



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



Фізична хімія

Лекція 5

**Використання шкали потенціалів
Електрохімічні кола**

Харків 2023

Зміст

- 1. Визначення напрямку реакцій*
- 2. Суміщені реакції корозії*
- 3. Діаграми Пурбе : визначення*
- 4. Діаграми Пурбе для води.*
- 5. Діаграми Пурбе для заліза*
- 6. Електрохімічні кола: класифікація**
- 7. Концентраційні кола**
- 8. Прості хімічні кола**
- 9. Складні хімічні кола**
- 10. Приклади хімічних джерел енергії**

ВИКОРИСТАННЯ ШКАЛИ ПОТЕНЦІАЛІВ

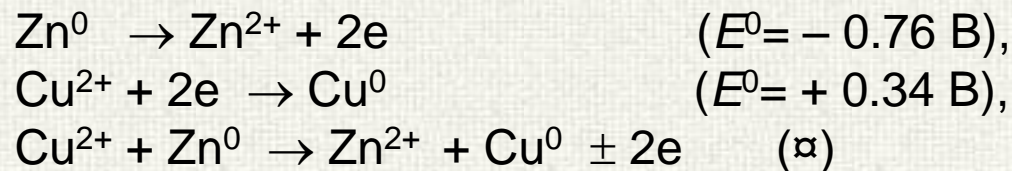
1. Визначення напрямку перебігу реакцій

Це завдання має важливе практичне значення з огляду на створення технічних систем і управління їх роботою. Деякі важливі питання техніки і технології, що вирішуються на основі законів термодинаміки:

- чи матиме місце корозія даного конкретного металу або сплаву в конкретному хімічному багатоконпонентному середовищі;
- з якими саме компонентами середовища можлива взаємодія металу (або іншого хімічного об'єкту);
- чи може взаємодіяти даний компонент складної системи з іншими компонентами цієї системи, і як в якому напрямку буде іти самодовільна реакція;
- як підібрати найкращу хімічну систему для отримання електроенергії;
- як забезпечити умови, щоб в технологічному процесі не виникали небажані хімічні процеси.

Визначення напрямку реакцій: приклад

- Розглянемо систему з двох металів – Zn і Cu, які знаходяться в контакті між собою в розчині, який містить CuSO_4 , ZnSO_4 та H_2SO_4 . Проаналізуємо з позиції термодинаміки можливі взаємодії в системі.
- Якщо помістити в розчин обидва метали і забезпечити між ними електронний контакт, між ними виникне ЕРС, яка дорівнюватиме у відповідності з таблицею стандартних потенціалів $0.34 - (-0.76) = 1.1$ В. Якщо контакт між металами організувати додатковим провідником і включити в нього електричний опір (резистор), це буде джерело струму, в якому відбуватимуться самодовільні реакції - окиснення цинку, як більш негативного, і відновлення міді. Цинковий електрод буде негативним полюсом ХДС.



