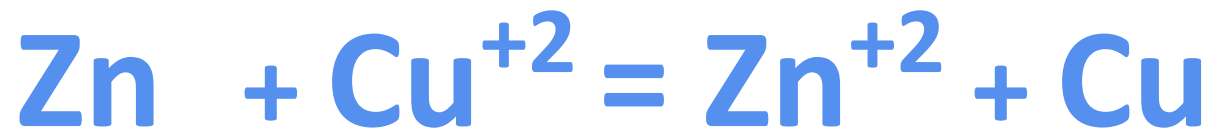


# Электрохимические процессы

# План лекции

1. ОВР - химический процесс с переносом заряда
2. Электродный потенциал
3. Гальванический элемент
4. Уравнение Нернста
5. ЭДС гальванического эл-та
6. Электролиз
7. Явления поляризации и перенапряжения
8. Коррозия металлов

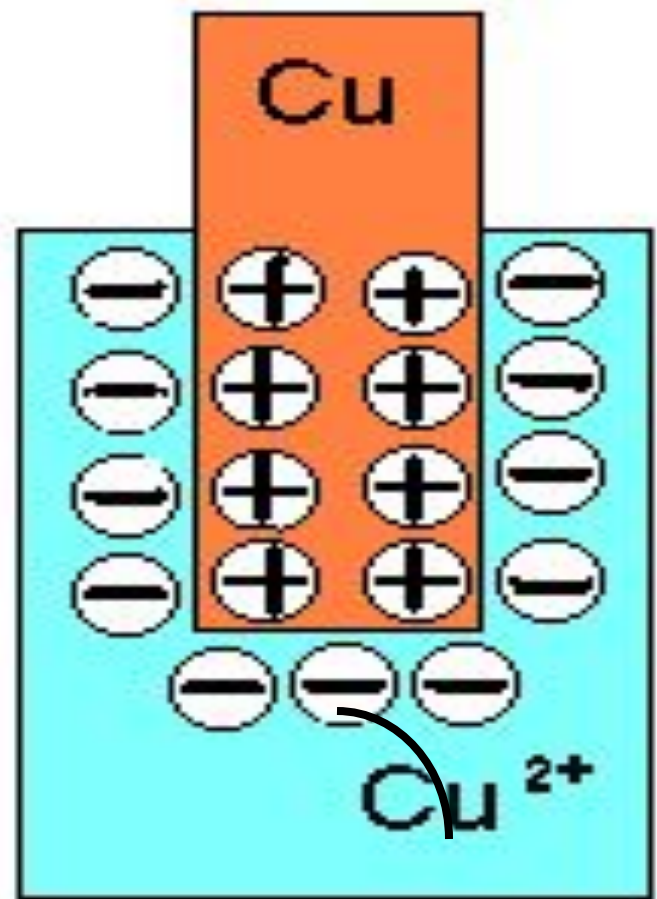
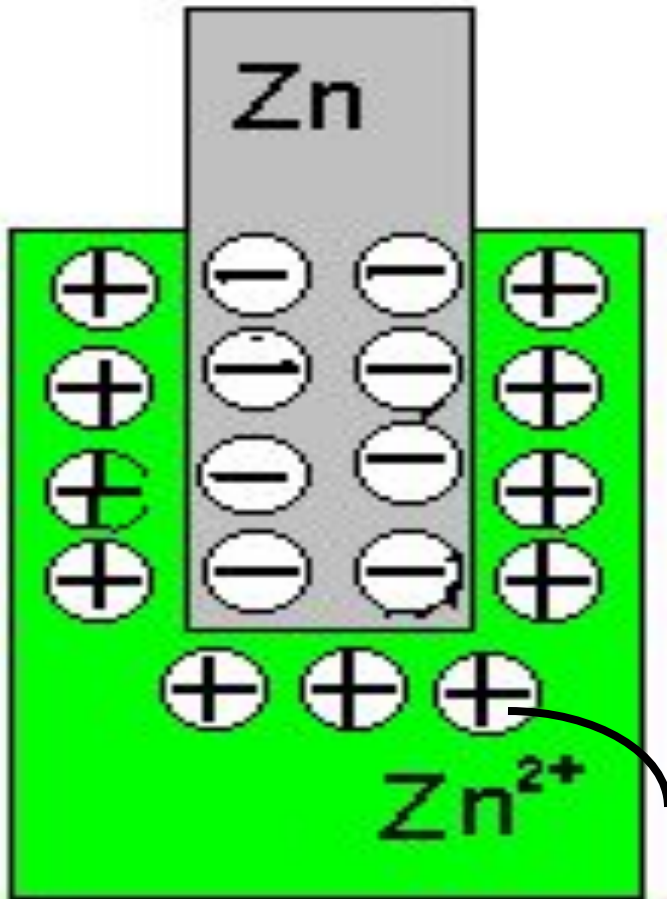
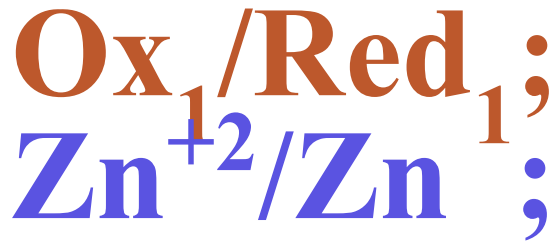
**Электрохимия изучает процессы,  
связанные с взаимным  
превращением хим. и электрич-й  
энергии**



**окисление -  $\text{Red}_1 - ne = \text{Ox}_1$**

**восст-ние -  $\text{Ox}_2 + ne = +\text{Red}_2$**

# Символическая запись:



**На границе раздела фаз возможны переходы поверхностных частиц из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением свободной энергии системы ( $\Delta G$ ) :**

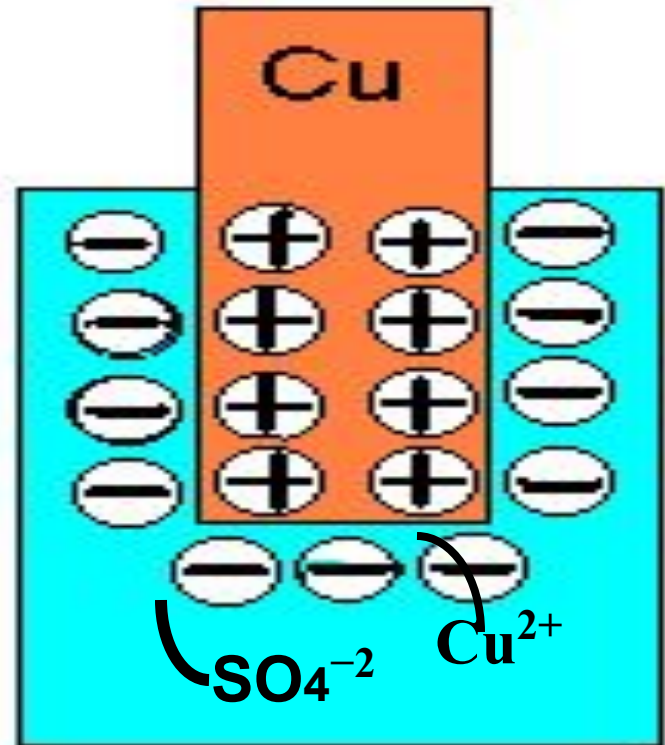
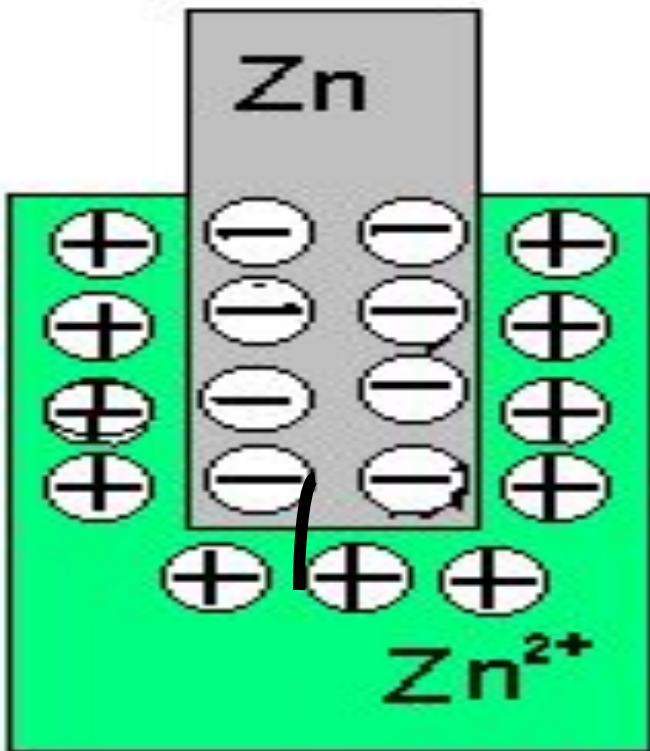


На границе раздела фаз  
образуется

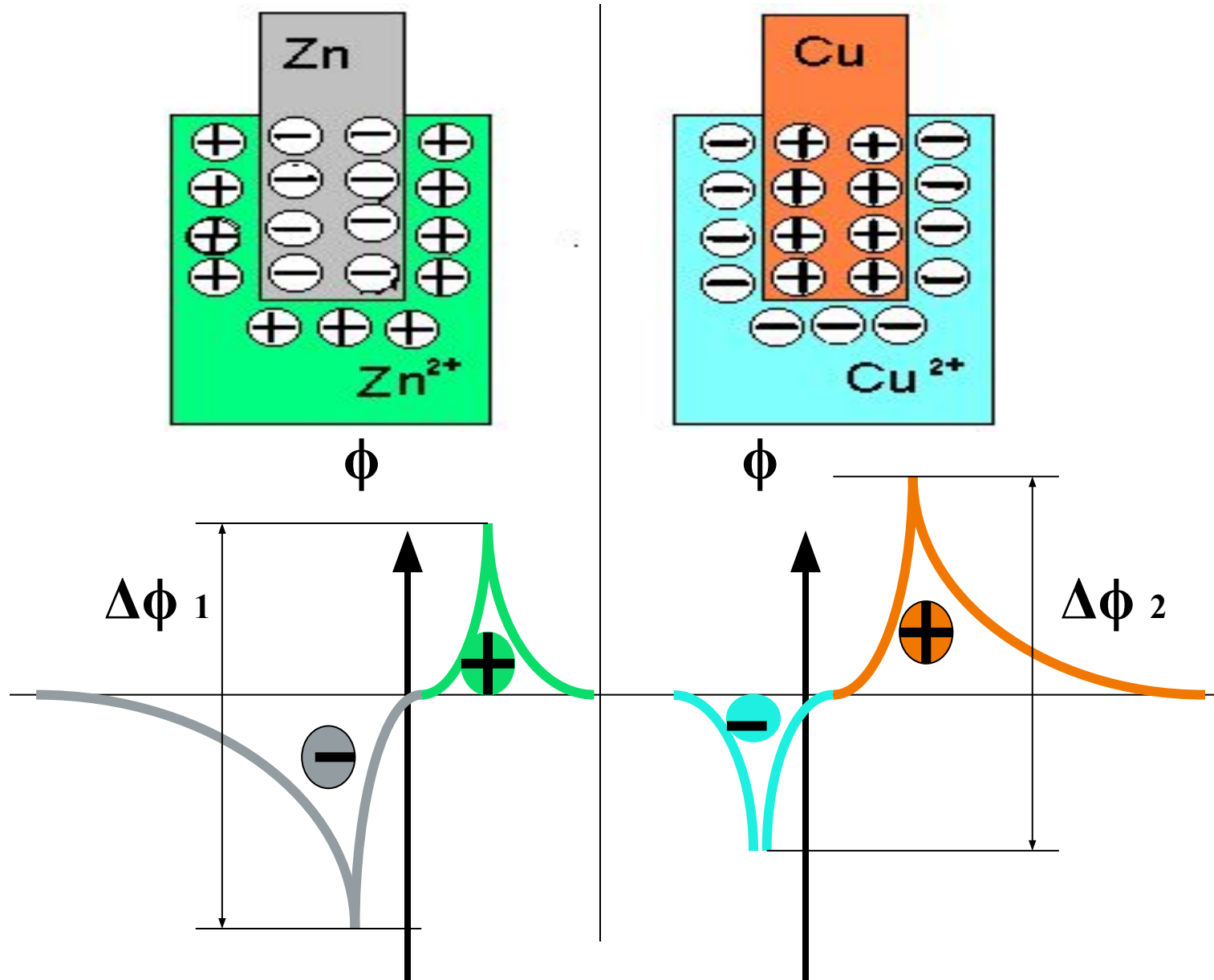
двойной электрический слой:

а) за счет выхода ионов из  
металла

б)  
п



# Разность в зарядовых границах раздела фаз обуславливает скачок потенциала



# Окисл.-восст. потенциалы

На поверхности раздела  
возникает разность  
потенциалов, величина которой  
зависит от природы материала  
электрода, температуры,  
концентрации раствора и др.  
свойств системы

Ее измеряют относительно  
электрода сравнения в  
стандартных условиях



Если замкнуть два разных по природе эл-да внешней и внутренней цепью, получим машину способную производить электрический ток -

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

СОСТОИТ ИЗ:

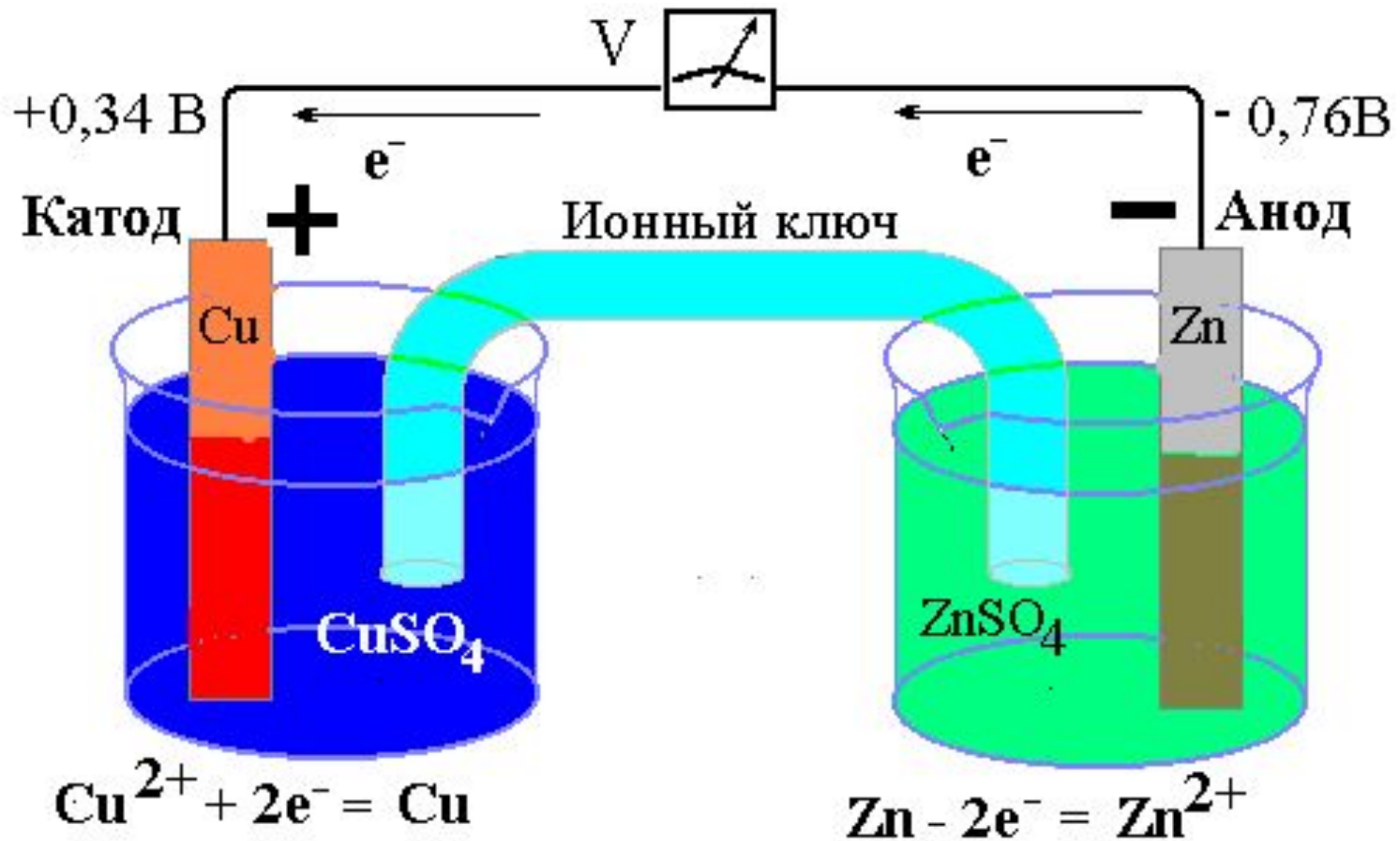
**анода** (процесс окисления)

**катода** (процесс восстановления)

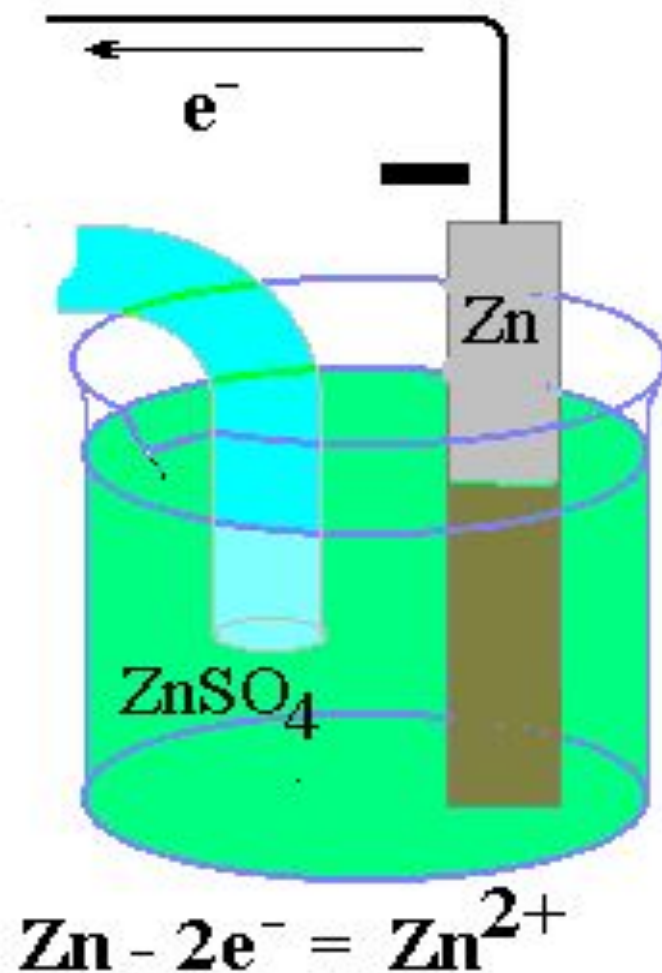
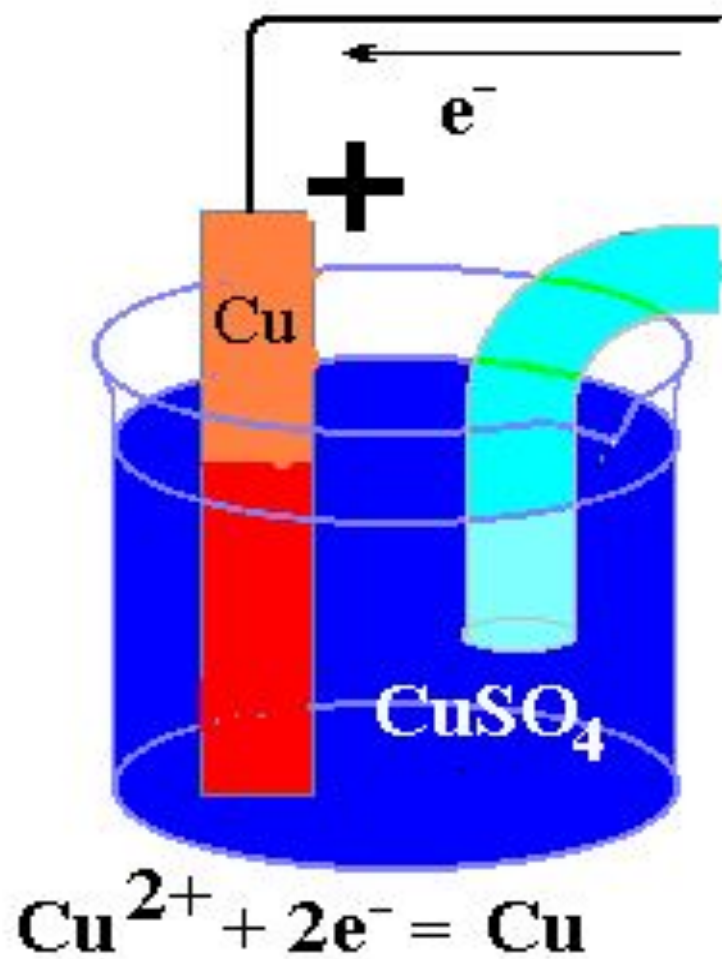
Символическая запись:

$Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$

# Гальванический элемент

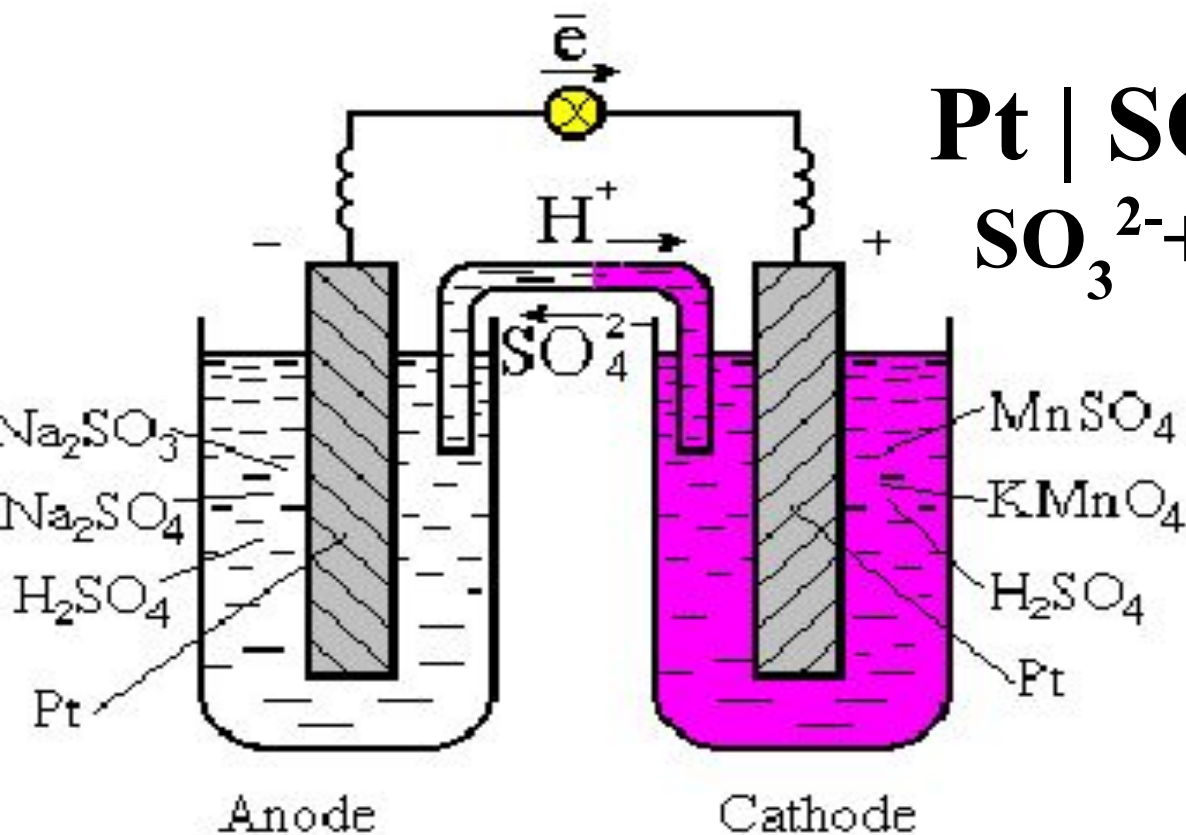
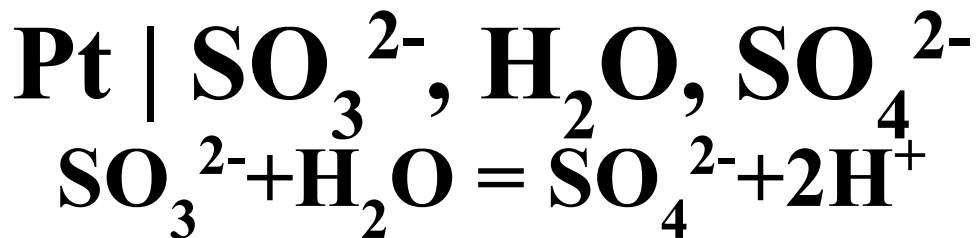


