

Лекция

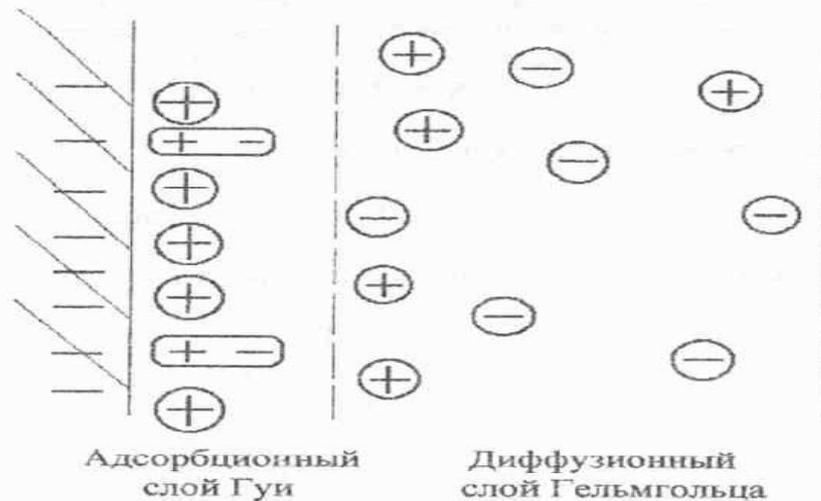
**ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Любой металл обладает растворимостью в электролите, хоть даже и в ничтожной степени. Если металлическую пластинку погрузить, например, в воду, то ионы металла в результате действия на них полярных молекул воды могут отрываться с поверхности и переходить в прилегающий к ней слой воды, так что нейтральный до того атом превращается в положительно заряженный ион:



В этом процессе высвобождаются электроны, в итоге, прилегающий к поверхности воды слой металла заряжается этими электронами отрицательно. Слой воды, содержащий положительные ионы металла, создает вблизи поверхности пластины разность потенциалов по отношению к отрицательному слою внутри пластины. Под действием этой разности потенциалов ионы металла концентрируются вблизи поверхности пластины, образуя так называемый адсорбционный слой. По мере удаления от поверхности наблюдается менее заметное изменение концентрации положительных ионов и, соответственно, изменение потенциала – так формируется диффузионный слой. Создавшаяся структура представляет собой двойной электрический слой

Двойной электрический слой



Взаимодействие металла с водой или раствором, содержащим ионы этого же металла, приводит к образованию у поверхности двойного электрического слоя и появлению разности потенциалов между металлом и раствором. Эта разность потенциалов включает в себя падение потенциала в слое адсорбированных на поверхности ионов (φ_a) и падение потенциала в растворе, в диффузионном слое (φ_d):

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_d \quad (2)$$

Толщина двойного слоя в водных растворах не превышает 2 мкм.

Потенциал электрода

$$\varphi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln (C/C_0) . \quad (6)$$

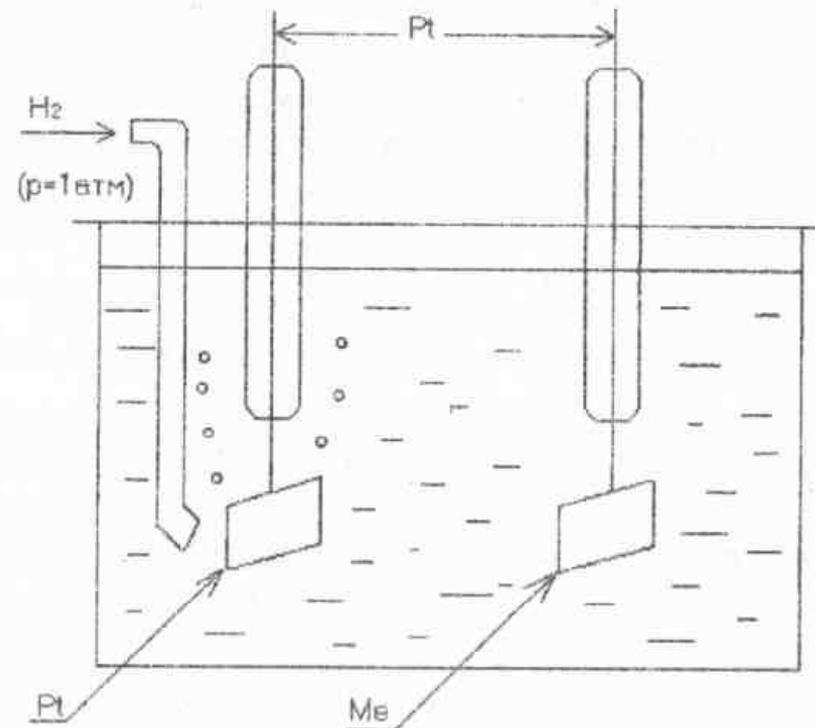
Концентрацию C_0 определить экспериментально невозможно, поэтому потенциал изолированного электрода, погруженного в раствор электролита, рассчитать не представляется возможным. Однако можно определить разность потенциалов ($\text{ЭДС} = \Delta E = \varphi_2 - \varphi_1$) между одинаковыми электродами, погруженными в раствор собственного иона, но с различной концентрацией – это так называемый концентрационный элемент:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} [\ln(C_2/C_0) - \ln(C_1/C_0)] = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(C_2/C_1), \quad (7)$$