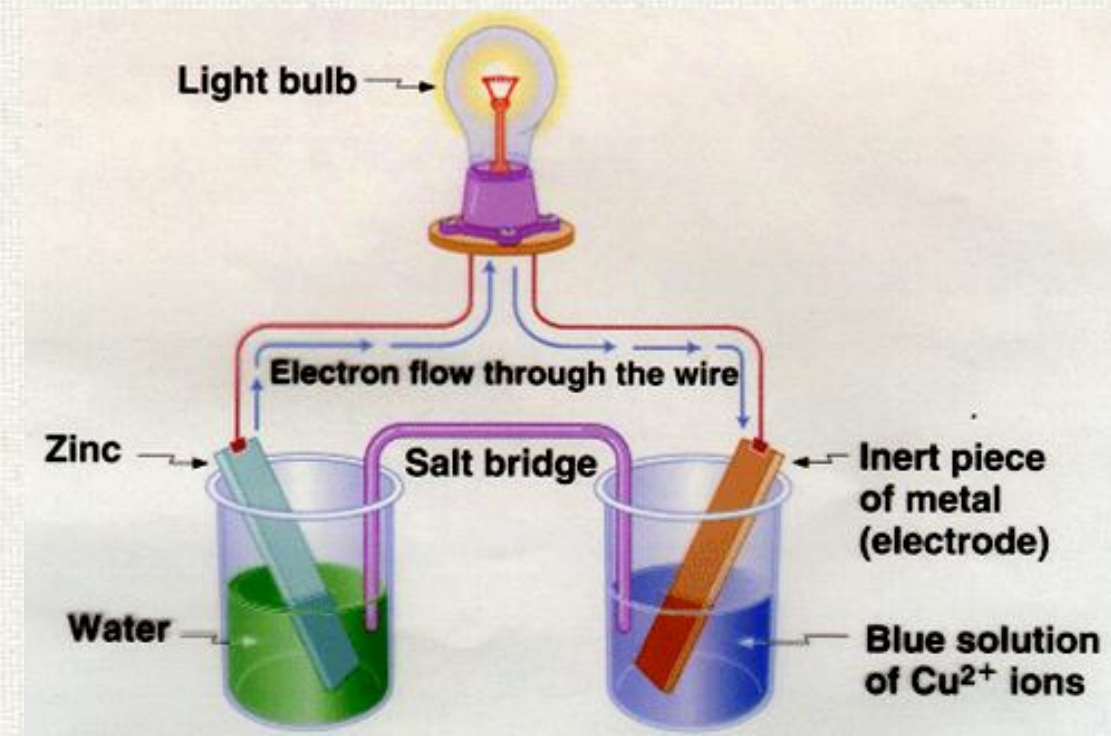
- Щоб реакцію (α) здійснити справа наліво, необхідно витратити енергію, тобто провести електроліз - пропустити струм через ту ж електродну систему, підключити "+" зовнішнього джерела до Cu електроду, а "-" до Zn. Напруга зовнішнього джерела повинна бути більшою, ніж ЕРС даної пари ($E^0 = 1.1$ В).

Визначення напрямку реакцій

- Redox реакція в брутто-формі:

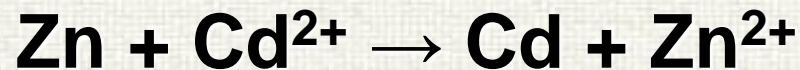


- Електрохімічні реакції:



Визначення напрямку реакцій

Визначити константу рівноваги реакції :



$$E^0 = E^0_{\text{Cd}} - E^0_{\text{Zn}} = -0,401 - (-0,762) = +0,361 \text{ V}$$

Визначимо ΔG : $\Delta G = -zFE$

Таким чином: $E^0 > 0$, $\Delta G < 0$

$$E^0 = (RT/zF) \ln k_r = (0,059/z) \lg k_r$$

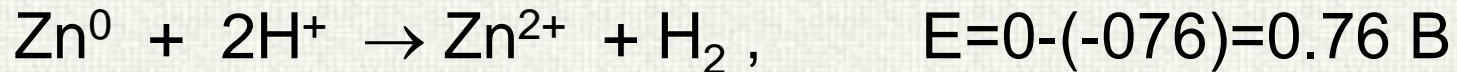
$$\lg k_r = 0,361 / 0,0295 = 12,2$$

$$\mathbf{k_r = 1,6 \cdot 10^{12}}$$

2. Суміщені реакції корозії

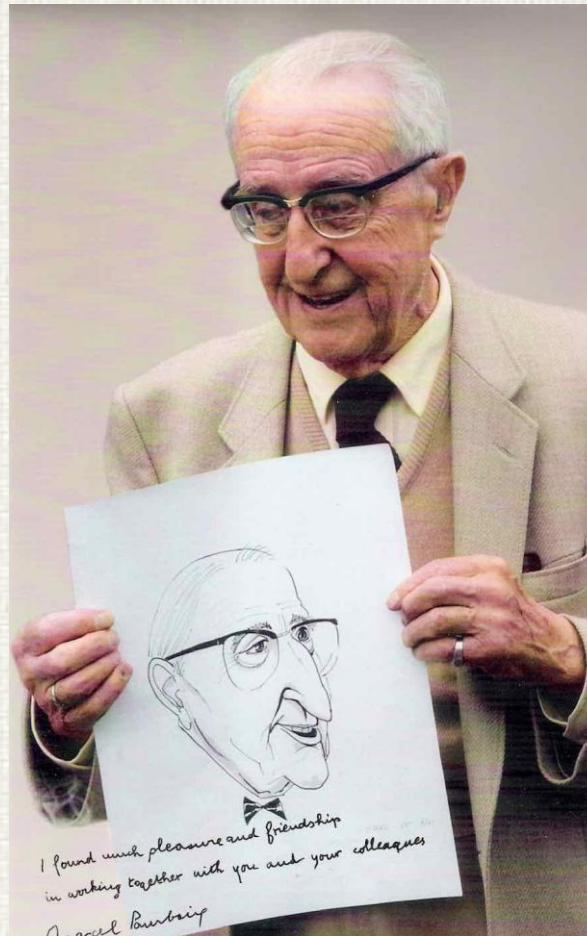
У системі можлива ще одна електрохімічна реакція – *відновлення водню*
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad (E^0=0)$.

