

Составляющие электрохимической системы

электрод

электролит

*электронная
проводимость*

*ионная
проводимость*

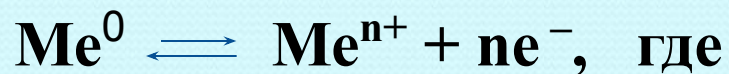
**перенос
электрона**

массоперенос



*межфазная
граница*

Электрохимическая реакция - это разновидность окислительно - восстановительных реакций, в результате которой может происходить как превращение химической энергии в электрическую, так и превращение электрической энергии в химическую.

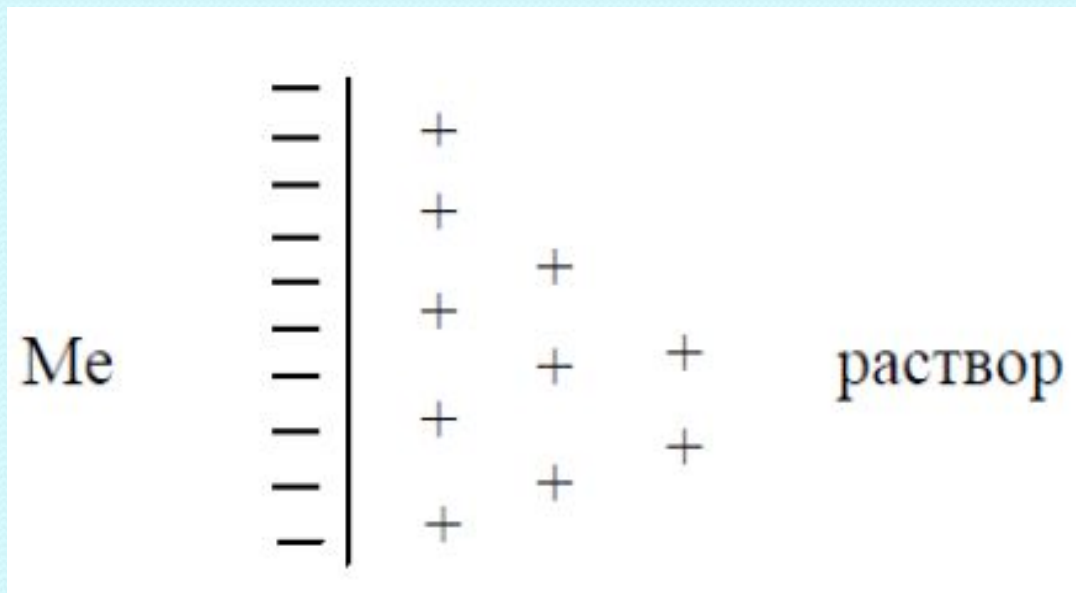


Me^0 – атом металла,

Me^{n+} - ион металла,

n – заряд иона,

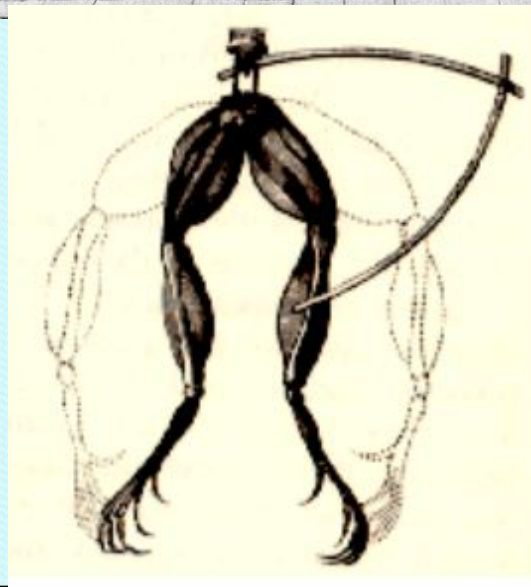
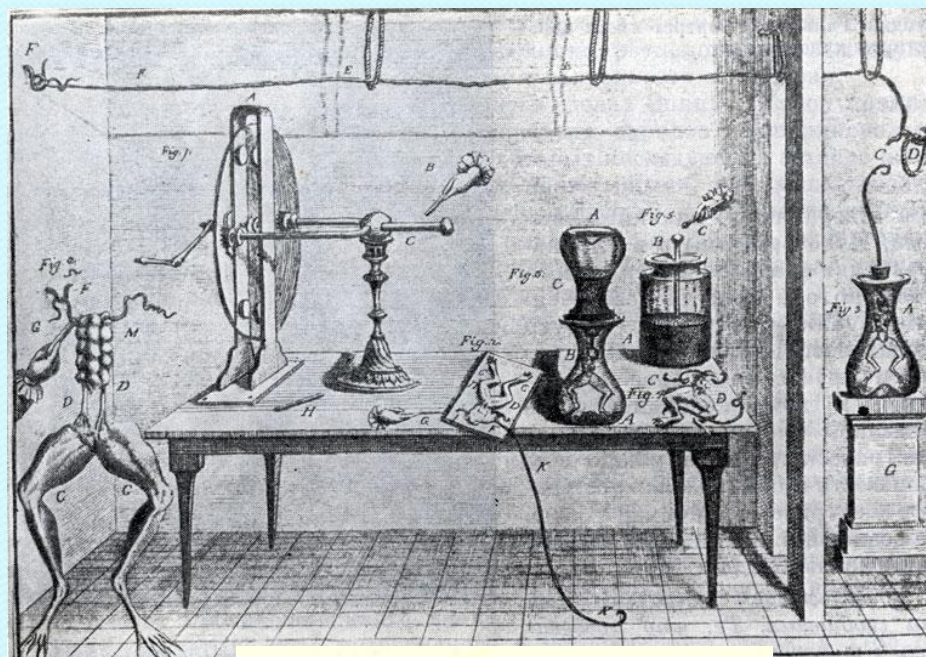
e^- - электрон



«Отцы – основатели» науки «электрохимия»



Луиджи Гальвани



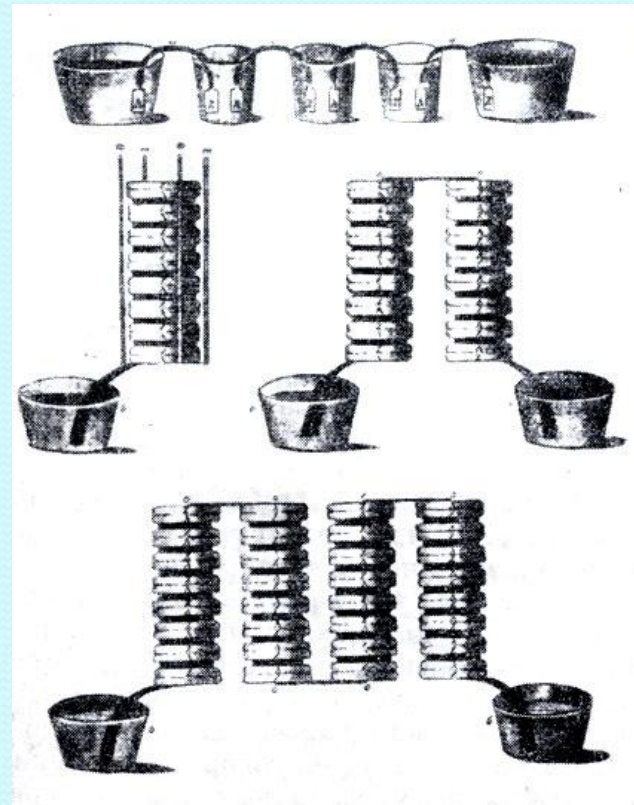
1791

Г.

«Отцы – основатели» науки «электрохимия»



Алессандро Вольта



**«Вольтов столб»
1797-1800 г.г.**

Первые фундаментальные работы в области электрохимии



Х. ДЭВИ

1806 г., электролизом получены щелочные элементы

| П-ы | a I б | a II б | a III б | a IV б | a V б | a VI б | a VII б | a VIII б | | | | | | |
|-----|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | | | | | | | H 1 1,00794 | He 2 4,00260 | | | | | | |
| 2 | Li 3 6,941 | Be 4 9,01218 | B 5 10,811 | C 6 12,011 | N 7 14,0067 | O 8 15,9994 | F 9 18,9984 | Ne 10 20,179 | | | | | | |
| 3 | Na 11 22,9897 | Mg 12 24,305 | Al 13 26,9815 | Si 14 28,0855 | P 15 30,9737 | S 16 32,066 | Cl 17 35,453 | Ar 18 39,948 | | | | | | |
| 4 | K 19 39,0983 | Ca 20 40,078 | Sc 21 44,9559 | Ti 22 47,88 | V 23 50,9415 | Cr 24 51,9961 | Mn 25 54,9380 | | | Fe 26 55,847 | Co 27 58,9332 | Ni 28 58,69 | | |
| | Cu 29 63,546 | Zn 30 65,39 | Ga 31 69,723 | Ge 32 72,59 | As 33 74,9216 | Se 34 78,96 | Br 35 79,904 | Kr 36 83,80 | | | | | | |
| 5 | Rb 37 85,4678 | Sr 38 87,62 | Y 39 88,9059 | Zr 40 91,224 | Nb 41 92,9064 | Mo 42 95,94 | Tc 43 97,9072 | | | Ru 44 101,07 | Rh 45 102,905 | Pd 46 106,42 | | |
| | Ag 47 107,868 | Cd 48 112,41 | In 49 114,82 | Sn 50 118,710 | Sb 51 121,75 | Te 52 127,60 | I 53 126,904 | Xe 54 131,29 | | | | | | |
| 6 | Cs 55 132,905 | Ba 56 137,33 | La* 57 138,905 | Hf 72 178,49 | Ta 73 180,947 | W 74 183,85 | Re 75 186,207 | | | Os 76 190,2 | Ir 77 192,22 | Pt 78 195,08 | | |
| | Au 79 196,966 | Hg 80 200,59 | Tl 81 204,383 | Pb 82 207,2 | Bi 83 208,980 | Po 84 208,982 | At 85 209,987 | Rn 86 222,017 | | | | | | |
| 7 | Fr 87 223,019 | Ra 88 226,025 | Ac** 89 227,027 | Ku 104 [261] | Ns 105 [262] | | | | | | | | | |
| | Ce 58 140,12 | Pr 59 140,90 | Nd 60 144,24 | Pm 61 144,9128 | Sm 62 150,36 | Eu 63 151,96 | Gd 64 157,25 | Tb 65 158,925 | Dy 66 162,50 | Ho 67 164,930 | Er 68 167,26 | Tm 69 168,934 | Yb 70 173,04 | Lu 71 174,967 |
| | Th 90 232,038 | Pa 91 231,0369 | U 92 238,028 | Np 93 237,0482 | Pu 94 244,0642 | Am 95 243,0614 | Cm 96 247,0703 | Bk 97 247,0703 | Cf 98 251,0796 | Es 99 252,0828 | Fm 100 257,0951 | Md 101 258,0986 | (No) 102 259,1009 | (Lr) 103 260,1054 |