# Различают: электрод I рода - обратимый относительно катиона ( $K^+$ )

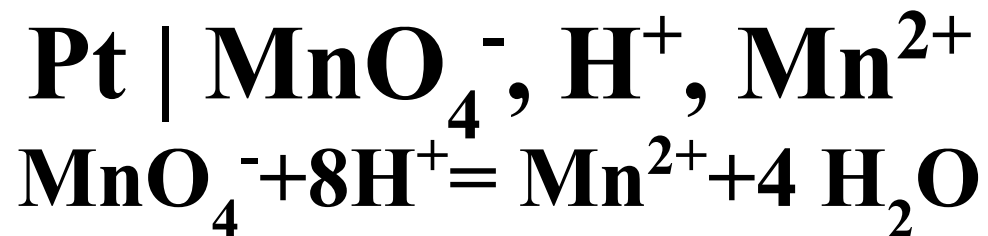


# Электрод II рода - обратимый относительно аниона ( $A^-$ )

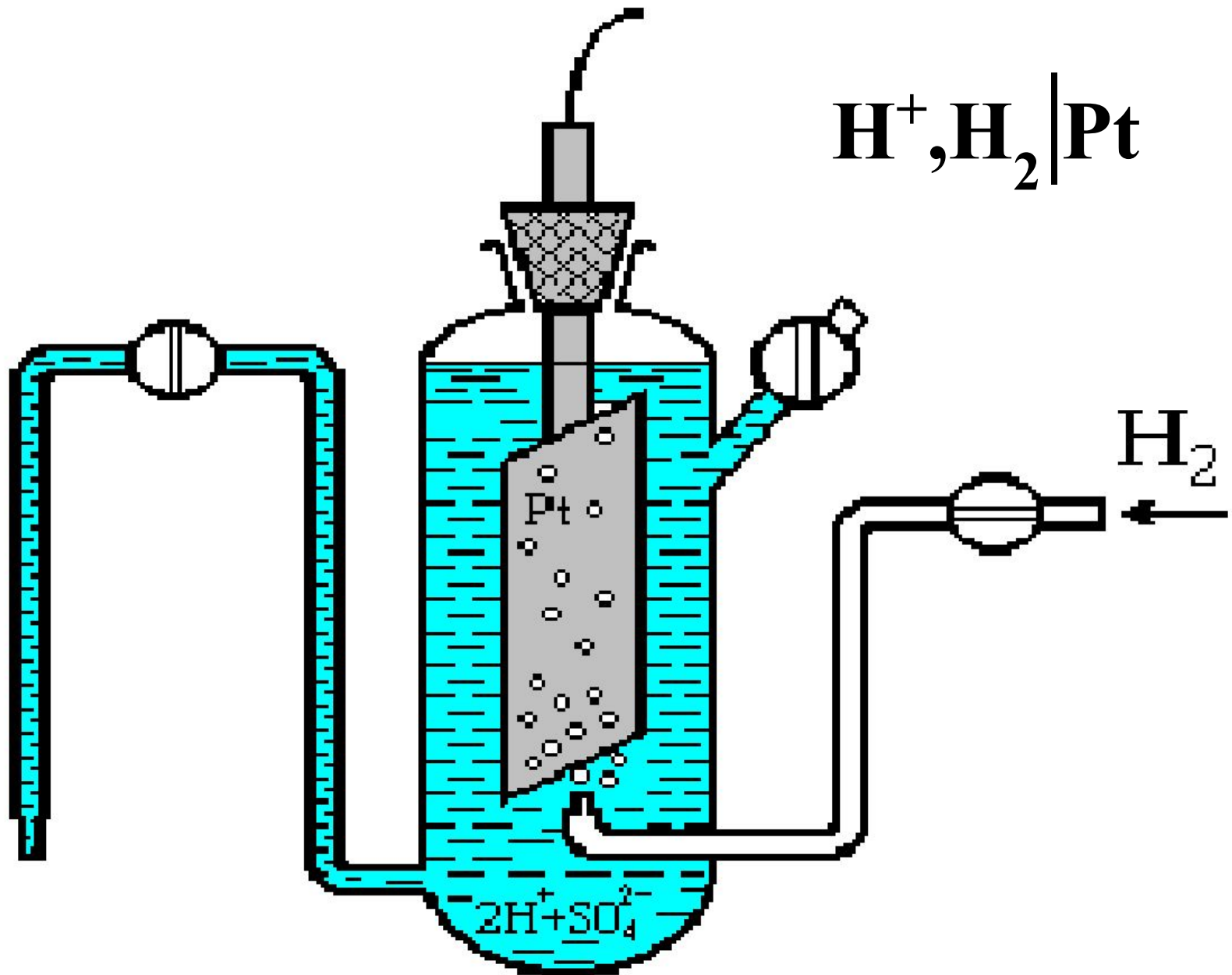
**Анод**



**Катод**



# Газовый электрод



# Стандартный электродный потенциал

Потенциалы других электродов, измеренные в стандартных условиях (  $T= 298\text{K}$ ,  $P= 1\text{ атм}$ ,  $C=1\text{M}$ ) по отношению к стандартному водородному электроду, называются стандартными потенциалами этих эл-дов или ок-вос потенциалами

Они обозначаются как  $\phi^\circ$

Расположенные в ряд по увеличению  $\phi^\circ$  они представляют собой ряд окисл.-восст. потенциалов:

<i>Элемент</i>	<i>Полуреакция</i>	$\phi^\circ, \text{В}$	
	$2\text{Br}^-$	1,09	$\text{Br}_2 + 2e =$
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{HBrO} +$
	$\text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33	
	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36	
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,3	
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$
	$+ 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56	

# Ряд напряжений металлов:

Электр. процесс  $\phi^{\circ}$ , В    Электр. процесс  $\phi^{\circ}$ , В

$K - e^{-} = K^{+} \quad - 2,92$	$Co - 2e^{-} = Co^{2+} \quad - 0,28$
$Ba - 2e^{-} = Br^{2+} \quad - 2,91$	$Ni - 2e^{-} = Ni^{2+} \quad - 0,25$
$Ca - 2e^{-} = Ca^{2+} \quad - 2,87$	$Sn - 2e^{-} = Sn^{2+} \quad - 0,14$
$Na - e^{-} = Na^{+} \quad - 2,81$	$Pb - 2e^{-} = Pb^{2+} \quad - 0,13$
$Mg - 2e^{-} = Mg^{2+} \quad - 2,36$	$H_2 - 2e^{-} = 2H^{+} \quad 0,00$
$Be - 2e^{-} = Be^{2+} \quad - 1,85$	$Bi - 3e^{-} = Bi^{3+} \quad 0,22$
$Al - 3e^{-} = Al^{3+} \quad - 1,66$	$Cu - 2e^{-} = Cu^{2+} \quad 0,34$
$Mn - 2e^{-} = Mn^{2+} \quad - 1,18$	$Ag - e^{-} = Ag^{+} \quad 0,80$
$Zn - 2e^{-} = Zn^{2+} \quad - 0,76$	$Hg - 2e^{-} = Hg^{2+} \quad 0,85$
$Fe - 2e^{-} = Fe^{2+} \quad - 0,44$	$Pt - 2e^{-} = Pt^{2+} \quad 1,19$
$Cd - 2e^{-} = Cd^{2+} \quad - 0,40$	$Au - 3e^{-} = Au^{3+} \quad 1,50$



## **металлов:**

**Вос-ная способность Me ум-ся, а ок-ная способность катионов увели-ся**

**Каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала**

**Металлы, имеющие отрицательные потенциалы, могут вытеснить водород из растворов**

# Особенность ряда напряжений - активность металлов по $\phi^\circ$ и по I не согласуются

Li Ca Na Na Li Ca

$\phi^\circ(\text{В})$  - 3,05 - 2,87 - 2,71  $I_1(\text{В})$  5,14 5,39 6,11

I характеризует образование свободных катионов из свободных атомов:  
 $\text{Me} + I = \text{Me}^+ + e$

$\phi^\circ$  характеризует образования гидратированных катионов из атомов кр. решётки металла

Во втором случае процесс сопровождается затратой энергии на разрушение кр. решётки и образование  $Me^+$  и выделением энергии при гидратации катионов

Чем меньше энергия кр. решётки и больше энтальпия гидратации, тем легче образуются гидратированные катионы и тем отрицательнее величина электродного

# Уравнение Нернста

Ток в гальваническом элементе совершает полезную работу:

$$A' = F \Delta \phi$$

$F$  – кол-во электричества, протекающего при растворении 1 моль экв. в-ва ( $F = 96487$  кл/моль)

$\Delta \phi$  - напряжение (разность  $\phi$  эл-дов)

Для многозарядных ионов:

$$A' = z F \Delta \phi$$

$$A' = -\Delta G = RT \ln K^\circ + RT \ln K_p$$

$$A' = -\Delta G = zF\Delta\phi$$

для любых условий:

$$zF\Delta\phi = RT \ln K^\circ + RT \ln \left[ \frac{\text{Red}^1 \text{Ox}^2}{\text{Ox}^1 \text{Red}^2} \right]$$

$$\Delta\phi = \frac{RT \ln K^\circ + RT \ln \left( \frac{\text{Red}^1 \text{Ox}^2}{\text{Ox}^1 \text{Red}^2} \right)}{zF}$$

$\Delta\phi$  электродов гальв. элемента  
(ГЭ) ЭДС = E, ее можно представить  
как

разность  $\phi_K - \phi_A$

$$E = (\phi_K^\circ - \phi_A^\circ) + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{Ox^2}{Red^2} - \ln \frac{Ox^1}{Red^1} \right]$$