или для стандартных условий (298 К) и после замены натурального логарифма на десятичный:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = (0,059/n) \cdot \lg(C_2/C_1) . \quad (8)$$

Схема стандартного водородного электрода



Уравнение Нернста

$$\Delta E = E - E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(C_{\text{Me}^{n+}}),$$

или:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(C_{\text{Me}^{n+}}),$$

где $C_{\text{Me}^{n+}}$ – молярная концентрация ионов.

Это выражение называется уравнением Нернста.

Гальванический элемент

- **Гальванический элемент** – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую.

Элемент Якоби-Даниэля

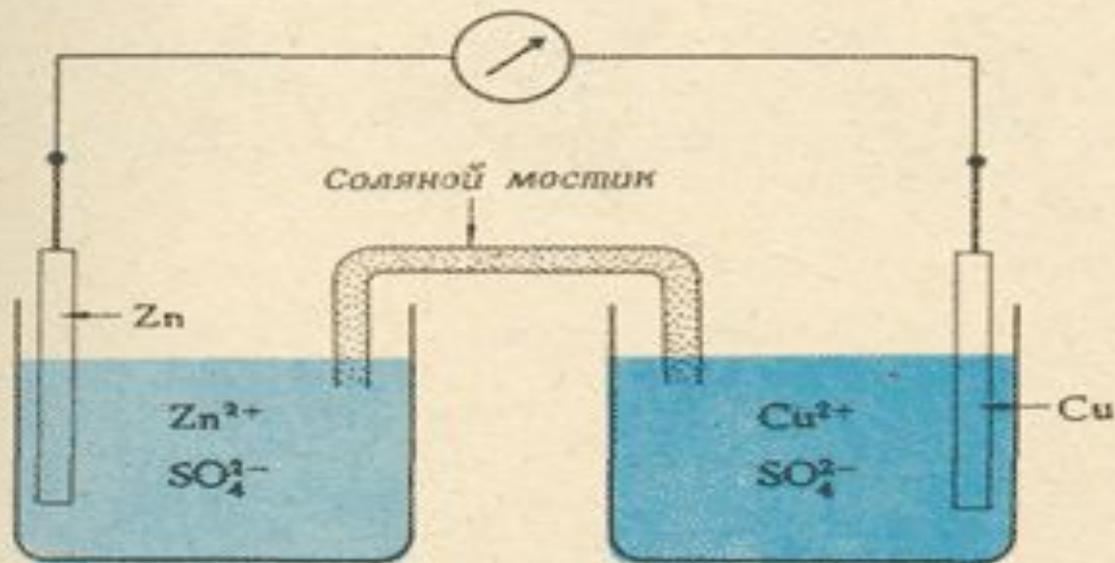
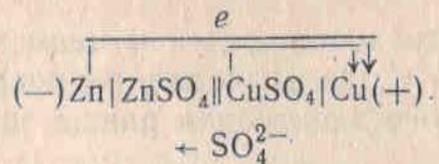


Схема работы элемента может быть записана следующим образом:



Стандартная электродвижущая сила элемента равна

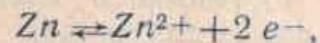
$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ В.}$$

Чем дальше в ряду стандартных электродных потенциалов находятся друг от друга два металла, тем больше э. д. с. образованного ими гальванического элемента.