Первые фундаментальные работы в области электрохимии



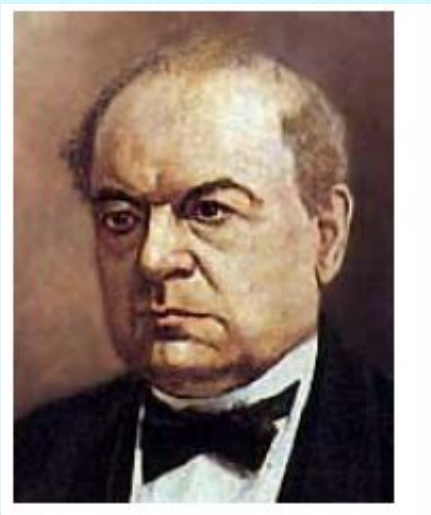
Ч. Холл



П. Эру

1886 г., получение алюминия из криолит-глиноземного расплава

Первые фундаментальные работы в области электрохимии

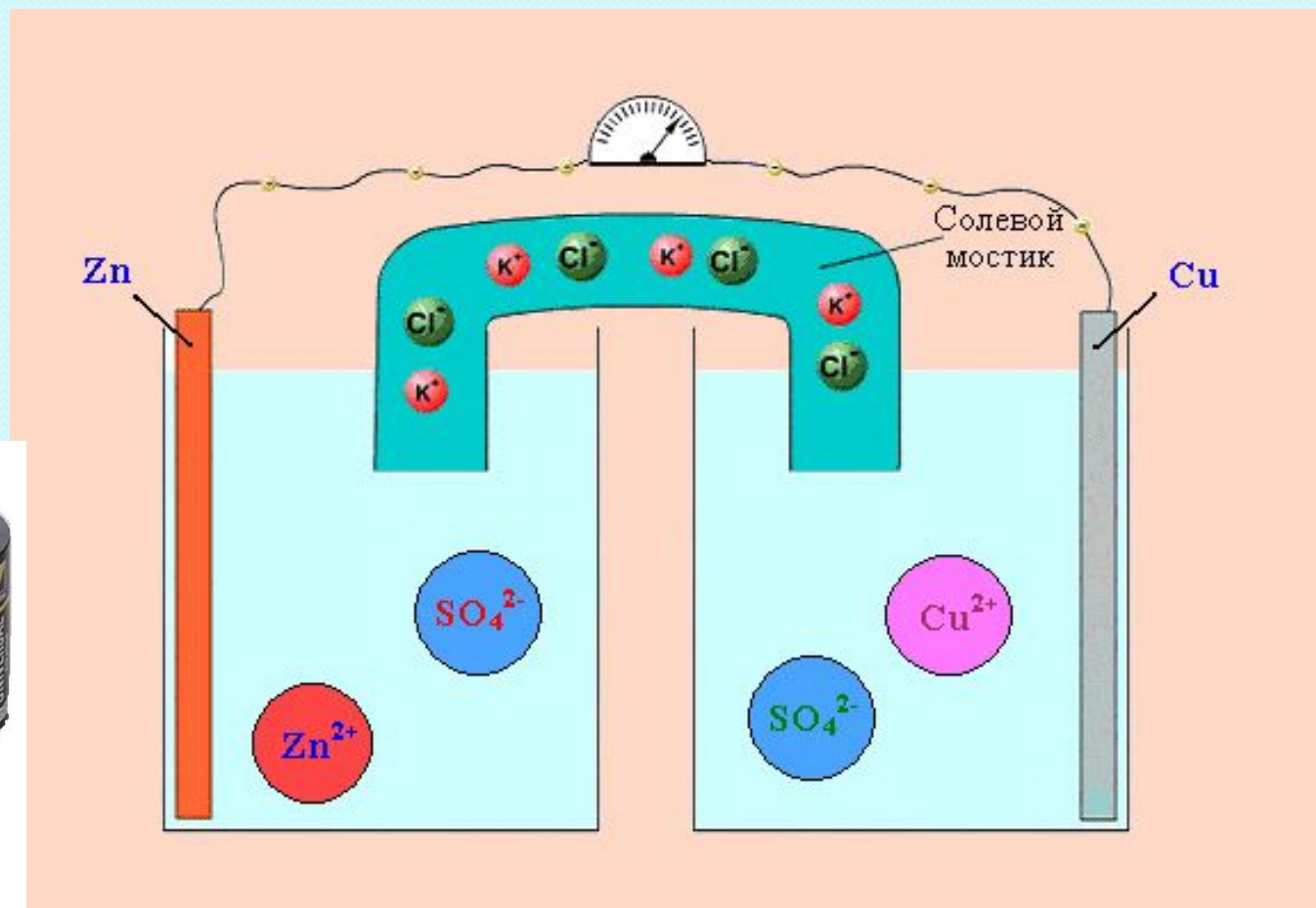


Б.С. Якоби

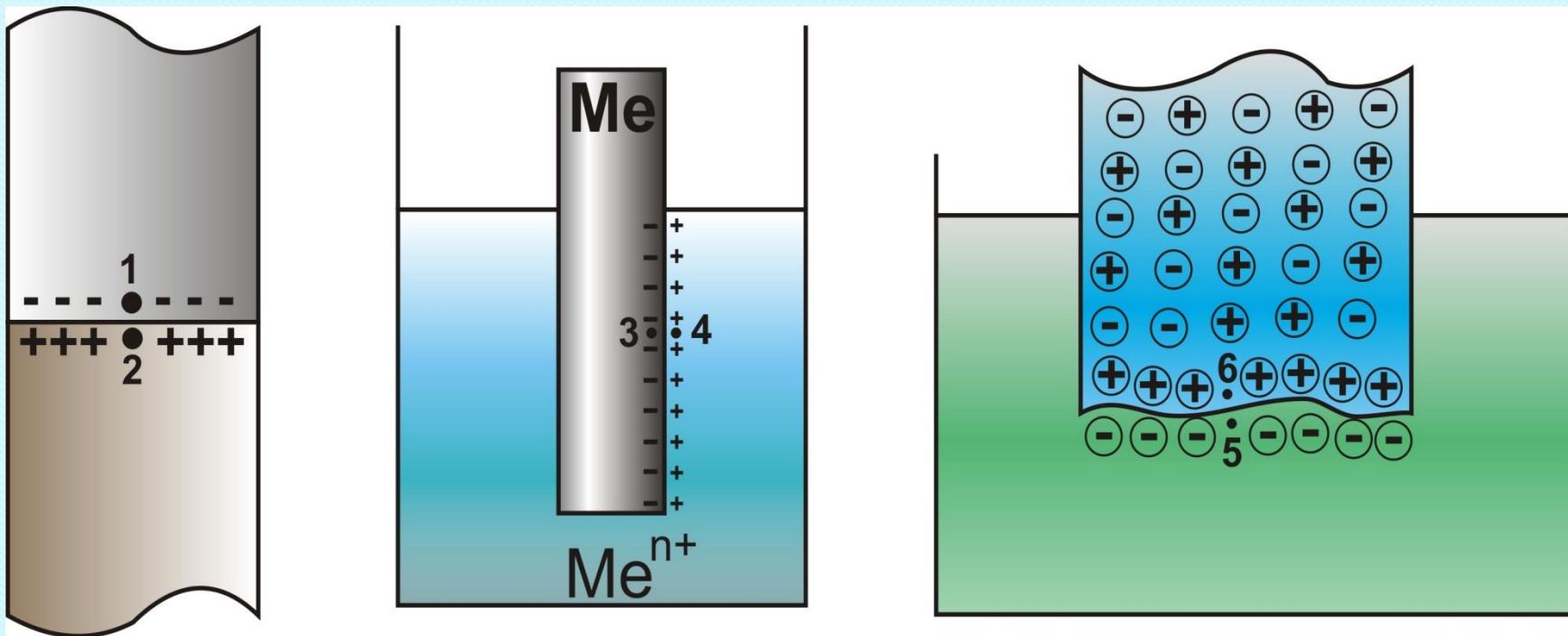
1838 г., гальванопластика, гальваностегия