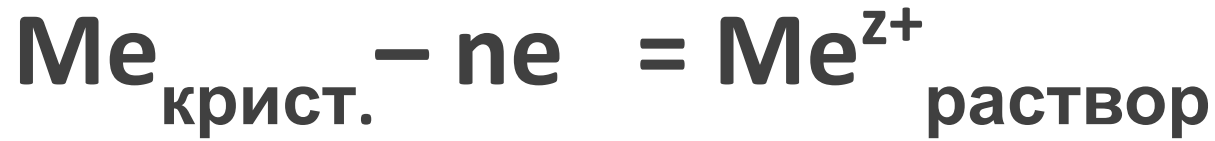
Тогда потенциал любого электрода  
будет иметь вид:

$$\phi = \phi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Ox}{Red}$$

где, Ox и Red конц-я  
окисленной и восстановленной  
формы,

Z-это наименьшее общее кратное

$K^+$



Константа равновесия гетерогенной полуреакции равна:

$K = [Me^{z+}]$ , тогда:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[Me^{z+}]$$

$F = 96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  
 $T = 298\text{K}$

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg[Me^{z+}]$$

Уравнение Нернста применимо к любой полуреакции, требуется лишь заменить  $[Me^{z+}]$  под логарифмом выражением константы равновесия  $K$ . Тогда, уравнение принимает общую форму:

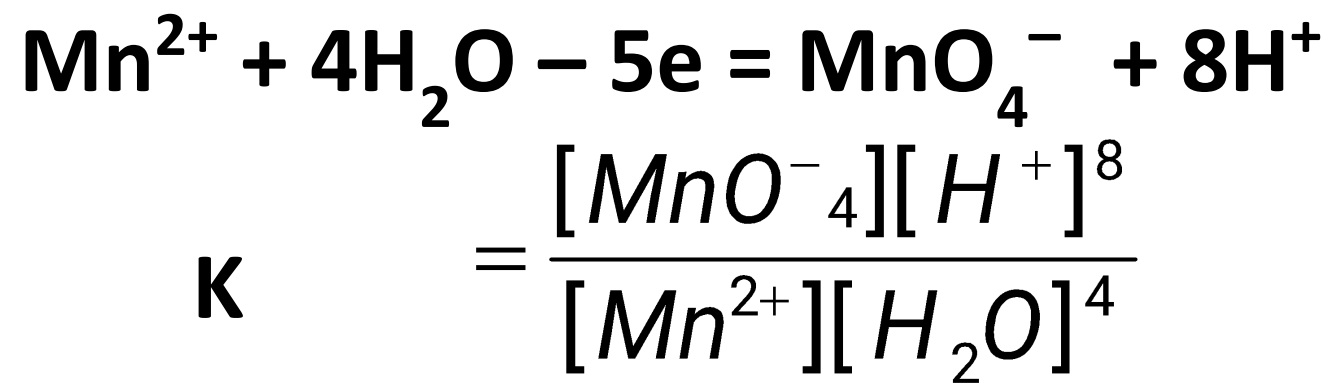
$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln K,$$

или

Константа равновесия берется для полуреакции, записанной в направлении окисления

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg K.$$





из этой формулы следует исключить воду, т.к. концентрация воды в растворах небольшой концентрации примерно такая же, как в чистой воде (55,5М), т.е. константа. При измерении  $\phi^0$  эта величина уже учтена.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

# Направление ОВР

ОВР может быть проведена либо электрохимически, либо в пробирке

Полуреакции будут идентичны

Поэтому направление ОВР можно определить по

$$\text{ЭДС} = \phi_{\text{к}} - \phi_{\text{А}} = \phi_{\text{Ox}} - \phi_{\text{Red}} > 0$$

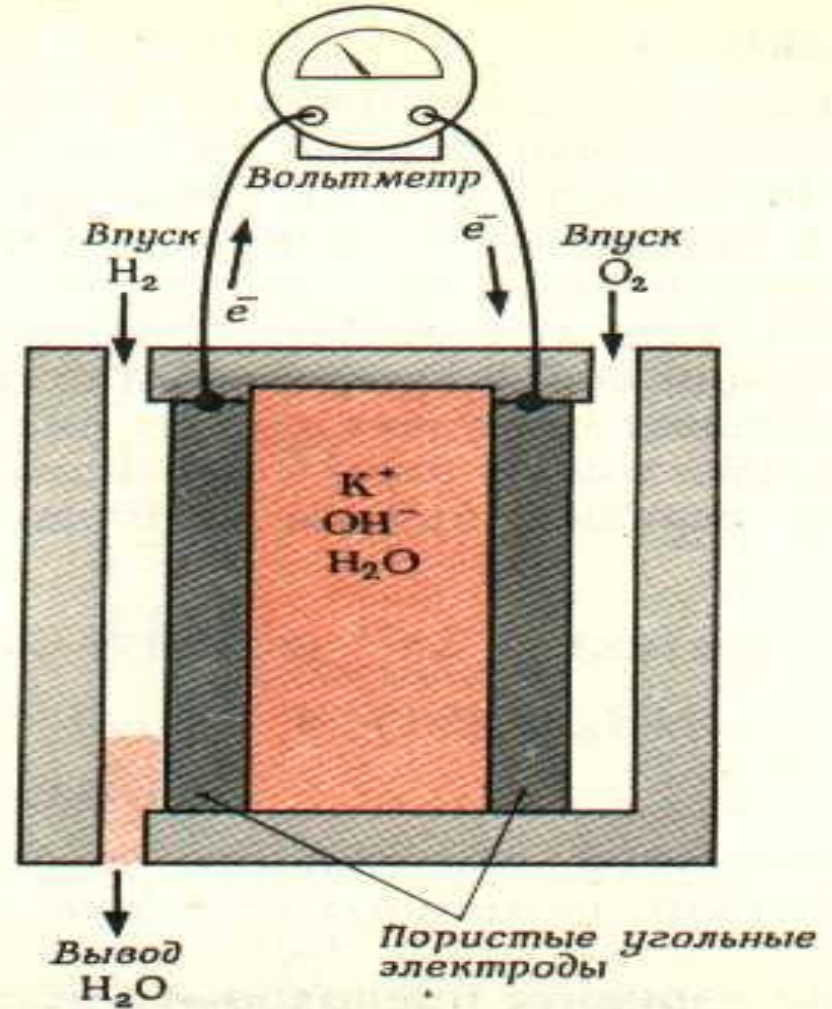
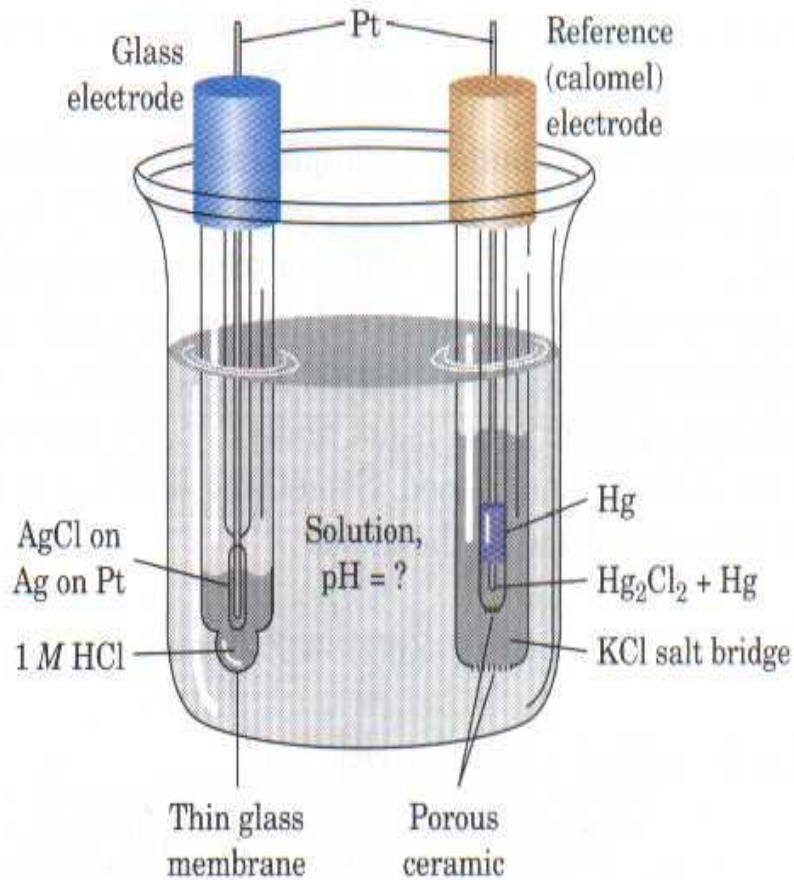
– прямое протекание процесса;

$\phi_{\text{Ox}} - \phi_{\text{Red}} < 0$  - обратное направление

# Практическое приложение ГЭ

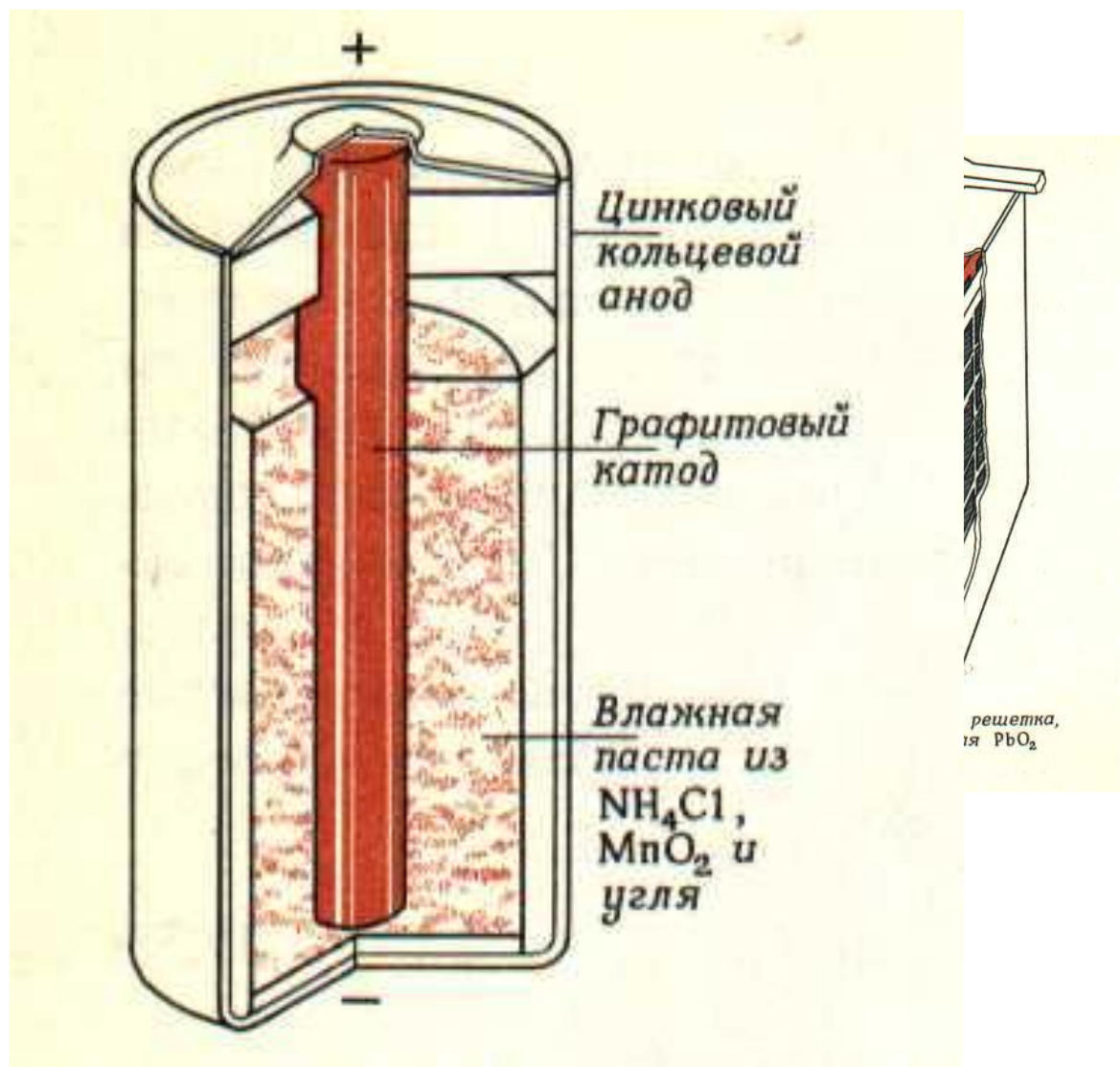
## pH - метр

## ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ



# Практическое приложение ГЭ

## батарея аккумулятор



# Электролиз

**это окисл.-восстановит.-ный процесс, вызываемый электрическим током при прохождении его через раствор электролита или расплав**