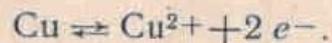
Элемент Якоби-Даниэля

в равновесии.

на цинковом электроде



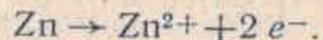
на медном электроде



Если активности ионов цинка и меди в растворах равны 1 г-ион/л и $t=25^{\circ}\text{C}$, то значения равновесных потенциалов цинкового и медного электродов равны значениям стандартных потенциалов

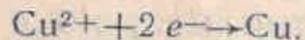
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}.$$

При соединении электродов металлическим проводником электроны от цинкового электрода, как более отрицательного, потекут к медному электроду, и равновесия, которые до этого установились на обоих электродах, нарушатся. На цинковом электроде будет идти процесс окисления (растворения цинка):



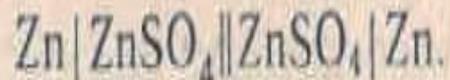
Цинковый электрод в таком гальваническом элементе будет отрицательным электродом.

На медном электроде пойдет процесс восстановления ионов меди из раствора до нейтральных атомов:



Концентрационный гальванический элемент

В концентрационном гальваническом элементе две пластины из одного и того же металла погружены в растворы одного и того же электролита, но с различной активностью потенциал-определяющих ионов. Рассмотрим, например, процессы на электродах цинкового концентрационного элемента:



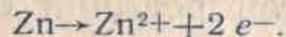
$$a_1 = 0,01 \text{ г-ион/л} \quad a_2 = 1,00 \text{ г-ион/л}$$

Концентрационный гальванический элемент

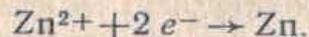
Потенциал правого электрода равен $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$ В (уравнение 7). Рассчитаем значение равновесного потенциала цинка (левого электрода) при активности его ионов в растворе, равной 10^{-2} г-ион/л.:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^p = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg 10^{-2} = -0,763 - 0,059 = -0,822 \text{ В.}$$

Следовательно, этот электрод будет отрицательным. При замыкании внешней цепи равновесия на электродах нарушатся. На левом электроде пойдет процесс окисления цинка:



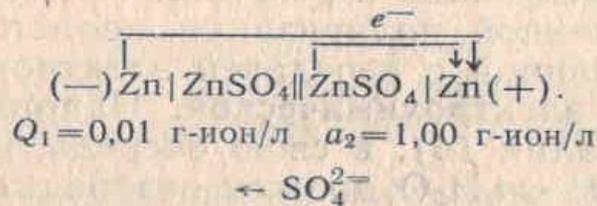
На правом электроде будет идти процесс восстановления ионов цинка из более концентрированного раствора:



Электродвижущая сила такого элемента равна:

$$E = -0,763 - (-0,822) = 0,059 \text{ В.}$$

Токообразующим процессом в таком элементе является диффузионный процесс выравнивания активностей ионов у обоих электродов. Схема работы элемента:



Коррозия

Коррозия металлов – самопроизвольное их разрушение вследствие взаимодействия с окружающей средой.

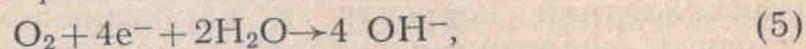
Химическая коррозия не сопровождается возникновением в системе электрического тока (в сухих агрессивных газах, в жидких неэлектролитах).

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита, как правило, возникают макро- или микрогальванические, или коррозионные элементы.

Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы кислорода и ионы водорода (гидроксония), имеющиеся в электролите.