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



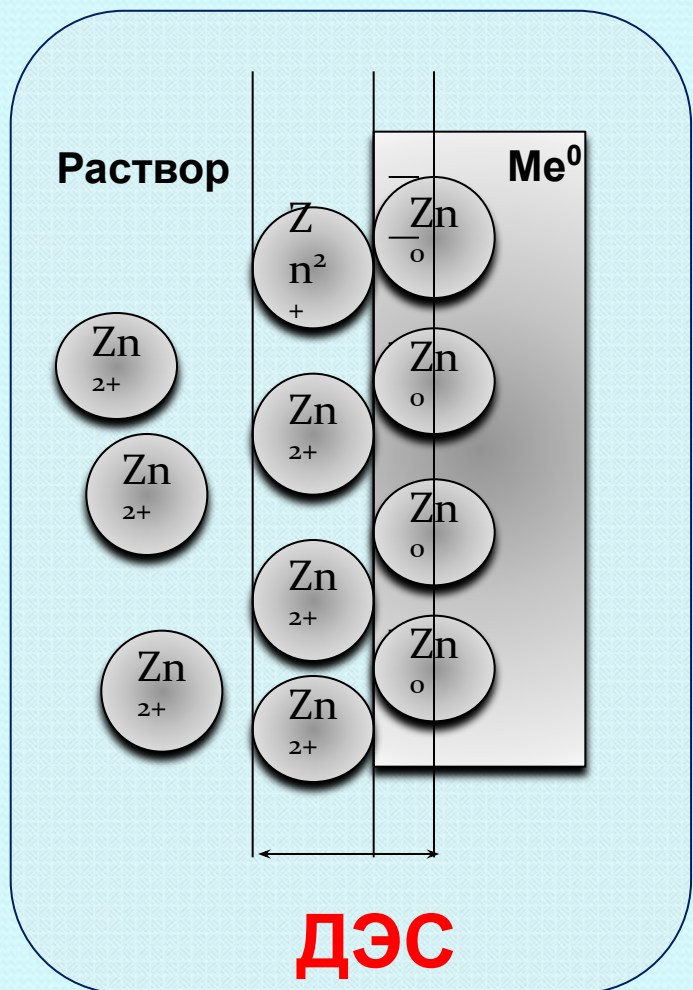
Возникновение скачка потенциала на границе фаз



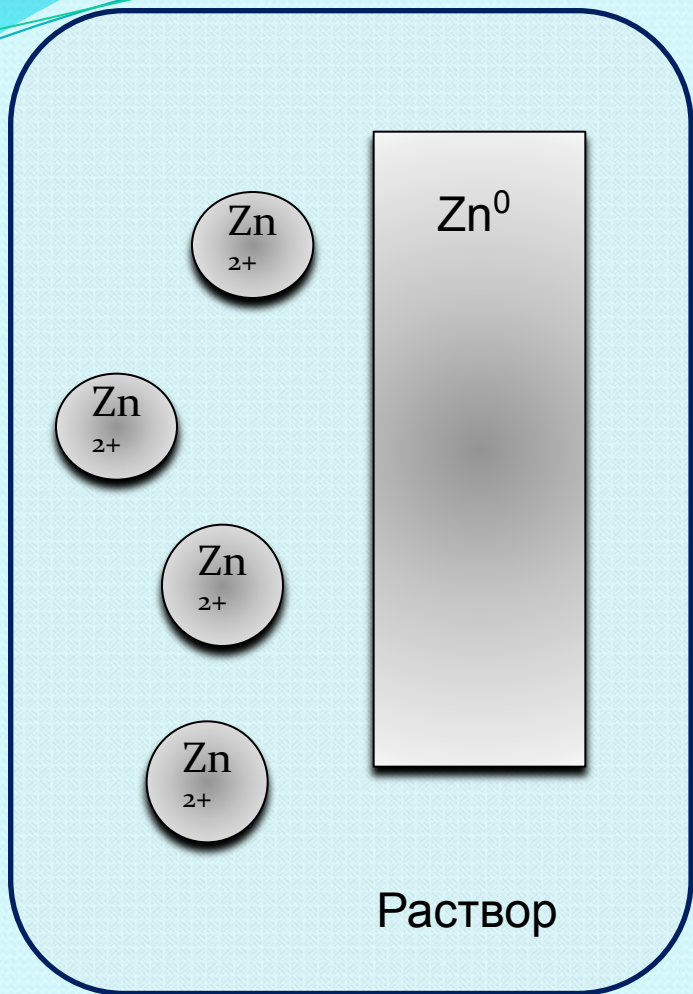
Двойной электрический слой ДЭС на границах:

а) металл / металл; б) металл / раствор; в) раствор / раствор.

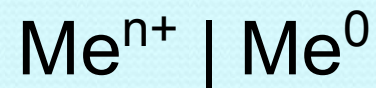
Механизм возникновения электродных потенциалов



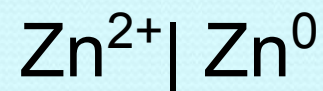
При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется **двойной электрический слой ДЭС** и возникает скачок равновесного потенциала, который называют **электродным потенциалом**.



Полученную систему
(металл + раствор)
называют электродом
и обозначают:



или



Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

Природа металла: чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем *отрицательнее потенциал*

Концентрация ионов металла в растворе: чем больше концентрация катионов в растворе, тем *положительнее потенциал*

Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным*

Уравнение НЕРНСТА

$$\varphi_{\text{Me} | \text{Me}^{n+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me} | \text{Me}^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

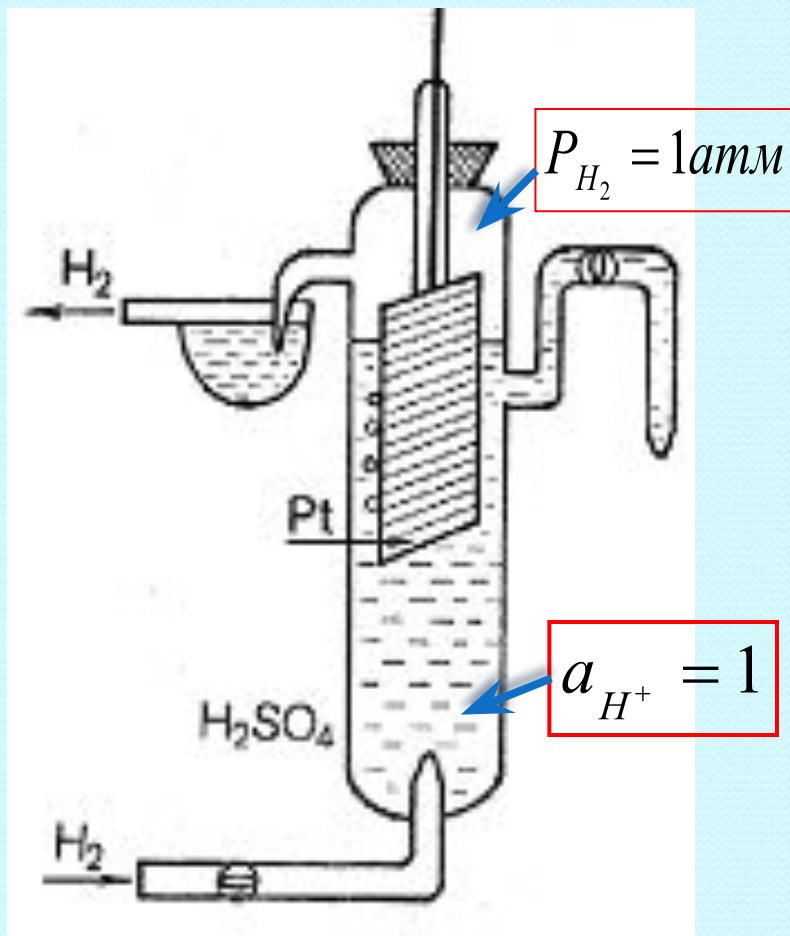
Стандартный электродный потенциал φ°
- это потенциал электрода при стандартных условиях:

- $T = 298 \text{ K}$;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/л .

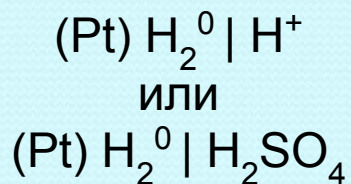
Измерение электродных потенциалов

потенциалов

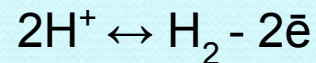
Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.



Условная запись электрода:



Токообразующая реакция:



При **стандартных условиях**
($t = 298\text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$, $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$)

$$\varphi_{(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+}^0 = 0$$

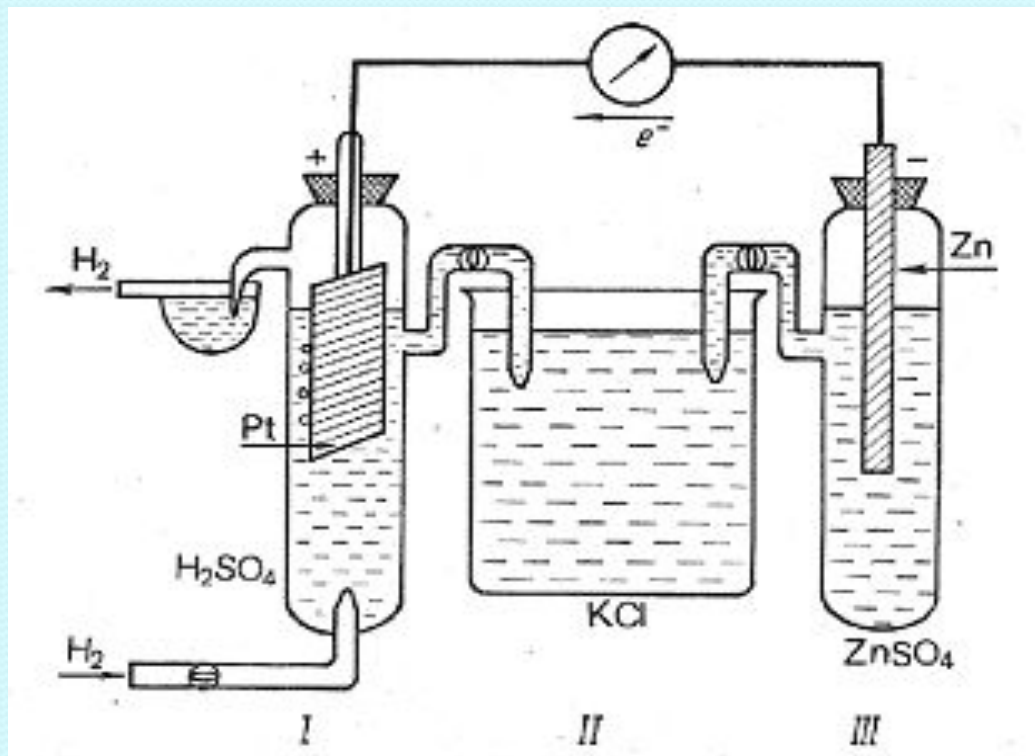
Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = \varphi_{(Pt)H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{H^+}}{P_{H_2}}$$