**В отличие от реакций в ГЭ, электролиз не является самопроизвольным процессом**

**Движущей силой электролиза является прикладываемое к электродам напряжение, которое заставляет катионы и анионы двигаться к катоду и к аноду**

# Электродные процессы - разрядка ионов

$\Delta G$  электролиза  $> 0$  необходим внешний источник электрической энергии

На катоде создается отрицательный потенциал  $\phi_k < \phi_{рав}$ , на аноде – положительный  $\phi_a > \phi_{рав}$ , чтобы вызвать разрядку отрицательных **анионов** на положительном **аноде**, а положительных **катионов** – на отрицательном **катоде**

Молекулы воды притягиваются как к катоду, так и к аноду

Разрядка катионов происходит одновременно с разрядкой анионов; следовательно, налагаемое извне напряжение делится на две части, идущие на анодное окисление и на катодное восстановление ионов или, иногда, молекул.

Наименьшее напряжение, при котором протекает электролиз ( $U_{эл}$ ), равно разности окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций:  $U_{эл} =$

$$U_{разр} = \phi_{Ox} - \phi_{Red}$$

**Если имеется только один вид катионов и один вид анионов, то катионы будут восстанавливаться, получая электроны на катоде, в то время как анионы будут окисляться, отдавая электроны на аноде. Это происходит в расплаве электролита. Обычно, в результате электролиза из катионов и анионов образуются нейтральные атомы или молекулы, не имеющие заряда**



# Последовательность разрядки ионов

Если в растворе имеется более двух видов катионов и анионов то :

**первыми на катоде будут восстанавливаться катионы с самым большим потенциалом -  $\phi$**

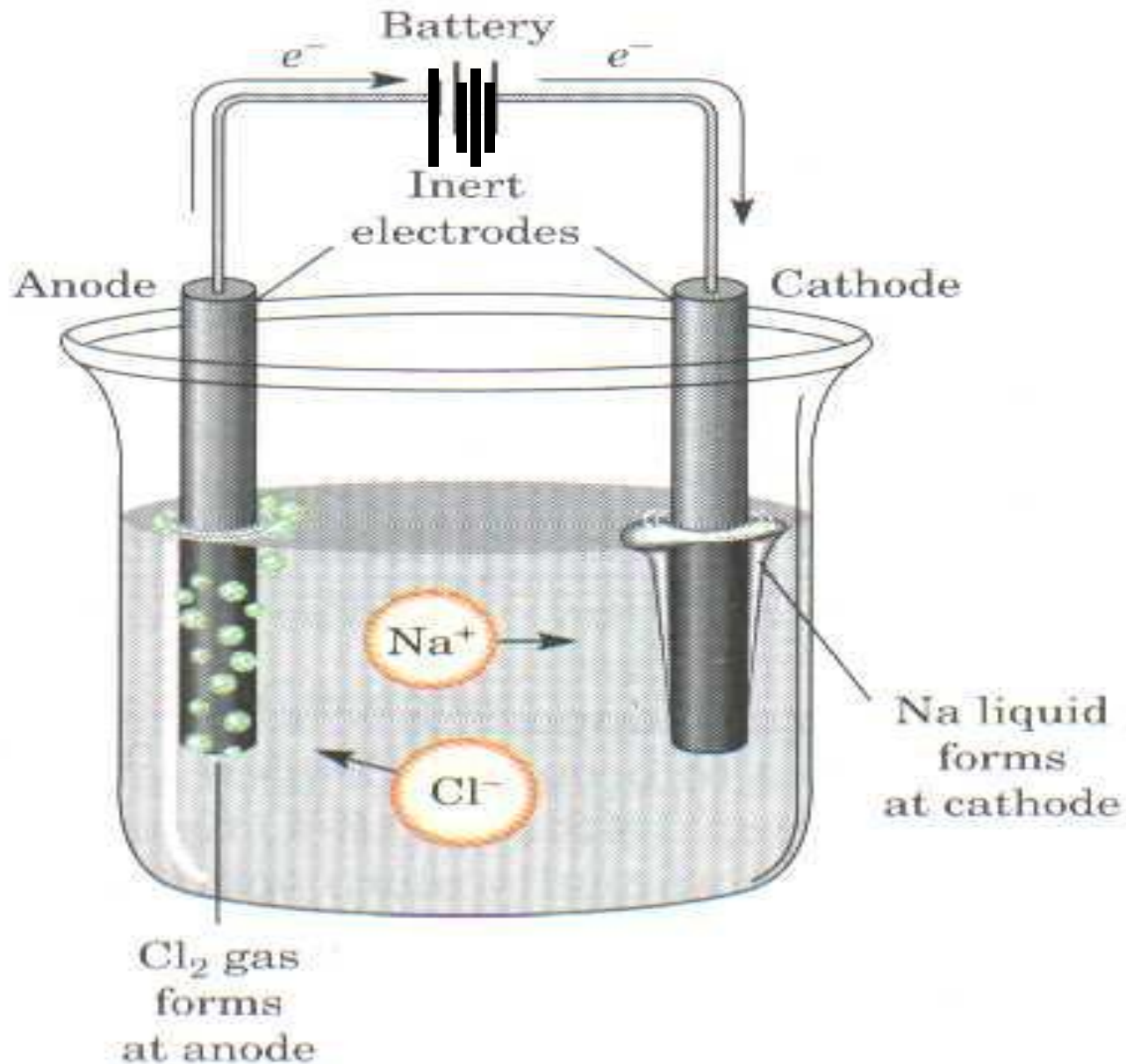
**первыми на аноде будут окисляться анионы с самым маленьким потенциалом -  $\phi$**

Общие правила таковы:

**на аноде происходят полуреакции в порядке возрастания их потенциалов**

**на катоде полуреакции следуют в порядке уменьшения их потенциалов**

# Электролиз расплава соли



# Электролиз раствора соли

Вода, как составная часть раствора электролита принимает участие в электродных процессах

Полуреакция окисления воды



по значению потенциала стоит впереди ионов  $\text{F}^-$  ( $\phi^0 = + 2,87 \text{ В}$ ) и кислородсодержащих анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др. Следовательно, эти анионы никогда не могут быть окислены в их водном растворе

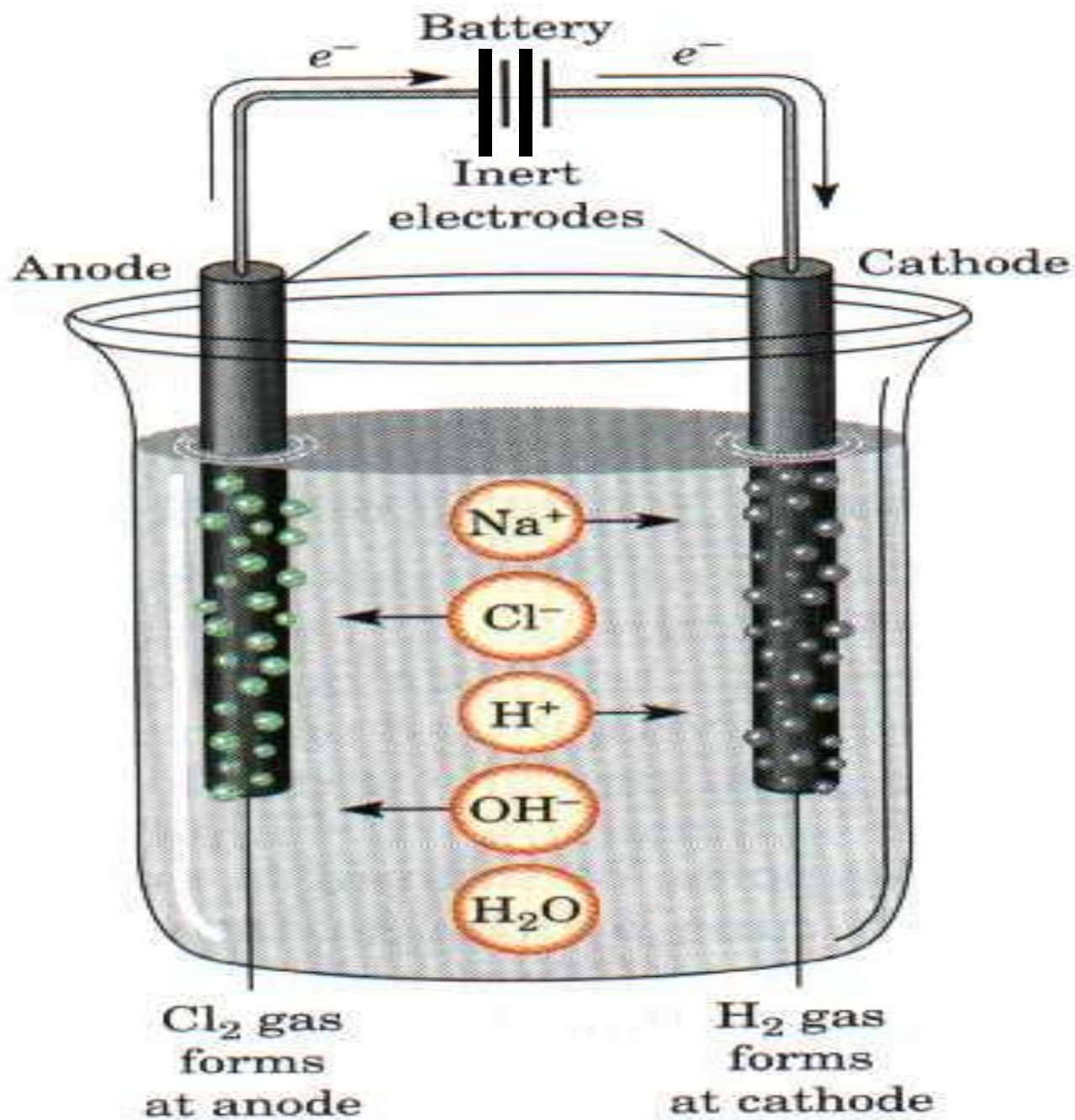
# Электролиз раствора соли

Полуреакция восстановления воды в щелочной среде имеет потенциал:



В разбавленных растворах, её потенциал равен  $\phi = -0,41 \text{ В}$ . По потенциалу вода стоит правее ионов щелочных и щелочно-земельных металлов, Al, Ti

Следовательно, эти металлы не могут быть получены

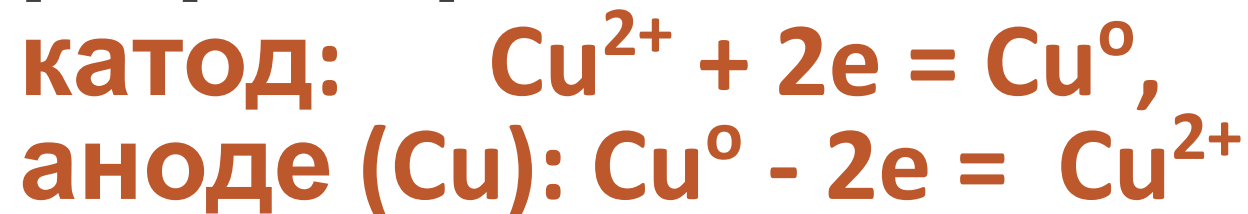


# анодом

Это происходит, если анод изготовлен из металла способного окисляться раньше, чем частицы, находящиеся в растворе