Коррозия с участием кислорода в катодном процессе получила название коррозии с поглощением кислорода или коррозии с кислородной деполяризацией. С кислородной деполяризацией корродируют металлы и сплавы во влажной атмосфере, в воде, водных растворах солей, почве. Реакцию на катодных участках микроэлементов в этом случае можно представить следующими уравнениями:

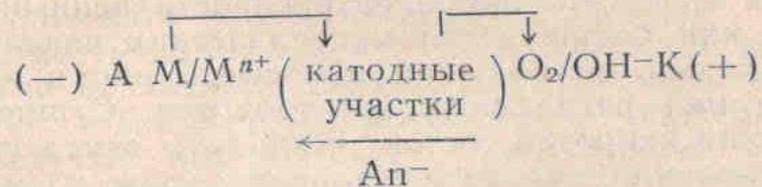
в нейтральной и щелочной средах



в кислой среде



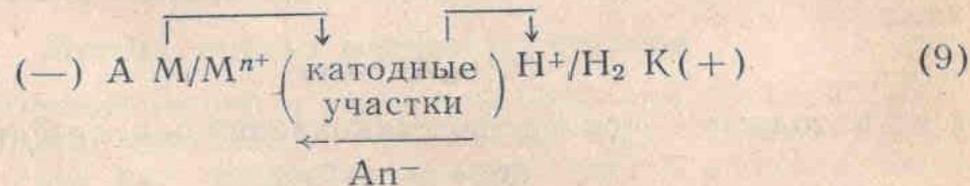
Схему работы микрогальванических элементов в данном случае можно записать следующим образом:



Если электроны с катодных микроучастков снимаются ионами водорода, то процесс называют коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией ($\text{pH} < 3$).



Схема работы микроэлементов:



Примеры коррозионных процессов

Рассмотрим в качестве примера коррозию железной пластинки, содержащей включения меди. В растворе электролита (HCl), в морской воде (NaCl и др.) или во влажном воздухе ($H_2O + CO_2$) эта система представляет собой гальванический элемент, в котором железо является анодом ($\varphi^\circ = -0,44V$), а медь – катодом ($\varphi^\circ = +0,34V$).

Атомы железа, передавая свои электроны атомам меди, переходят в раствор в виде ионов Fe^{2+} , т. е. $Fe - 2e = Fe^{2+}$.

Электроны, подходя к медному электроду, сдвигают его потенциал в отрицательную сторону, т. е. вызывают его поляризацию. Те вещества, которые способствуют уменьшению концентрации электронов на катоде, называются деполяризаторами.

Примеры коррозионных процессов

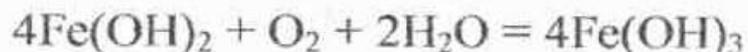
Если на медном катоде разряжаются ионы водорода, то имеет место водородная деполяризация $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$. Разряд ионов водорода сдвигает потенциал медного электрода в положительную сторону и тем самым способствует течению всего процесса.

Если же коррозия протекает в нейтральной среде, то на катоде восстанавливается кислород: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e = 2\text{OH}^-$. Этот процесс называется кислородной деполяризацией.

Вторичные реакции в растворе могут быть различными в зависимости от природы электролита.

Если электролитом является соляная кислота, то идет вторичная реакция образования хлорида железа: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2$.

В нейтральной среде (NaCl , $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) происходят реакции



- На интенсивность протекания коррозионных процессов влияют:
- Структура металла или сплава
- Величина электродного потенциала
- Наличие механической деформации
- Температура
- Кислотность среды

Методы защиты от коррозии

1.Лакокрасочные покрытия

2.Металлические покрытия (катодные и анодные).

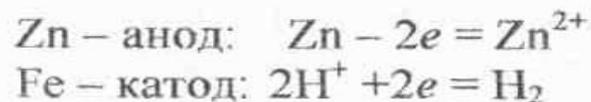
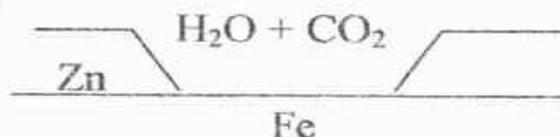
При нарушении покрытия образуется гальванический элемент.

3.Покрывтие пленками оксидов.

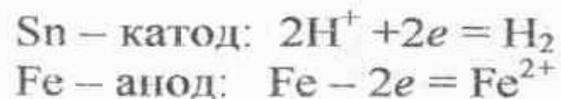
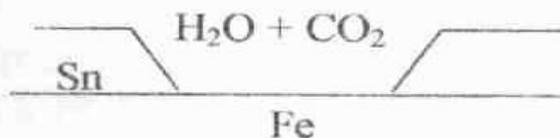
4.Ингибиторы.