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = -0,059 \text{ pH}$$

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов



и в результате получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов:

Электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов металлов



**Уменьшение химической активности
металла
Увеличение потенциала
Усиление окислительных
свойств**

Типы электродов

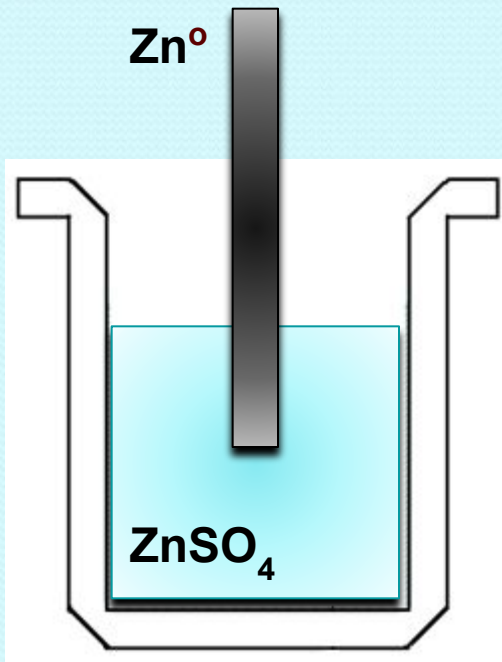
Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-
восстановительны
е электроды

Электрод I рода

представляет собой металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого же металла:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

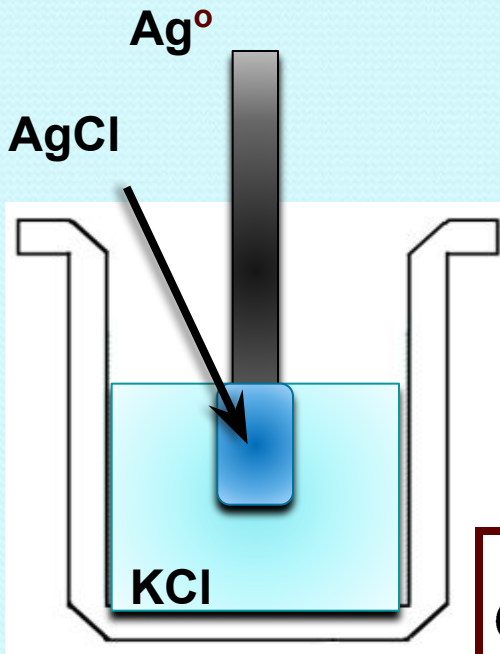


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Электрод II рода

система, в которой металл покрыт слоем труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы этой соли:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

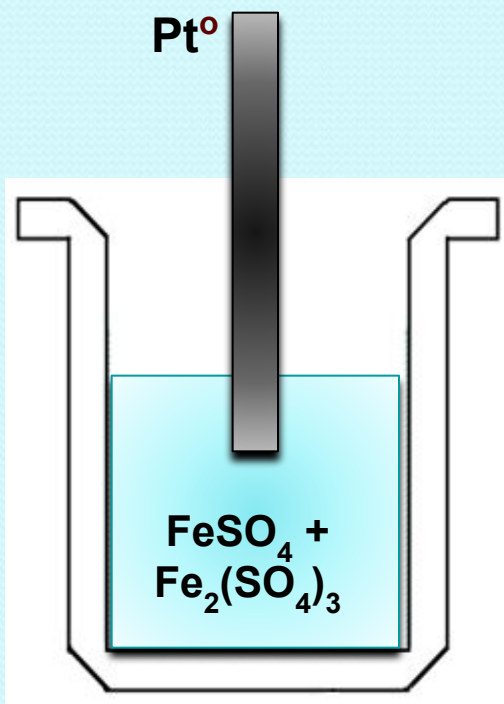


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

Окислительно-восстановительный электрод

система, в которой инертный металл (Pt^0 , Au^0) погружен в раствор, содержащий ионы в разных степенях окисления:



- Условная запись:
 $\text{Pt}^0 | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- Электродная реакция:
 $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n \text{ в о с с}} \cdot \lg \frac{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+})}{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{2+})}$$

Гальванический элемент

Гальванический элемент - это электрохимическая система, состоящая из двух электродов любого типа и в которой самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция, энергия которой преобразуется в электрическую энергию.

**Гальванические элементы –
это химические источники тока!**

Гальванические элементы (ГЭ):

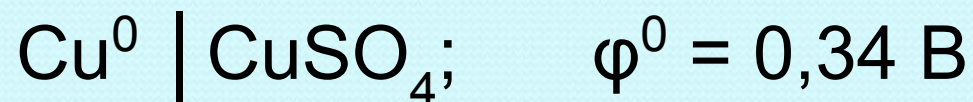
- ✓ **электрохимические** - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ **концентрационные** - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

Слева всегда пишется электрод с **меньшим** стандартным потенциалом, этот электрод называется **АНОДОМ** (А) и на нем происходит процесс **окисления** (-e).

Справа пишется электрод с **большим** стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс **восстановления** (+e).

Например: Привести схему ГЭ, составленного из двух электродов I рода: цинкового и медного.