Але самочинно ця електрохімічна реакція іти не може – для неї потрібне джерело електронів. Воно виникне, якщо у парі з цією реакцією відбудуватиметься *процес окиснення речовини з більш негативним рівноважним потенціалом*. В наведеній системі така реакція можлива, це – окиснення цинку, бо його потенціал негативніше водневого ($E^0 = -0.76 \text{ В}$). Взаємодія між реагентами відбувається за рівнянням



Ця реакція є *електрохімічною корозією цинку з водневою деполаризацією*. Процес корозії включає дві зв'язані електрохімічні реакції. Іони водню відновлюються безпосередньо на поверхні цинкового електроду.

3. Діаграма Пурбе (Pourbaix diagram).



3. Діаграми Пурбе (Pourbaix diagram).

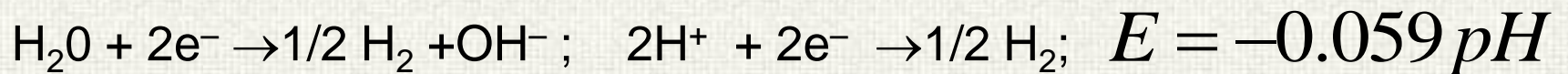
- Марсель Пурбе - бельгійський хімік, в 1963 році видав монографію «Атлас електрохімічних рівноваг», який містить діаграми потенціал-рН для всіх відомих на той час елементів.
- «**Діаграми Пурбе**» — це термодинамічні діаграми, побудовані за допомогою рівняння Нернста, які візуалізують взаємозв'язок між імовірними фазами системи, що відповідають реакціям між ними, за допомогою обмежувальних ліній в площині $E - pH$. Діаграми Пурбе відомі як фазові діаграми.



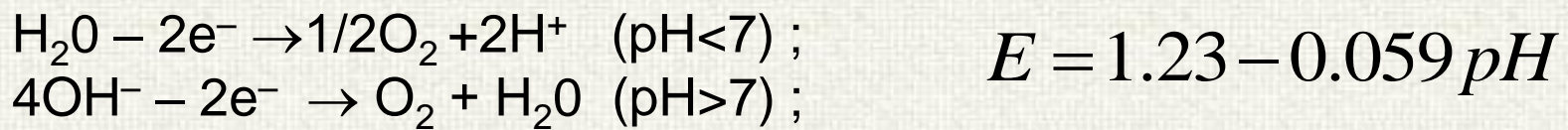
Марсель Пурбе
1904 - 1998

3. Діаграма Пурбе (Pourbaix diagram).

Діаграма Пурбе для води. Оскільки всі електрохімічні процеси, що протікають у водних розчинах, проходять у присутності води, завжди необхідно знати, яку роль вода може відігравати як хімічна речовина в кожній конкретній редокс-системі. Вода може брати участь в реакціях або **як окисник** (відновлення води, катодний процес)