Методы защиты от коррозии

а) анодное покрытие (оцинкованное железо)



б) катодное покрытие (луженое железо)



При нарушении целостности анодного покрытия разрушается покрывающий металл, при разрушении же катодного покрытия усиливается коррозия покрываемого металла.

3. Покрытия пленками оксидов солей.

Оксидные пленки на поверхности металла могут образовываться под действием кислорода воздуха или создаваться искусственно действием на металл различных окислителей.

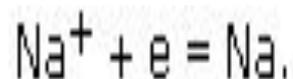
Защитная пленка может состоять также из нерастворимой соли данного металла (фосфаты, сульфиды, сульфаты и т. д.).

Электролиз

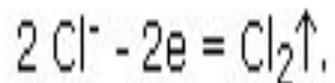
- *Электролизом* называется процесс разложения расплавов или растворов электролитов под действием постоянного электрического тока. Окислительно-восстановительные реакции, связанные с отдачей или присоединением электронов при электролизе, происходят на электродах. Положительный электрод, к которому подходят анионы, называется анодом, отрицательный электрод, к которому подходят катионы, называется катодом. Как будут протекать электродные процессы при электролизе зависит, прежде всего, от природы электролита, от того, находится ли электролит в виде расплава или используется его раствор, и от материала электродов.

Электролиз расплава

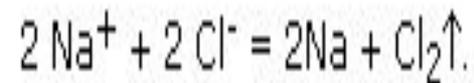
Рассмотрим электролиз расплава хлористого натрия. При высоких температурах кристаллическая решетка соли разрушается и образуется расплав, в котором ионы могут свободно перемещаться: катионы Na^+ будут перемещаться к катоду, а анионы Cl^- - к аноду. На катоде (отрицательно заряженном электроде) катионы Na^+ присоединяют к себе электроны (восстанавливаются), образуя металлический натрий:



- Анод (положительно заряженный электрод) выступает по отношению к анионам хлора как окислитель - отбирает у них электроны:

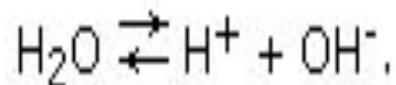


- Суммарное уравнение электролиза:

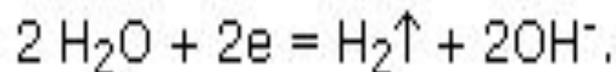


Электролиз растворов

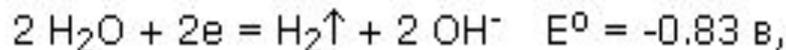
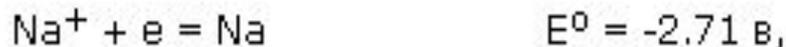
- В растворе, например хлористого натрия, кроме ионов Na^+ и Cl^- имеются в небольшом количестве и ионы, получаемые при диссоциации воды:



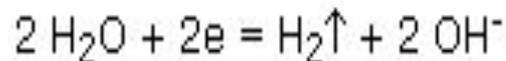
- Кроме того, в электродном процессе могут участвовать и сами молекулы воды. Так, на отрицательно заряженном электроде (катоде) молекулы воды могут присоединять электроны:



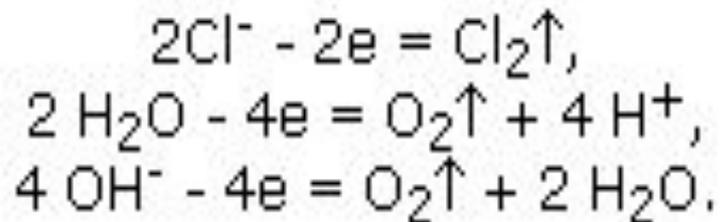
- Итак, на катоде при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы:



- В первую очередь осуществляется тот процесс, который требует минимальной затраты энергии (этому соответствует минимальный отрицательный потенциал E). Поскольку раствор NaCl имеет $\text{pH} = 7$, т.е. $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$, то E для процесса восстановления ионов водорода будет отличаться от E_0 ($E = -0.413 \text{ в}$). Поэтому на катоде должен протекать процесс:



- На аноде при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы:



- В первую очередь осуществляется тот процесс, который требует минимальной затраты энергии. В данном случае на аноде выделяется хлор.
- Суммарный процесс электролиза раствора хлористого натрия выглядит так:
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} = \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$.