АНОД

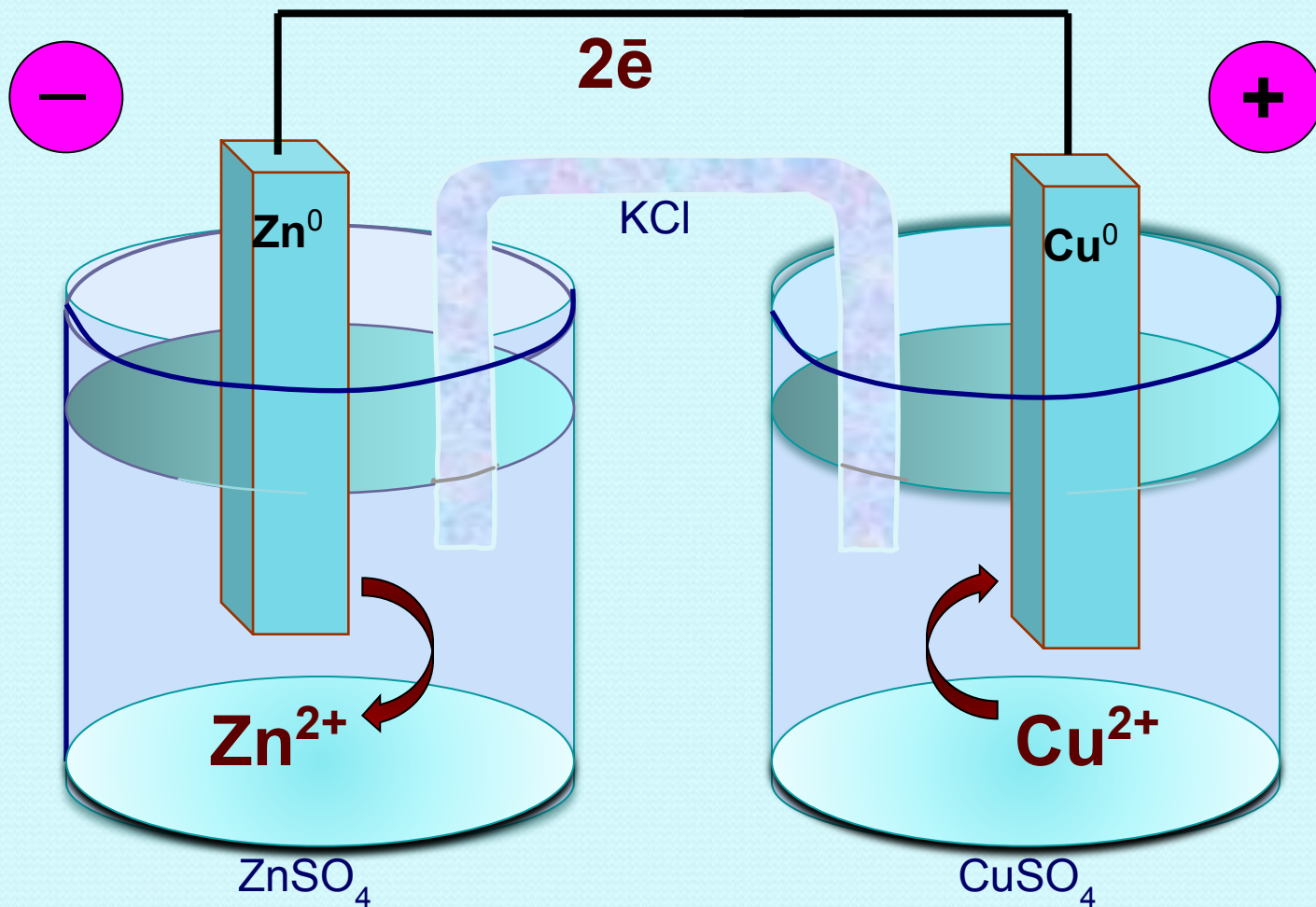


КАТОД

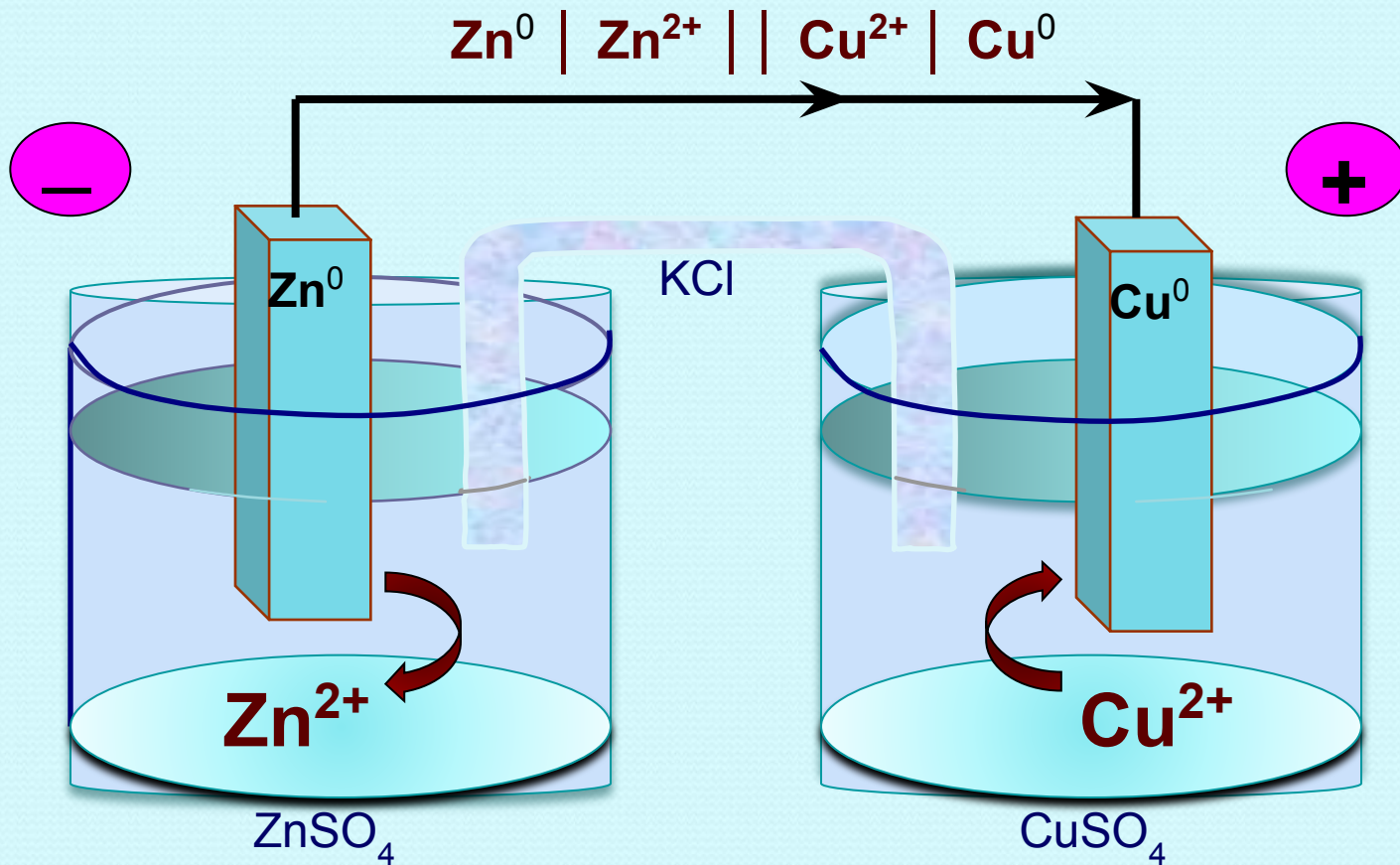
Электрохимические ГЭ

Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Роль солевого мостика (р-р KCl) - препятствует смешению растворов;
-способствует сообщению растворов.



Условная запись ГЭ:



Суммарная токообразующая реакция:



Расчет ЭДС гальванического элемента

Электродвижущая сила (ЭДС) –

это разность электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ

$$\mathbf{ЭДС = \Delta\varphi = \varphi_{ок(+)} - \varphi_{вос(-)}}$$

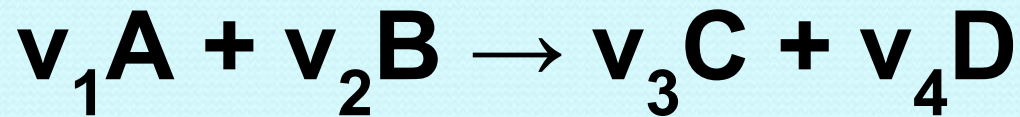
$$\mathbf{ЭДС > 0}$$

Расчет ЭДС гальванического элемента можно выполнить 2-мя путями:

1. Рассчитать по уравнению Нернста электродные потенциалы **каждого электрода**, входящего в ГЭ. Затем вычислить ЭДС по формуле: $\Delta \varphi = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$
2. Рассчитать ЭДС по уравнению Нернста **для суммарной токообразующей реакции**, протекающей при работе ГЭ.

Уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента

Пусть в ГЭ протекает токообразующая реакция:



Уравнение Нернста для токообразующей реакции:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

где n – число электронов, участвующих в работе ГЭ
(наименьшее общее кратное электронов в электродных процессах).
 E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента

$$\Delta \phi^{\circ} = \phi^{\circ}_{(+)} - \phi^{\circ}_{(-)}$$

Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

$$\ln K_a = \frac{n \cdot F \cdot \varphi^0}{R \cdot T}$$

или упрощенно:

$$\lg K_a = \frac{n \cdot \varphi^0}{0,059}$$

$$K_a = 10^{\frac{n \cdot \varphi^0}{0,059}}$$

n – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции,

φ^0 – стандартная ЭДС, *Вольт*

Концентрационные ГЭ

- это система из двух одинаковых электродов с разными активностями (концентрациями) растворов.



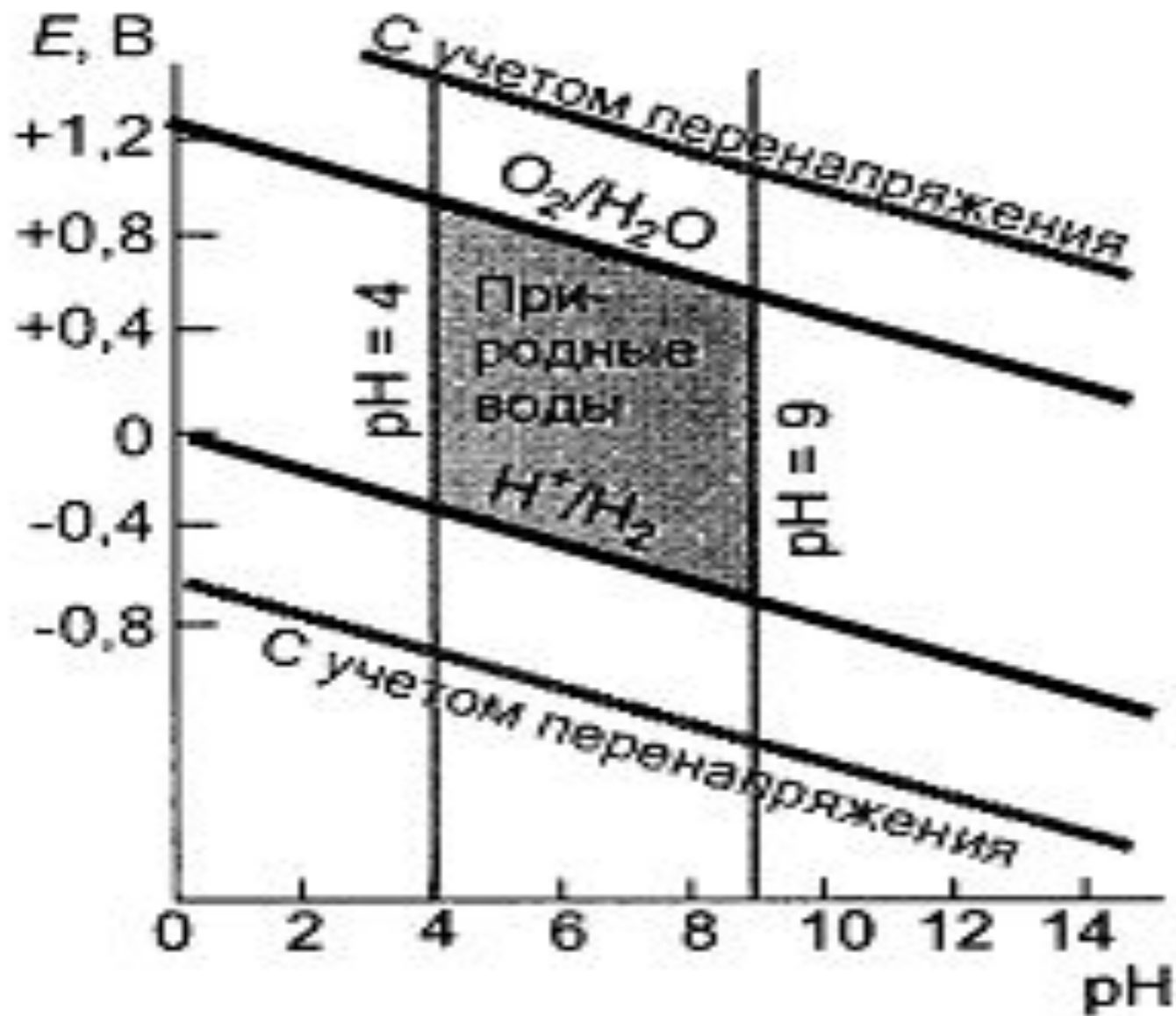
$$a_1 < a_2$$

ЭДС зависит от разности активностей растворов:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

т.к. $\varphi^0 = 0$

Окислительно-восстановительные свойства воды



КОРРОЗИЯ

- **самопроизвольный** ($\Delta G < 0$) процесс разрушения металлов и сплавов под действием агрессивной окружающей среды.