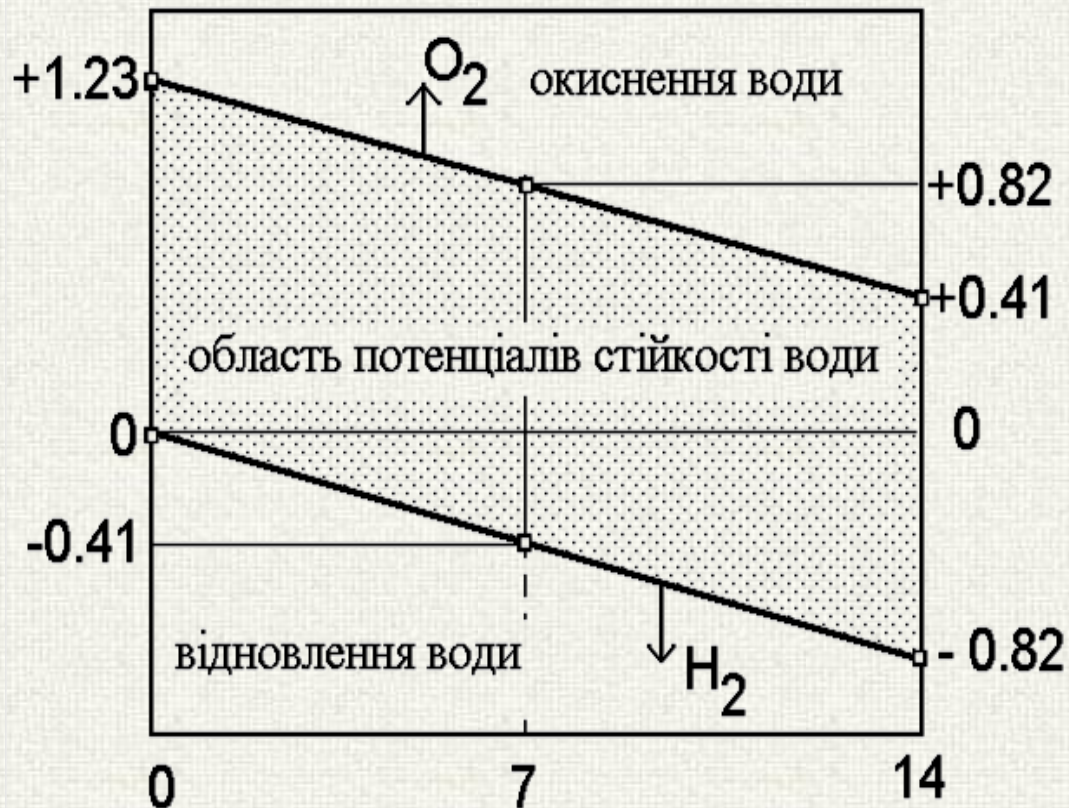


або як **відновник** (окиснення води, анодний процес)