● *Процессы на катоде*

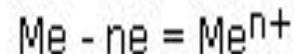
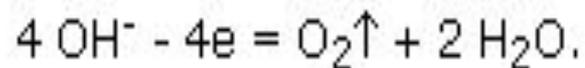
- 1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят правее водорода.
- 2. Вместо катионов металлов, которые стоят левее водорода (от Li^+ до Al^{3+} включительно), будут восстанавливаться молекулы воды (а в кислой среде - ионы водорода).
- 3. Металлы, расположенные между алюминием и водородом, будут восстанавливаться одновременно с молекулами воды.

● *Процессы на аноде*

- В этом случае появляется еще одна дополнительная особенность: надо учитывать из какого материала сделаны электроды. Различают инертные (нерастворимые) электроды (графит, платина) и активные (растворимые) электроды.
- Инертные электроды
- 1. В первую очередь окисляются простые анионы (Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻).
- 2. Вместо кислородосодержащих кислотных анионов (CO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) на аноде окисляются молекулы воды.
- 3. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы гидроксидов:

Растворимые электроды

- При использовании растворимых анодов (Cu, Zn, Ag, Ni) электроны отдаются атомы металлов



и образующиеся при этом катионы металлов Me^{n+} переходят в раствор.

Законы Фарадея

Первый закон Фарадея. Масса веществ, превратившихся на электродах в процессе электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит в растворенном, расплавленном или твердом состояниях.

Законы Фарадея

Второй закон Фарадея. При пропускании одинакового количества электричества через различные электролиты, масса веществ, превратившихся на электродах пропорциональна молярным массам их химических эквивалентов. Химическим эквивалентом вещества называется такое его количество, которое в реакциях окисления-восстановления эквивалентно (равноценно) 1 моль электронов.

Обобщенной формулой первого и второго законов Фарадея является следующее выражение

$$m = \frac{M}{zF} I t = \frac{M(\text{Э})}{F} I t,$$

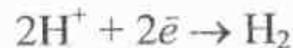
где m , M , $M(\text{Э})$ – масса, молярная масса и молярная масса химического эквивалента вещества, превратившегося на электроде, г, г/моль; z – число электронов, принятых или отданных одной молекулой (или ионом) вещества в процессе электролиза; F – постоянная Фарадея ($F \approx 96500$ Кл/моль), I – сила тока, А; t – время электролиза, с.

При электролизе водных растворов электролитов характер процессов, протекающих на электродах, более сложен из-за возможного участия в них молекул воды и ионов, образующихся при ее ионизации (H_2O , H^+ и OH^-).

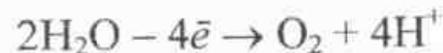
Восстановление молекул воды на катоде в нейтральной среде происходит по схеме