Механизм коррозии

АНОД (-)

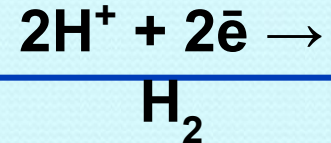
Более активный Me,
 ϕ° меньше,
отдает(-e) - окисление

КАТОД (+)

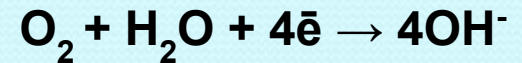
Менее активный Me,
 ϕ° больше, принимает
(+e) - восстановление



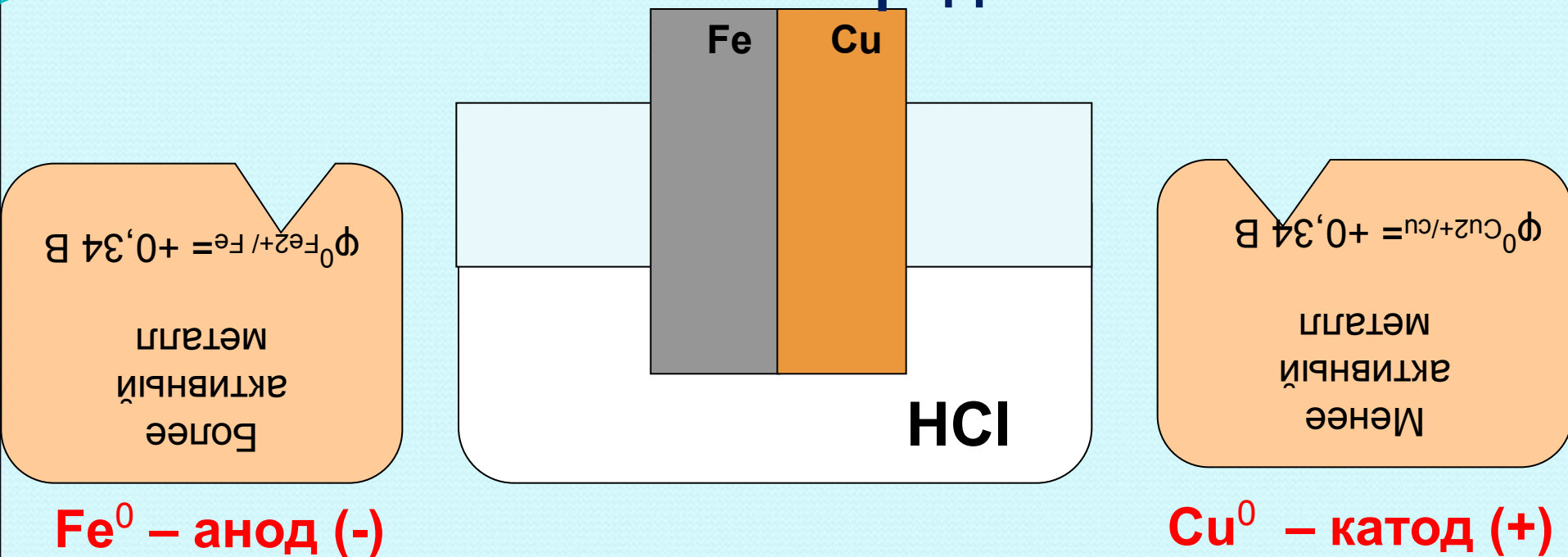
*Кислая
среда*



*Нейтральная и
щелочная
среда*

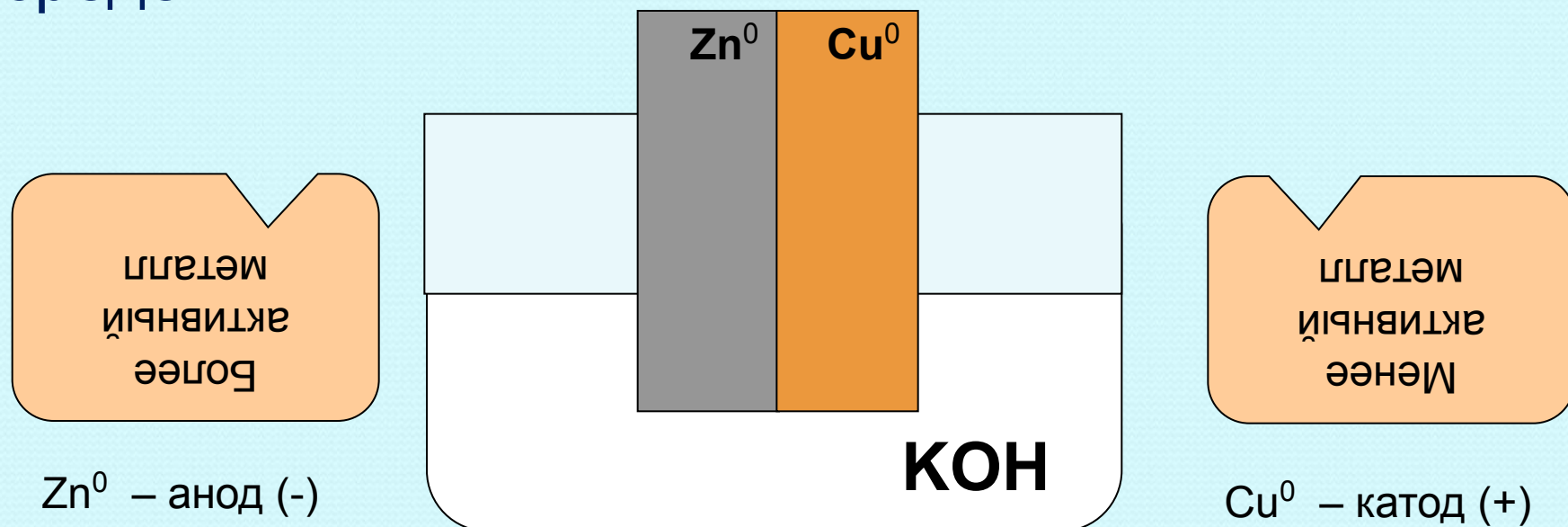


Коррозия гальванической пары $Fe^0 - Cu^0$ в кислой среде



- Анодный процесс: $(-) Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$
- Катодный процесс: $(+) 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$