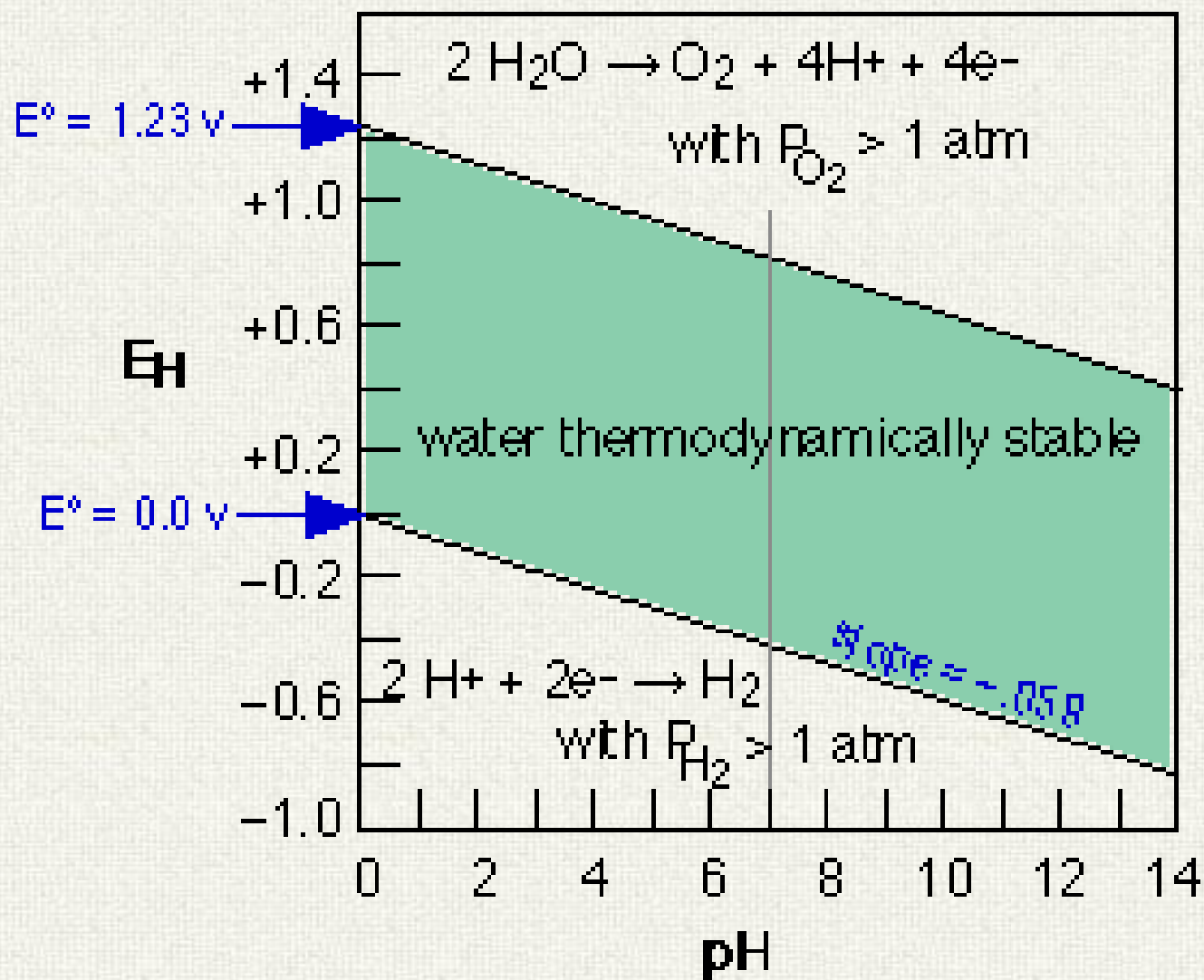
Діаграма Пурбе для води

- Обидва рівняння $E(\text{pH})$ можна представити в графічній формі як дві паралельні прямі лінії з однаковим нахилом 0.059 V на одиницю pH .
- Верхня лінія відноситься до кисню, нижня – до водню. Відстань між ними по осі потенціалів при всіх pH однакова і дорівнює 1.23 V .



Діаграма Пурбе для води

Діаграма Пурбе для води

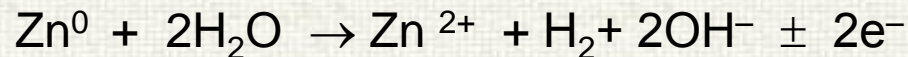


Діаграма Пурбе для води

Область станів системи (E , pH), розташована між обома прямими, називають **областю стійкості води**. Якщо інші можливі в даній системі електродні процеси мають рівноважний потенціал в цій області, учасники таких процесів термодинамічно не можуть взаємодіяти з водою, тобто термодинамічно стійкі у водних розчинах.

В області, розташованій вище верхньої лінії, тобто при великих позитивних потенціалах, **вода окиснюється з виділенням кисню**. Цей електрохімічний процес йтиме в парі з будь-яким електродним процесом, потенціал якого розташований вище за верхню лінію

Якщо який-небудь процес має потенціал, розташований нижче (“негативніше”) за нижню лінію, **вода відновлюватиметься з виділенням водню**, наприклад для процесу $Zn^{2+} \leftrightarrow Zn^0$ ($E^0 = -0.76$ В) буде перебігати **корозія металу з водневою деполяризацією**