В кислой среде восстанавливаются ионы водорода



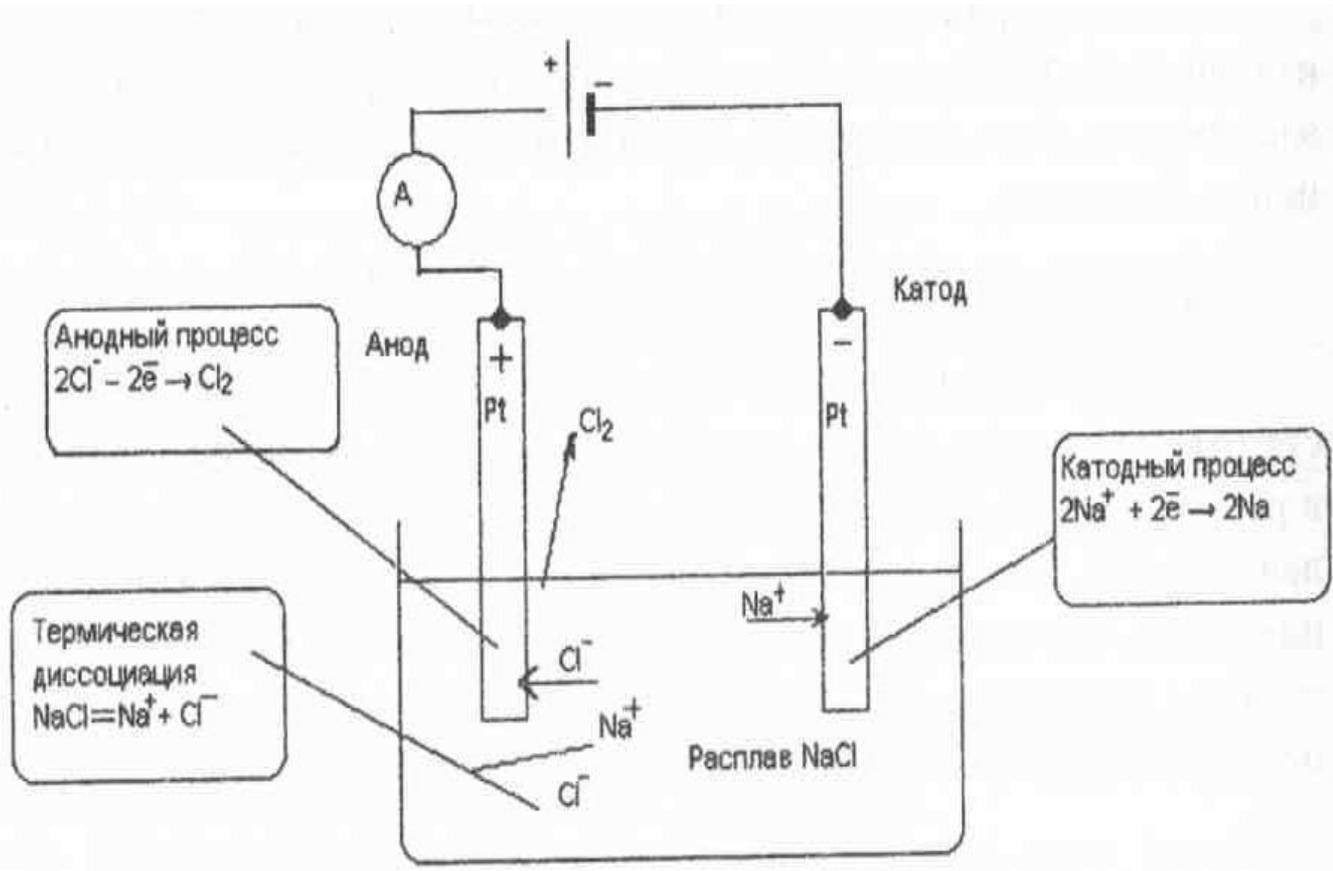
Окисление молекул воды на аноде в нейтральных растворах описывается уравнением



В щелочной среде происходит окисление гидроксид-ионов по схеме



В том случае, если на одном и том же электроде возможно протекание двух и более различных процессов, то наиболее вероятным будет тот из них, который требует наименьших затрат энергии. Поэтому на катоде в первую очередь будут восстанавливаться окисленные формы с наибольшим окислительно-восстановительным потенциалом, а на аноде в первую очередь будут окисляться восстановленные формы с наименьшим окислительно-восстановительным электродным потенциалом.



Для процессов на катоде:

1. В первую очередь на катоде восстанавливаются катионы металлов, стоящих в ряду напряжений справа от водорода в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала от золота к висмуту ($\text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Hg}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$). То есть первым будет восстанавливаться катион того металла, который стоит правее в ряду напряжений металлов.

2. Катионы металлов с малыми значениями стандартных электродных потенциалов (от Li^+ до Al^{3+} включительно т. е. в ряду напряжений от лития до алюминия, включительно, Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al) на катоде не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды или ионы водорода H^+ в кислой среде. В этом случае катодный процесс описывается уравнениями (5) или (6).

3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия ($\text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cr} < \text{Fe} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb}$), восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Для процессов на аноде характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различают нерастворимые (инертные) и растворимые (активные) аноды.

Инертные электроды обычно изготавливаются из графита, угля, платины. В процессе электролиза такие электроды химически не изменяются и служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

При использовании инертных анодов:

1. В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (не превышающих 1,5 В), то есть в порядке S^{2-} , I^- , Br^- и Cl^- .

2. При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т. п.) на аноде

вместо них окисляются молекулы воды.

3. В щелочных растворах на аноде окисляются гидроксид-ионы.

При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, серебра, никеля и других металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет процесса окисления атомов металла, из которого он изготовлен