Коррозия пары Zn – Cu в щелочной среде

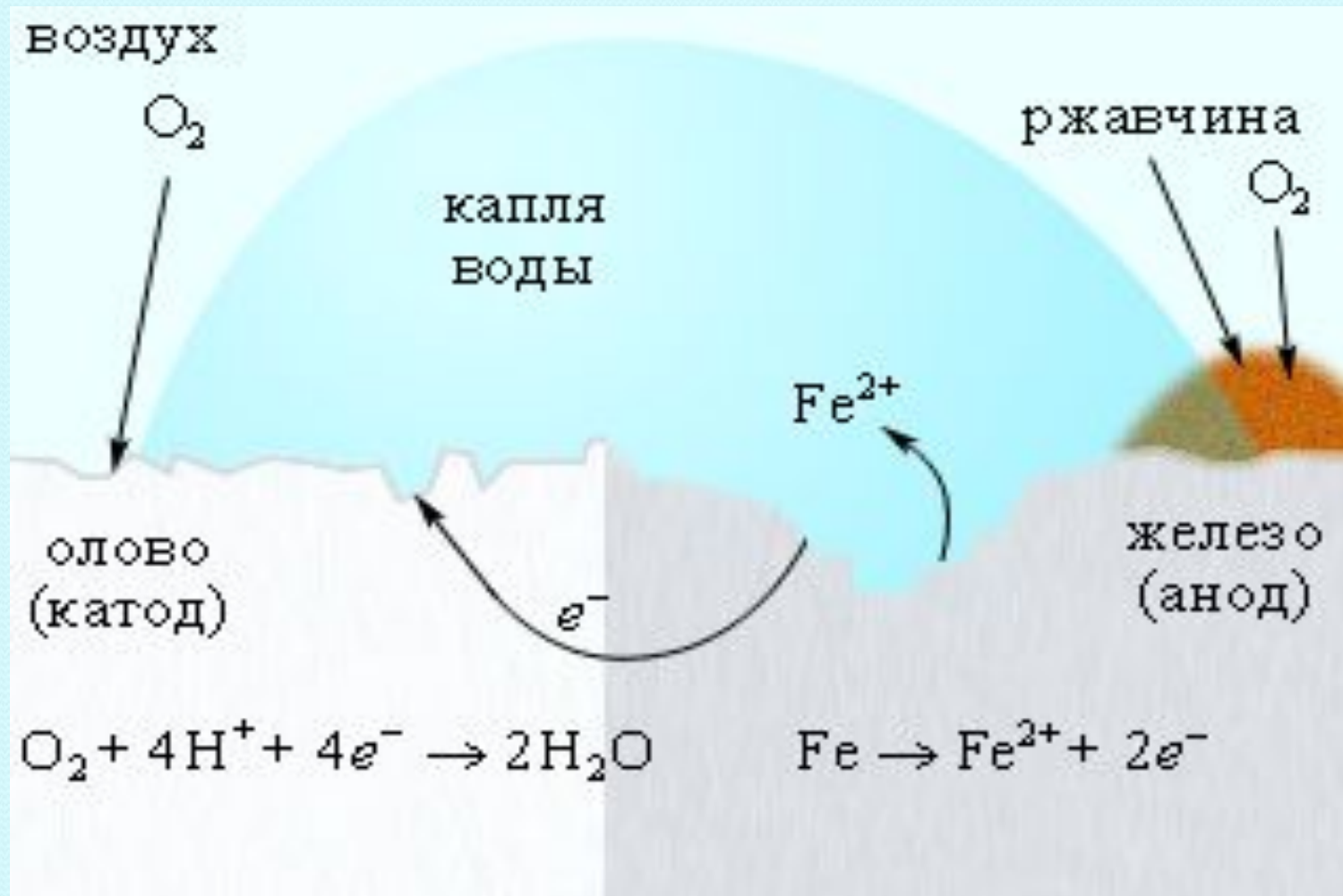


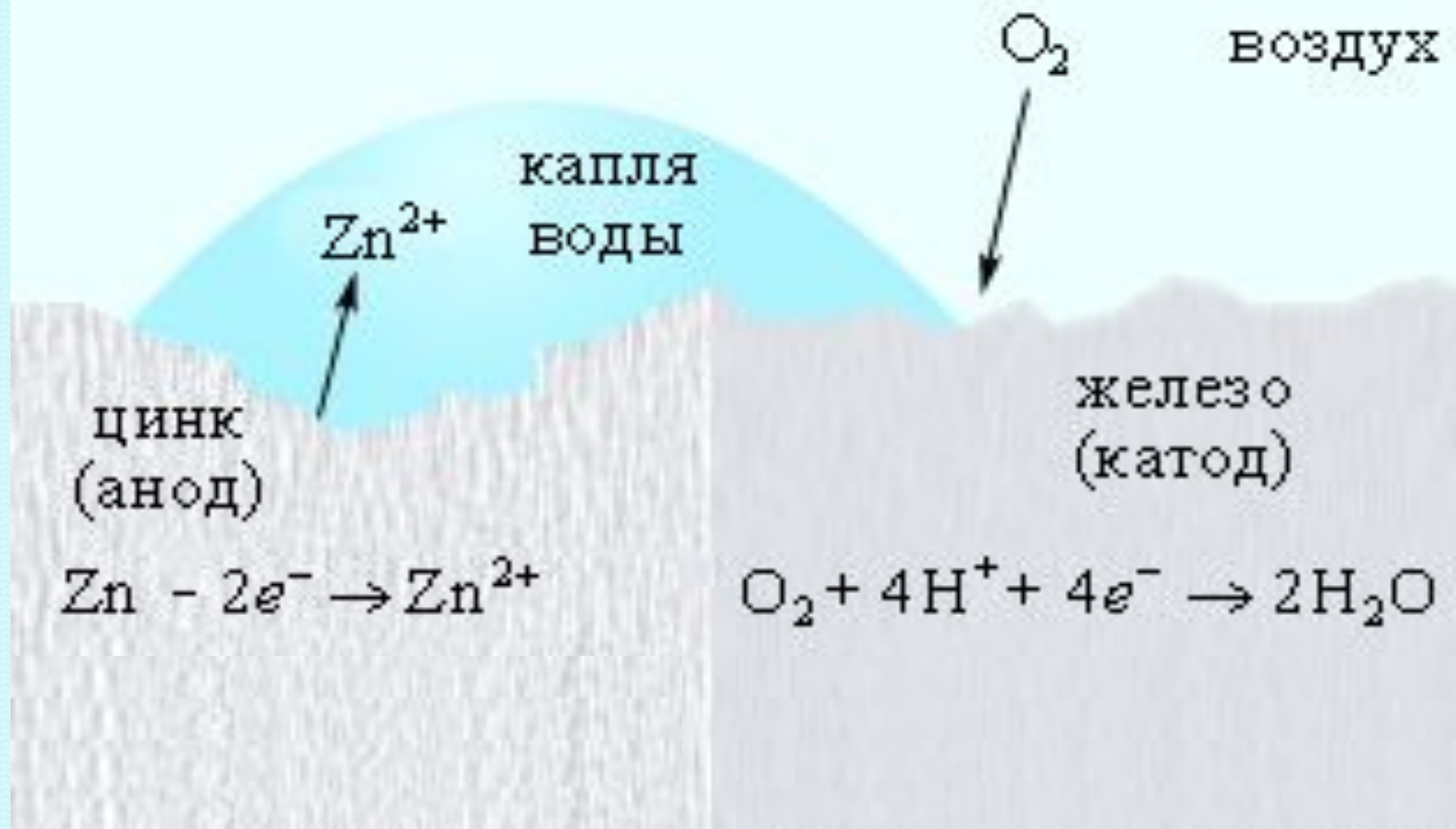
$$\varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76V$$

$$\varphi_{Cu|Cu^{2+}}^0 = +0,34V$$

- Анодный процесс: (-) $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$
- Катодный процесс: (+) $O_2^0 + H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$

КОРРОЗИЯ





Коррозия процесс нежелательный,
приносящий большие убытки

Методы защиты от коррозии

- Окраска
- Оксидирование
- Нанесение металлических покрытий:
 - анодных
 - катодных
- Протекторная защита
- Электрозащита
- Применение ингибиторов коррозии

Нанесение катодных покрытий

Катодные покрытия – это покрытия защищаемого металла менее активным металлом.

При этом:

- **анод** – более активный металл (защищаемый металл),
- **катод** – менее активный металл.

Электрохимическая коррозия железа, покрытого оловом

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44V < \varphi_{Sn|Sn^{2+}}^0 = -0,14V$$

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

ОКИСЛИТЕЛЬ

Анодный процесс (-): $Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$

Катодный процесс (+): $O_{2(r)} + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

Нанесение анодных покрытий

Анодные покрытия – это покрытия защищаемого металла более активным металлом.

При этом:

- **анод** – более активный металл,
- **катод** – менее активный металл (защищаемый).

Электрохимическая коррозия железа, покрытого цинком

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44B > \varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76B$$

ОКИСЛИТЕЛЬ

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Анодный процесс (-): $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Катодный процесс (+): $O_{2(r)} + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

Протекторная защита

К защищаемому металлу крепится металл потенциал которого меньше. Этот металл называют протектором.

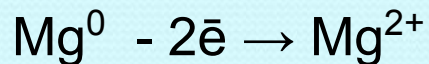
При этом:

- **анод** – более активный металл (протектор),
- **катод** – менее активный металл (защищаемый).

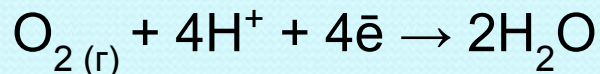
Электрохимическая коррозия пары железо - магний

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44B < \varphi_{Mg|Mg^{2+}}^0 = -2,38B$$

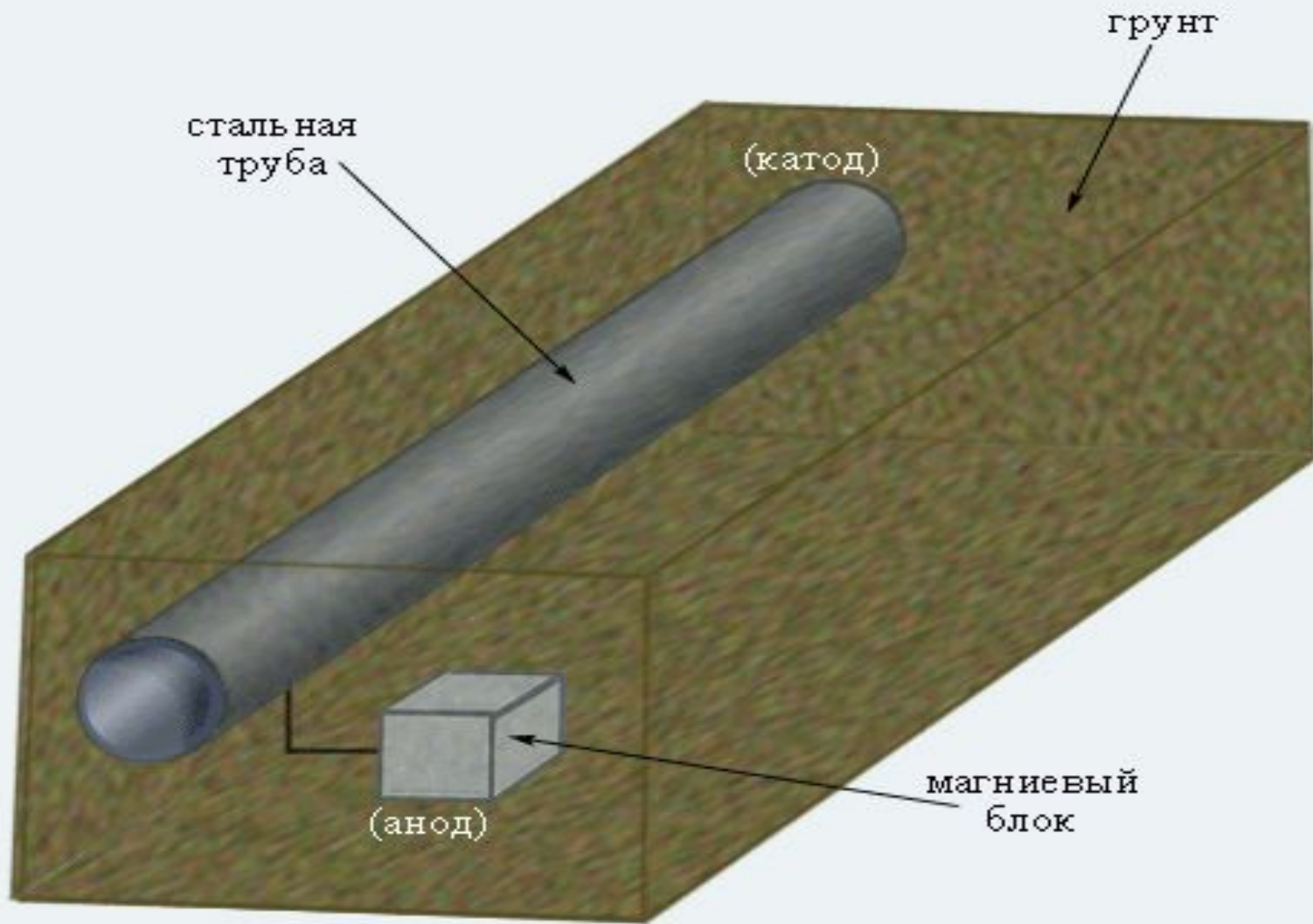
Анодный процесс (-):



