($V_1 < V_2$), то на металевому електроді буде надлишок позитивних іонів, а в розчині - їх нестача. У такому випадку електрод вступить позитивний заряд, а розчин - негативного. В обох випадках різниця потенціалів, яка виникає в результаті нерівномірного розподілу зарядів, прискорювати повільний процес і гальмувати швидше. Внаслідок цього настане момент, коли швидкості обох процесів стануть рівними. Настане рівновага, яке матиме динамічний характер. Перехід іонів з металу в розчин і назад буде відбуватися весь час і в стані рівноваги. Швидкості цих процесів у стані рівноваги будуть однаковими ($V_{1p} = V_{2p}$). Величина електродного потенціалу, яка зберігається в стані рівноваги, називається рівноважним електродним потенціалом.

Потенціал, який виникне між металом і розчином, якщо занурити метал в розчин, в якому концентрація іонів цього металу дорівнює одному грам-іона, називатися нормальним або стандартним електродним потенціалом.

Якщо розмістити нормальні потенціали електродних реакцій для різних металів так, щоб їх алгебраїчні величини послідовно зростали, то ми отримаємо відомий із загального курсу хімії ряд напруг. У цьому ряду всі елементи розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей, які безпосередньо пов'язані з хімічними властивостями. Так, всі метали розташовані в міді (тобто з більш негативними потенціалами), відносно легко окислюються, а всі метали, розміщені після міді, окислюються з чималими труднощами.

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe,
Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au.

Кожен член ряду, як більш активний, може витіснити із з'єднань будь-якого члена ряду, що стоїть праворуч від нього в ряді напруг.

Розглянемо механізм дії гальванічного елемента, схему якого наведено на рис. Елемент складається з цинкової платівки, зануреної в розчин сульфату цинку, і мідної пластинки, зануреної в розчин сульфату міді.

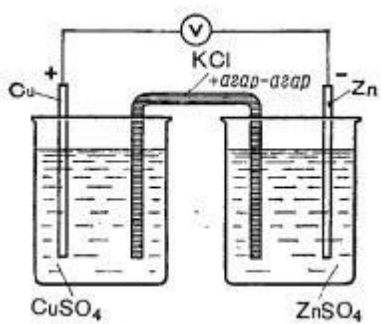


Рис. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента
Обидва посудини з розчинами, які називаються напівелементами, з'єднані між собою електролітичним ключем у гальванічний елемент. Цей ключ (скляна трубка, заповнена електролітом) дозволяє іонам переміщатися з однієї судини (напівелемента) в іншу. Разом розчини сульфату цинку і сульфату міді не змішуються.

Якщо електричний ланцюг розімкнене, то ніяких змін у металевих пластинках і в розчині не відбувається, а коли

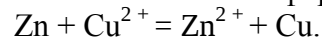
замкнути коло, то по колу потече струм. Електрони з місця, де щільність негативного заряду вище (тобто з цинкової платівки), переміщатися в місце з меншою щільністю негативного заряду або до місця з позитивним зарядом (тобто до мідної пластинки). Внаслідок переміщення електронів рівновагу на межі метал - розчин порушиться. Надлишок негативних зарядів в цинковій пластинці зменшиться, відповідно зменшаться сили тяжіння, і частина іонів цинку з подвійного електричного шару перейде в загальний об'єм розчину. Це призведе до зменшення швидкості процесу переходу іонів Zn^{2+} з розчину в метал. Збільшиться різниця $V_1 - V_2$ (яка в стані рівноваги дорівнює нулю), і нову кількість іонів цинку перейде з металу в розчин. Це зумовить появу надлишку електронів в цинковій пластинці, які негайно перемістяться до мідної пластинки, і знову все буде безперервно повторюватися. Внаслідок цього цинк розчиняється, а в колі безперервно протікати електричний струм.

Зрозуміло, що безперервне переміщення електронів від цинкової пластинки до мідної можливо тільки тоді, коли вони асімілюють на мідній пластинці. Поява надлишку електронів в мідній пластинці призведе до перебудови подвійного шару. Негативні іони SO_4^{2-}

відштовхуватися, а позитивні іони міді, які є в розчині, будуть заходити в подвійний електричний шар завдяки електростатичному притягання, обумовленому появою електронів. Швидкість процесу переходу іонів у метал V2 збільшиться. Іони Cu^{2+} проникати в кристалічну решітку мідної пластинки, приєднуючи електрони. Саме цей процес асиміляції електронів на мідній пластинці забезпечить безперервність процесу в цілому. Величина ЕРС E дорівнює різниці електродних потенціалів E_1 і E_2 на електродах:

$$E = E_1 - E_2.$$

Процеси, які відбуваються на електродах, можна зобразити схемою: на межі цинкова пластинка - електроліт $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$, на межі мідна платівка електроліт $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$. Як бачимо, процеси окислення цинку і відновлення міді розділені в просторі, вони відбуваються на різних електродах. В цілому хімічну реакцію, яка відбувається в мідно-цинковому елементі, можна записати в іонній формі так:



Така ж картина буде спостерігатися і в тому випадку, коли обидві пластинки будуть заряджені негативно щодо розчину. Помістим дві мідні пластинки в розбавлені розчини сульфату міді. Концентрація іонів міді в цих розчинах C_1 і C_2 ($C_2 > C_1$). Припустимо, що обидві платівки зарядяться негативно щодо розчинів. Але платівка А в посудині з концентрацією розчину C_1 зарядиться більш негативно завдяки тому, що концентрація іонів міді в цій посудині менше, ніж у другій посудині, і відповідно швидкість проникнення іонів Cu^{2+} в кристалічну решітку буде менше. Якщо замкнути коло, то електрони будуть переміщатися від пластинки А, де їх щільність більше, до пластинки В. На межі платівки А з електролітом відбуватиметься процес $\text{Cu} - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$, на грані пластинки В з електролітом $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$.

Обидві платівки, як було вже зазначено, заряджені негативно щодо розчину. Але платівка А заряджена негативно щодо пластинки В і тому в гальванічному елементі виконувати роль негативного електрода, а пластинка В - позитивного.

Величина ЕРС, рівної різниці електродних потенціалів, буде тим більше, чим більше різниця концентрацій іонів у розчинах.

Закони Фарадея Встановлюють взаємозв'язок між кількістю електрики, яка проходить через електропровідний розчин (електроліт), і кількістю речовини, яка виділяється на електродах.

Перший закон: маса m речовини, яка виділилась на електроді під час проходження електричного струму, прямо-пропорційна значенню q електричного заряду, пропущеного через електроліт,

$$m = kq,$$

де k – електрохімічний еквівалент речовини, m - маса речовини, q - заряд .

Другий закон: електрохімічні еквіваленти елементів прямо-пропорційні їх хімічним еквівалентам.

—

де A - атомна маса речовини, z - заряд її йона, F - число Фарадея. Частка A/z називається хімічним еквівалентом.