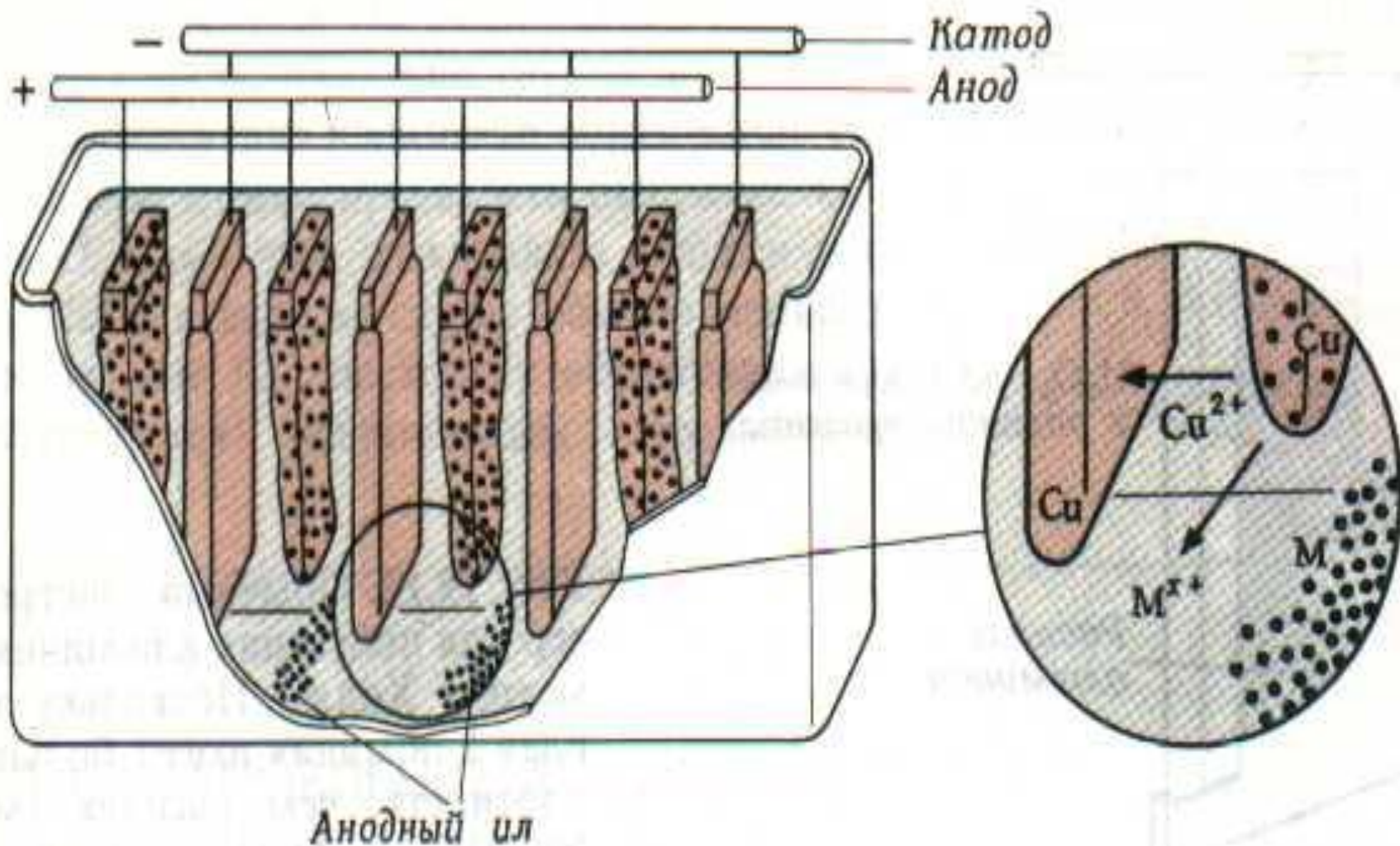
Содержащиеся в растворе катионы того же металла могут восстанавливаться на катоде

Происходит перенос металла через раствор. Примером подобного процесса в промышленности является рафинирование меди

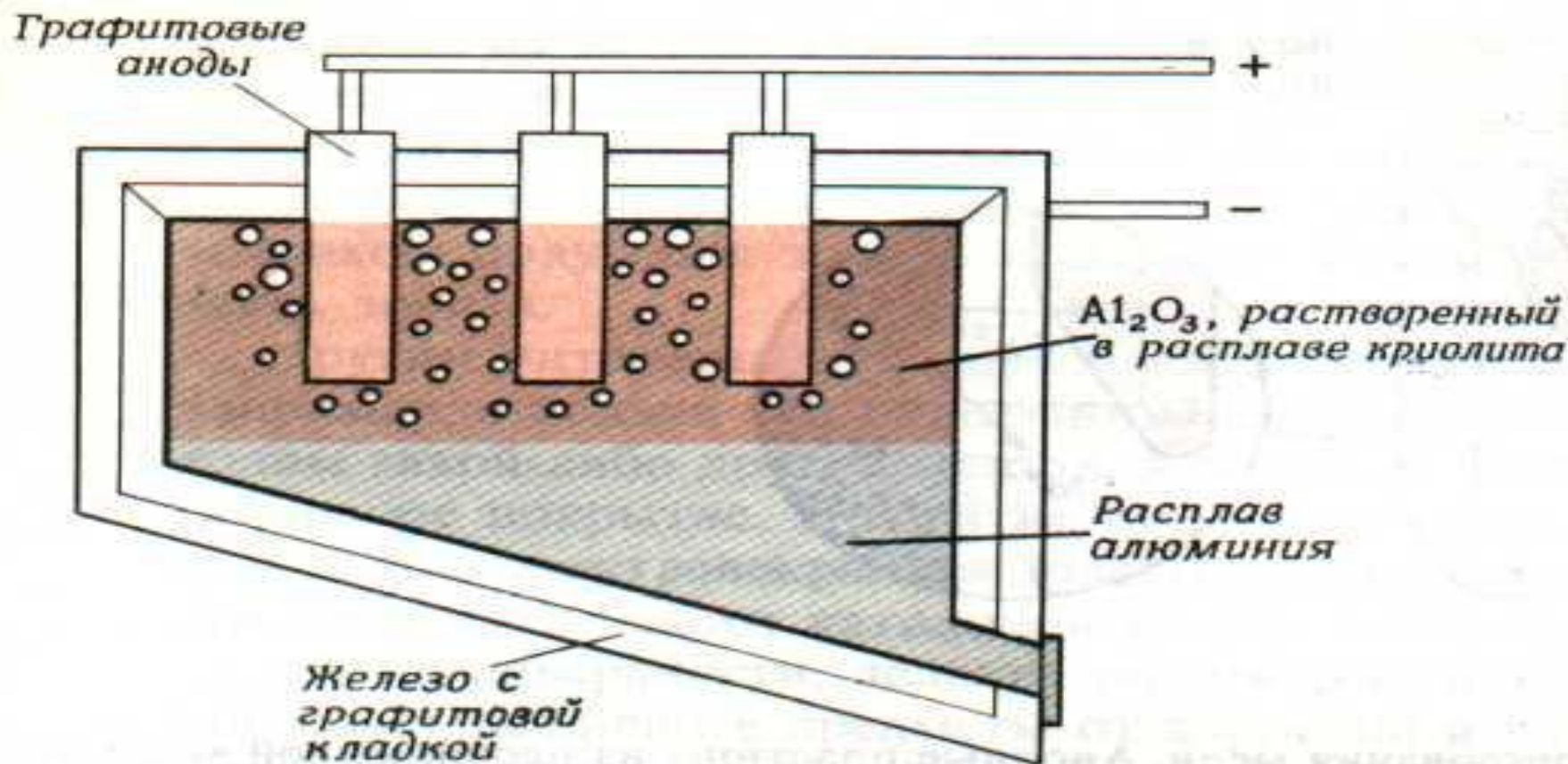




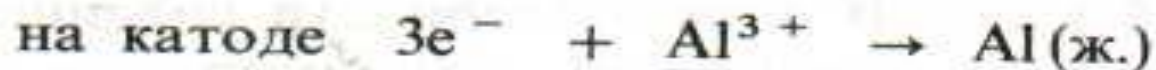
# Рафинирование металла промышленное оформление



# Промышленное оформление эл-лиза

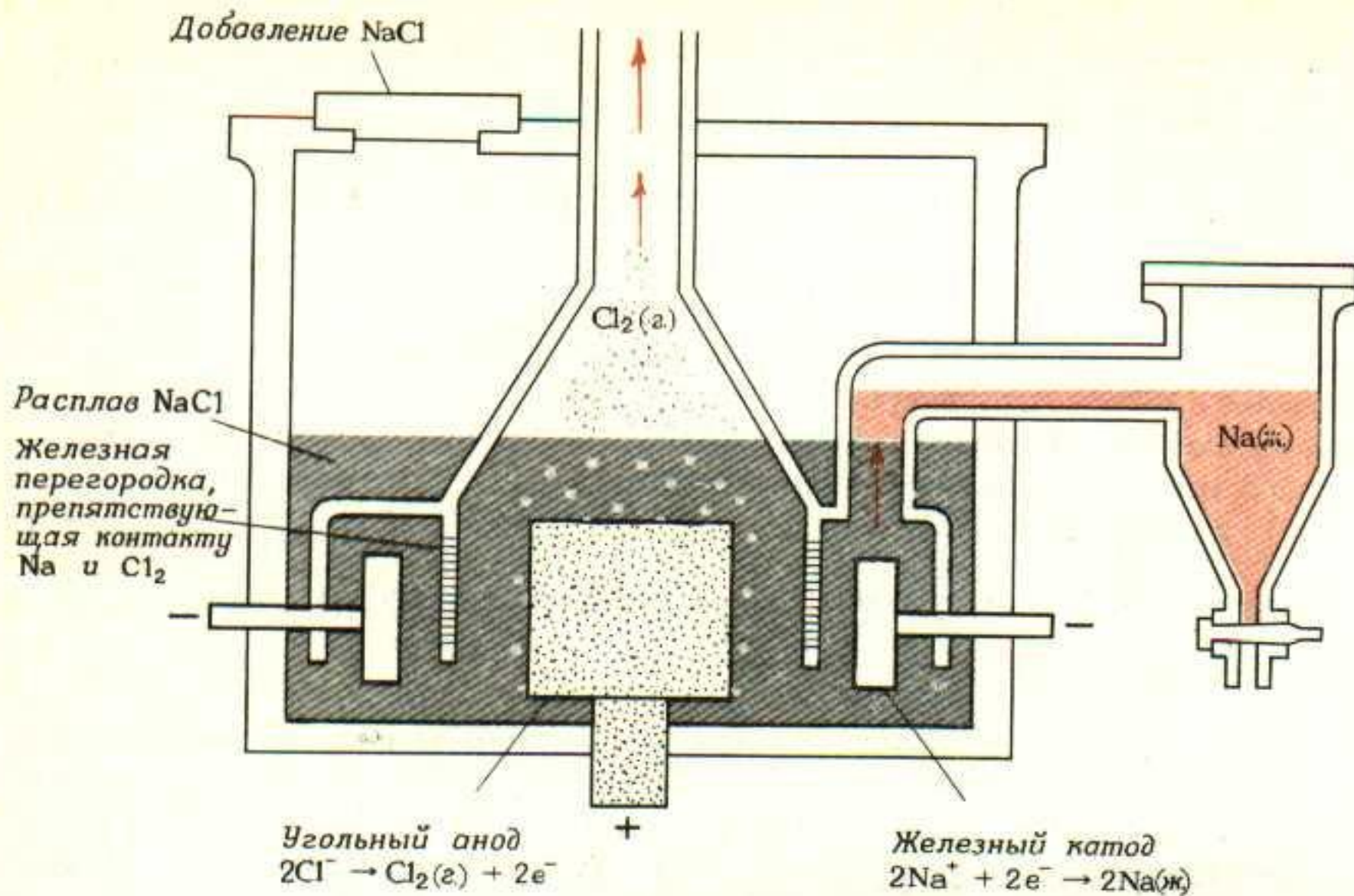


дах происходят реакции:

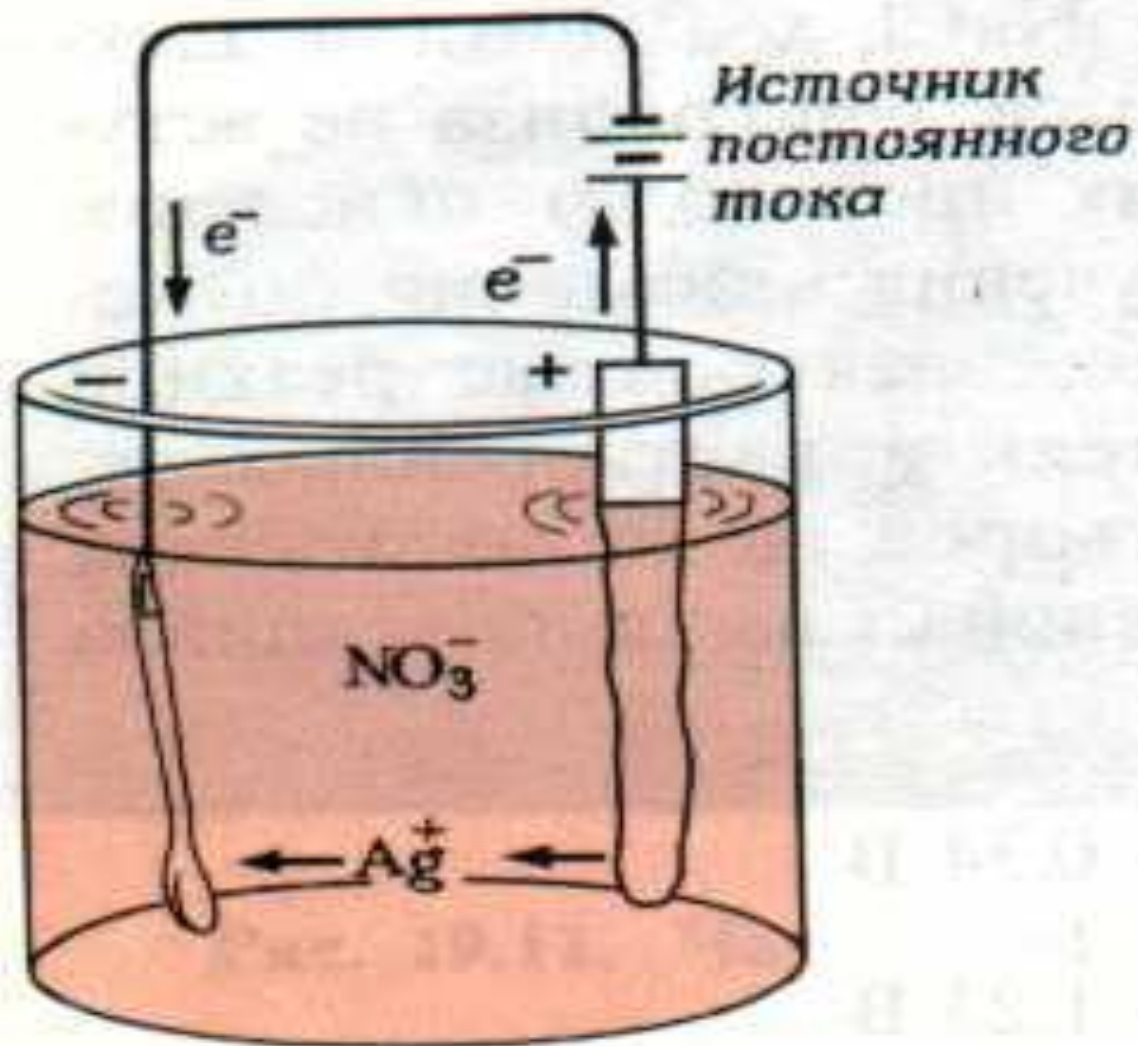




# Промышленное оформление эл-лиза



# Промышленное оформление эл-лиза



# Закон Фарадея (1832 г)

М. Фарадей установил, что:

• масса превращенного на электроде вещества, пропорциональна затраченному количеству электричества

• при пропускании одинакового количества электричества через разные электролиты образуется равное количество эквивалентов вещества

$$m = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

где,  $M_{\text{Э}}$  - хим. эквивалент  
 $I$  - сила тока [А]  
 $t$  - время [сек]

$F = 96487$  Кл - постоянная Фарадея

# Перенапряжение

Часто на электродах происходит ряд сопутствующих кинетических явлений, которые меняют порядок разрядки ионов и молекул воды

Так выделение  $H_2$  на поверхности многих  $Me$  происходит с затруднениями, его получение требует приложения к катоду потенциала выше расчетного

Поэтому, они восстанавливаются на катоде раньше него ( $Cr, Zn, Fe, Co, Ni$  и др.).

# Перенапряжение

На аноде, выделение  $O_2$  происходит с затруднениями и требует избыточного потенциала, по сравнению с табличным

Поэтому,  $Cl_2$ , имеющий потенциал выше, чем  $O_2$ , окисляется на аноде раньше

Дополнительное, избыточное напряжение нужное для проведения электролиза с достаточной скоростью, называется **перенапряжением электролиза**

**Перенапряжение** состоит из двух частей – анодного **перенапряжения** и катодного **перенапряжения**

**Явление поляризации -**  
это возникновение обратной ЭДС в  
процессе электролиза

причина кроется в поляризации  
электрода - сдвиг его потенциала  
от исходного равновесного  
значения

Изменение  $\Phi_{\text{рав}}$  вызванное измен-  
ем:

концентрации электролита  
называют **конц-ной поляризацией**  
природы электрода - **химической**  
**поляризацией**

# Коррозия металлов

**это разрушение металлов под воздействием окружающей среды**

**Наиболее сильными коррозионными свойствами обладают такие среды, как морская вода, технологические растворы химических веществ (кислот, солей и др.), грунтовые воды, сточные воды, а также влажный воздух.**

# Классификация процессов коррозии

по механизму:

## 1) химическая

- а) в неэлектролитах,
- б) газовая

## 2) электрохимическая

- а) атмосферная,
- б) почвенная,
- в) блуждающими токами



# Химическая коррозия-

окисление металла без переноса электрического заряда

Это происходит в агрессивных газовых средах при высоких  $T$

В агрессивных органических неэлектролитах

Примеры:- разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания,

- разрушение режущих инструментов, лопаток газовых турбин, сопел, выхлопных

# Электро-химическая

коррозия-

разрушение Me в среде  
электролита с

переносом заряда:  $Me - ne = Me^{n+}$

Сущность процесса: -

- **анодное растворение Me**

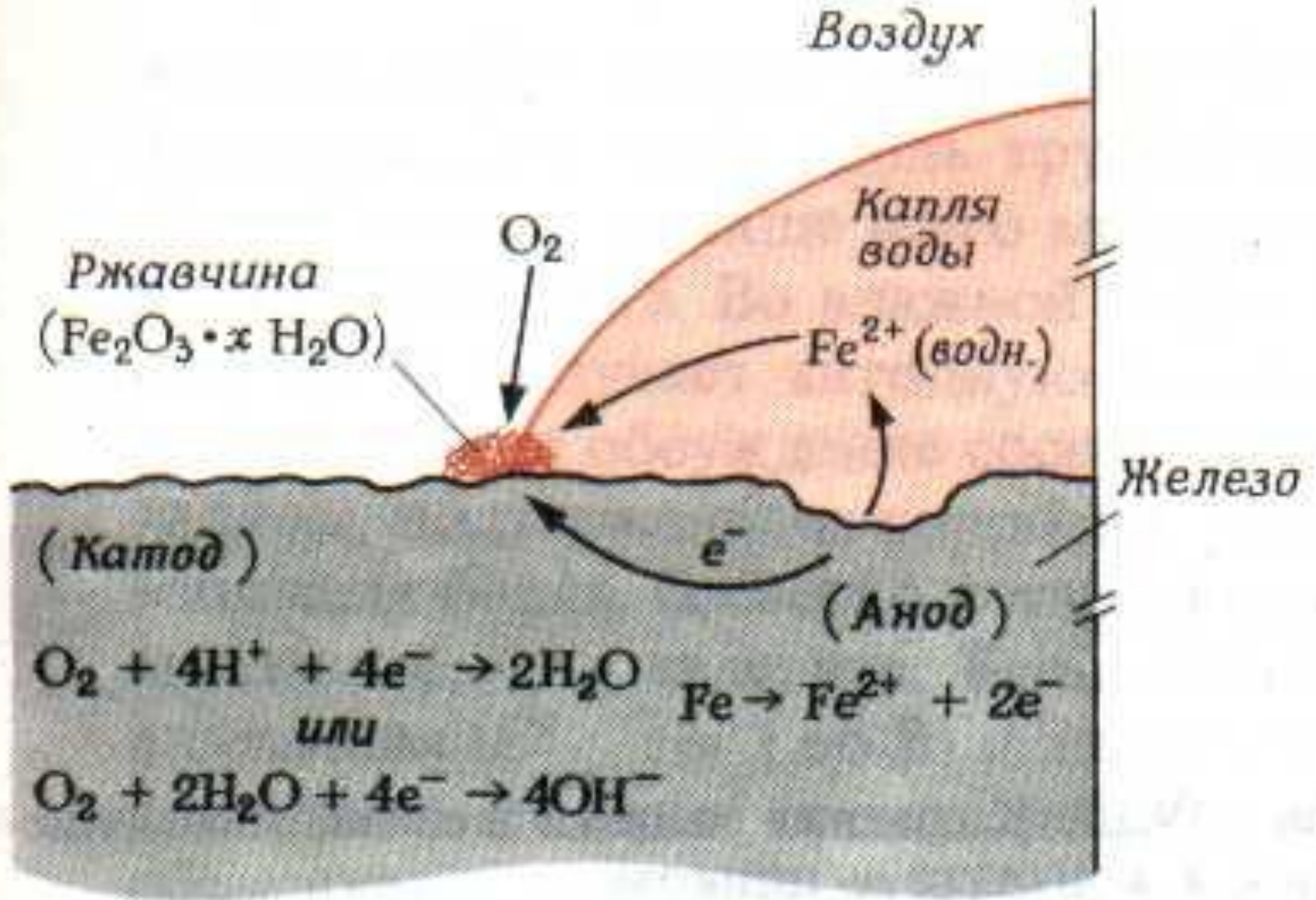
Опасные участки: - **места контакта металлов с разным  $\phi^{\circ}$**