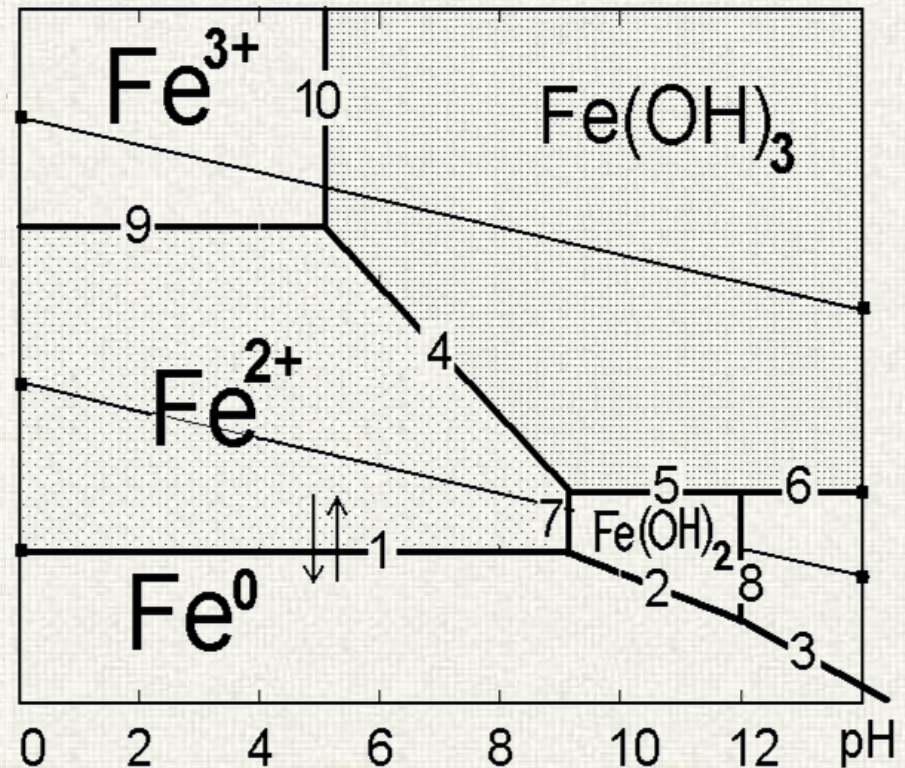


Такі метали є термодинамічно нестійкими.

5. Діаграма Пурбе для заліза

- Для металів можна побудувати аналогічні діаграми, накладені на діаграму Пурбе для води. Діаграма складається для певних значень концентрації основного елемента - наприклад (10^{-2} , 10^{-3} М)
- Кожна лінія діаграми відповідає окремій реакції.
- **Горизонтальні лінії** (1, 5, 6, 9) відповідають електрохімічним реакціям, в яких не беруть участь іони H^+ або OH^- , **тобто потенціал не залежить від рН**. Лінія розташована на рівні рівноважного потенціалу відповідної реакції.

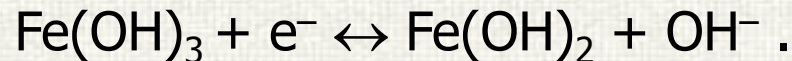
Лінія 1 відповідає рівноважній реакції $Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$. Ця лінія є межею термодинамічної стійкості заліза. Нижче за цю лінію термодинамічно стійким є металеве залізо, вище – стійка форма Fe^{2+} .



Діаграма Пурбе для заліза

Лінія 9 відповідає рівноважній реакції $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ вище за неї стійка тривалентна форма, нижче – двовалентна.

Лінія 5 аналог лінії 9, теж розділяє обидві форми заліза, але в лужній області, де стійкі не іони в розчині, а гідроксиди заліза (обидва малорозчинні):



- **Вертикальні лінії** відповідають реакціям утворення гідроксидів. **Кожній такій реакції відповідає деяке характерне постійне значення рН гідратоутворення.** Зліва від кожної вертикальної лінії в розчині знаходяться іони металу, справа – його гідроксид. Це неелектрохімічний процес, тому рівновага не залежить від потенціалу:



Оскільки гідроксиди і оксиди заліза малорозчинні у воді, вони зазвичай при корозії заліза утворюють досить міцну захисну плівку на поверхні, що гальмує процес корозії.

Діаграма Пурбе для заліза

- **Лінії з нахилом** 4,2,3 відповідають електрохімічним реакціям, в яких одночасно утворюються або розчиняються гідроксиди заліза:



тому потенціал змінюється в залежності від рН.

Лінія 10-4-7-2-3 є межею, праворуч від якої залізо знаходиться в пасивному стані, покрите захисною плівкою гідроксидів.

Лінія 1-2-3 утворює межу, нижче за яку залізо зберігає стан термодинамічної стійкості по відношенню до водних розчинів з різними значеннями рН.

Діаграма Пурбе для заліза

На діаграмі $E(\text{pH})$ подано області переважного існування сполук феруму в ступенях окиснення (0, +2 і +3)