- **участки с разной термической и механической обработкой**

- **участки с пятнами оксидов и др. минеральных красителей**

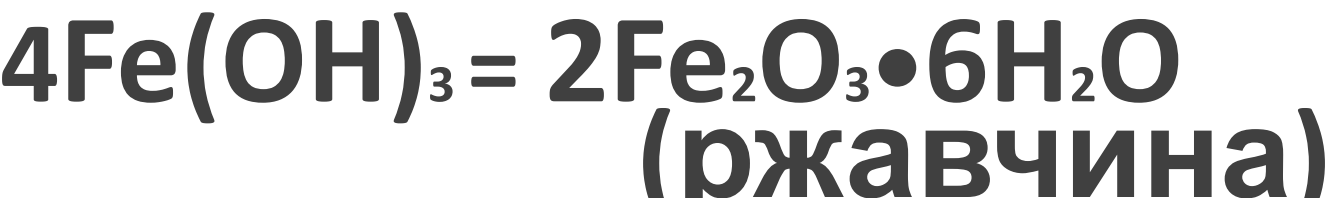
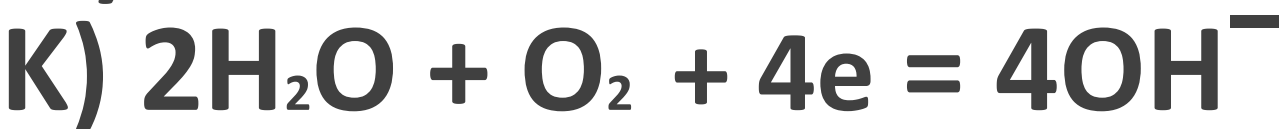
- **неоднородность металлических сплавов**

# Атмосферная коррозия



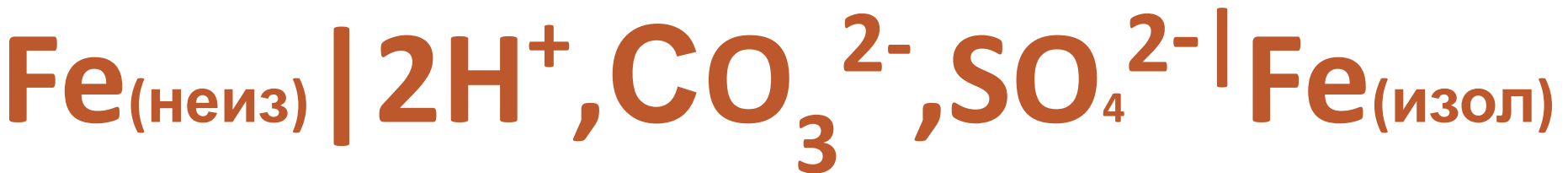
# Атмосферная коррозия

Схема микрогальванич-го  
элемента:

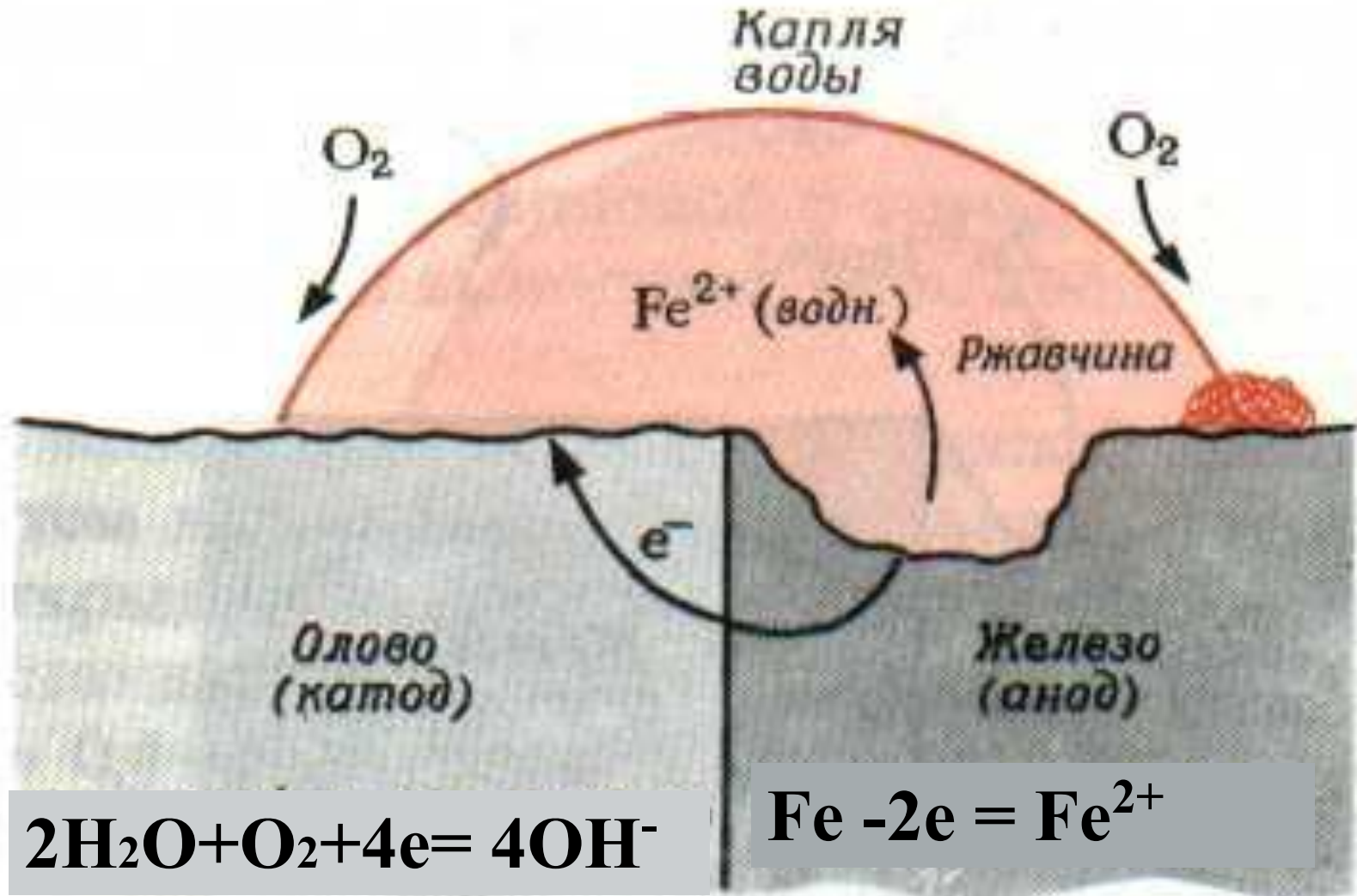


# Почвенна коррозия Fe в кислой среде

Схема микрогальванич-го  
элемента:



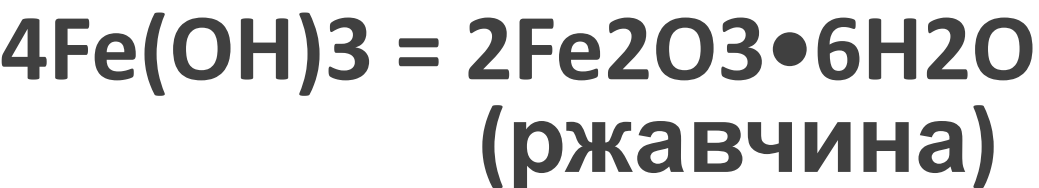
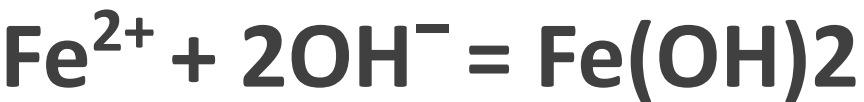
# Атмосферная коррозия Fe в контакте с другим металлом



# Атмосферная коррозия Fe в контакте с другим металлом

Схема микрогальванич-го элемента:

A (-)Fe | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> | Sn(+) K



**Защита от коррозии -**  
это комплекс мероприятий по  
увеличению работоспособности,  
надежности конструкций и  
машин

Одни из них закладываются при  
конструировании изделий

Другие создаются при эксплуатации



# Способы защиты от коррозии

Создание рациональных конструкций

Воздействие на среду

Применение ингибиторов

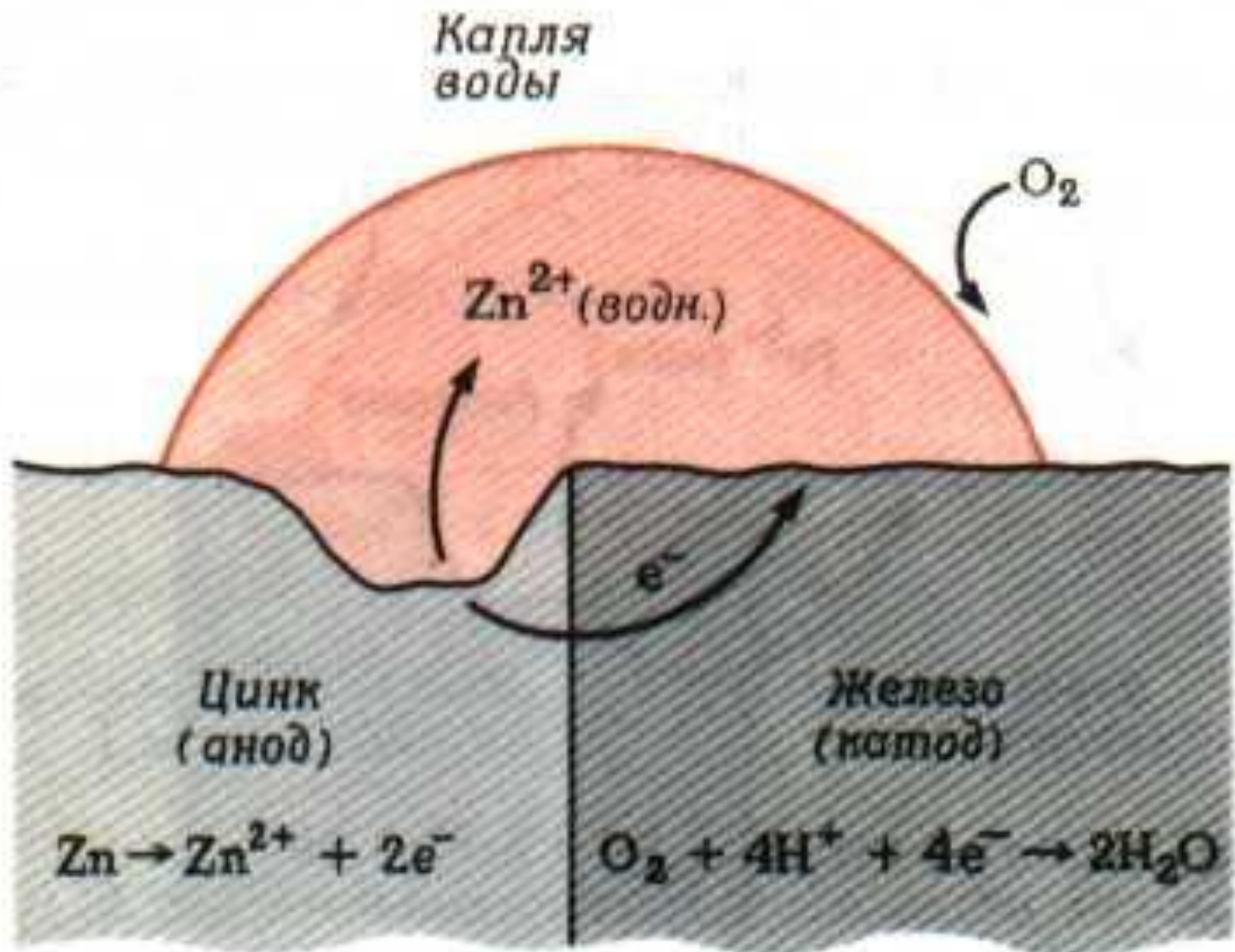
Защитные покрытия:

смазки; лаки; краски; полимеры;  
оксидирование; фосфатирование;  
металлические покрытия

Защита внешним потенциалом:

протекторная; источником тока

# Анодное покрытие



# коррозии