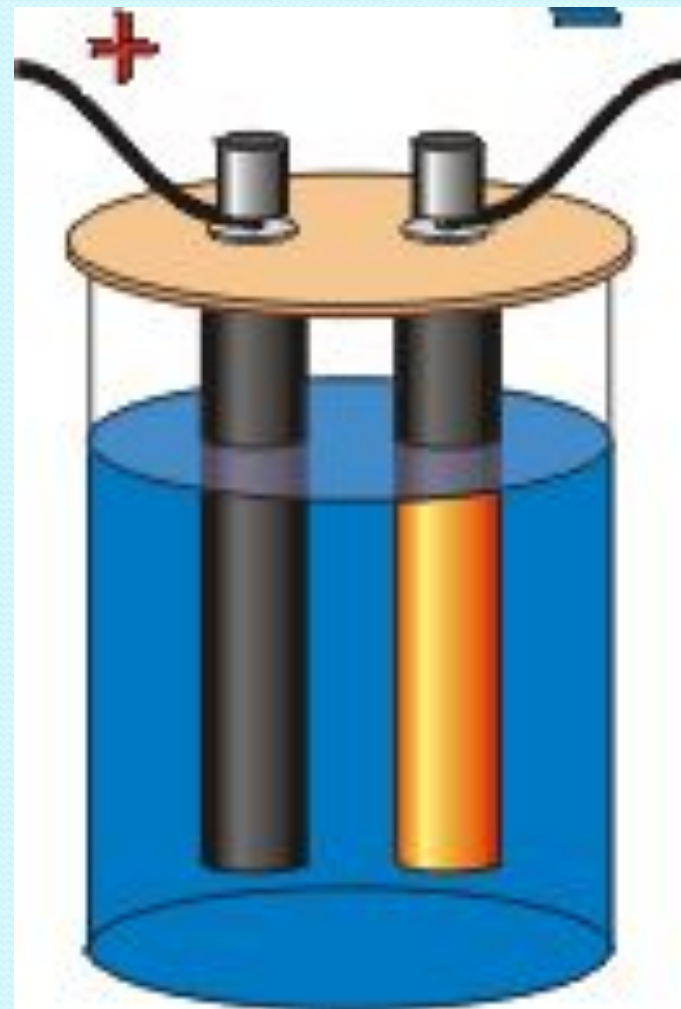
Катодный процесс (+):



Защита стальных труб, помещенных в грунт - катодная защита



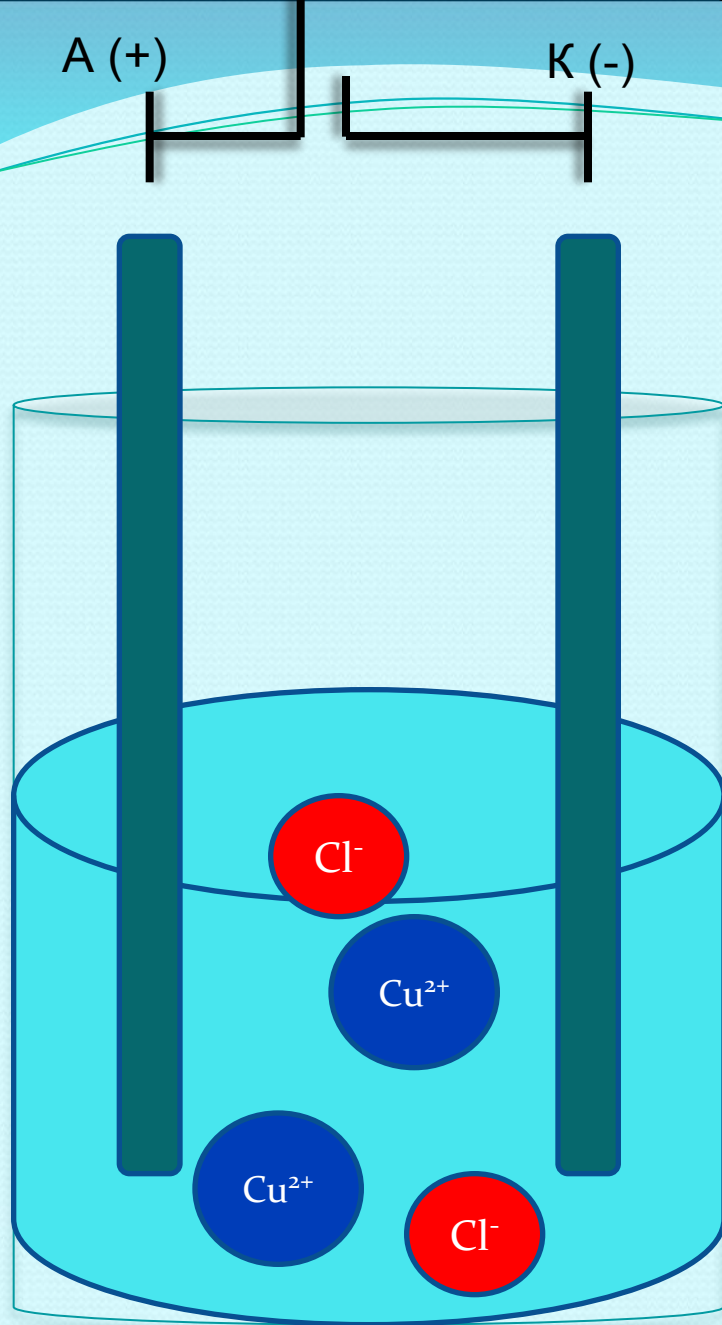
Электролиз



Электролиз –

окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиз – процесс несамопроизвольный,
т.е. $\Delta G > 0$



- ✓ В стакан налит раствор CuCl_2 , который диссоциирует на беспорядочно двигающиеся ионы Cu^{2+} и Cl^- .
- ✓ В раствор CuCl_2 погружили 2 графитовых электрода и к ним присоединили источник тока:
отрицательный полюс – КАТОД;
положительный полюс – АНОД.
- ✓ Движение ионов в растворе станет упорядоченным:
 Cu^{2+} двигается к **КАТОДУ**,
ион меди – катион.
 Cl^- двигается к **АНОДУ**,
ион хлора – анион.

- При электролизе:
 - ✓ на *отрицательном* электроде (**катоде**) идет процесс **восстановления**,
 - ✓ а на *положительном* электроде (**аноде**) идет процесс **окисления**.

- Анодные и катодные процессы зависят от природы электролита (раствор или расплав) и материала, из которого изготовлены электроды (инертный или растворимый электрод).

Анодные процессы при электролизе

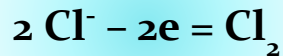
**АНОД (+),
- e (окисление)**

С растворимым анодом
(если электрод изготовлен из Me,
ионы которого есть в растворе)

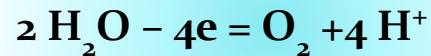


С инертным электродом
(C, Pt, графит)

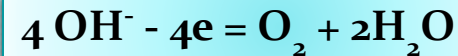
*В растворе есть
галогенсодержащие ионы
(Cl⁻, Br⁻, I⁻, кроме F⁻)*



*В растворе есть анионы
кислородсодержащих кислот
(SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ и F⁻)*



Растворы щелочей



Катодные процессы при электролизе

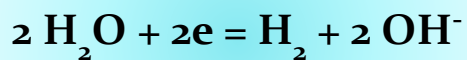
**КАТОД (-),
+ e (восстановление)**

Расплавы



Растворы

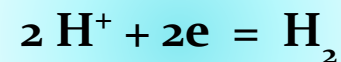
*Солей Me,
стоящих в
РСЭП до Al
(включительно)*



*Солей Me,
стоящих в РСЭП
после Al*



*Растворы сильных
кислот*



Законы электролиза

● Первый закон Фарадея:

Масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор.

$$q = I \cdot \tau$$

где q – количество электричества, Кл

I – сила тока, А

τ – продолжительность пропускания тока

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$$

Если время выражено в часах, то

$$1 \text{ А} \cdot \text{час} = 3600 \text{ Кл}$$

● Второй закон Фарадея:

Для разряда одного моль ионов на электроде через раствор необходимо пропустить столько Фарадеев электричества, сколько элементарных зарядов имеет данный ион.

Фарадей – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц)

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$$

Для выделения 1 моль вещества надо пропустить $e \cdot F$ (А·час) электричества, т.е.:

- ✓ для выделения 1 моль Ag^+ необходимо пропустить 26,8 (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль Cu^{2+} необходимо пропустить $2 \cdot 26,8$; т.е. $2e \cdot F$ (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль Br_2 необходимо пропустить $2 \cdot 26,8$; т.е. $2e \cdot F$ (А·час) электричества.
- ✓ если выделяется газ, то в расчеты берется эквивалентный объем (22,4 л).

- **Выход по току** – это отношение массы практически выделенного вещества к массе, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}) \cdot 100\%$$

Пример.

Рассчитайте массу меди, которая выделится на катоде при пропускании через раствор CuSO_4 постоянного электрического тока силой 10 ампер в течение 5 часов.

Дано:

CuSO_4 (раствор)

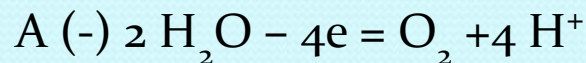
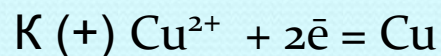
$I = 10 \text{ A}$

$t = 5 \text{ часов}$

Найти:

$m(\text{Cu}) - ?$

Решение:

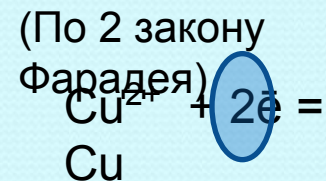


$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

Составляем пропорцию:

$$64 \text{ г меди} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2 F$$

$$X \text{ г меди} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad I \cdot t$$



(По 1 закону
Фарадея)

$$X = \frac{64 \text{ г} \cdot I \cdot t}{2F} = \frac{64 \text{ г} \cdot 10 \text{ А} \cdot 5 \text{ часов}}{2 \cdot 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}} = 59,7 \text{ г}$$

Электрод I рода

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(Zn^{2+})$$

Электрод II рода

$$\varphi_{Ag,AgCl/KCl} = \varphi_{Ag,AgCl/KCl}^0 - 0,059 \cdot \lg c(Cl^-)$$

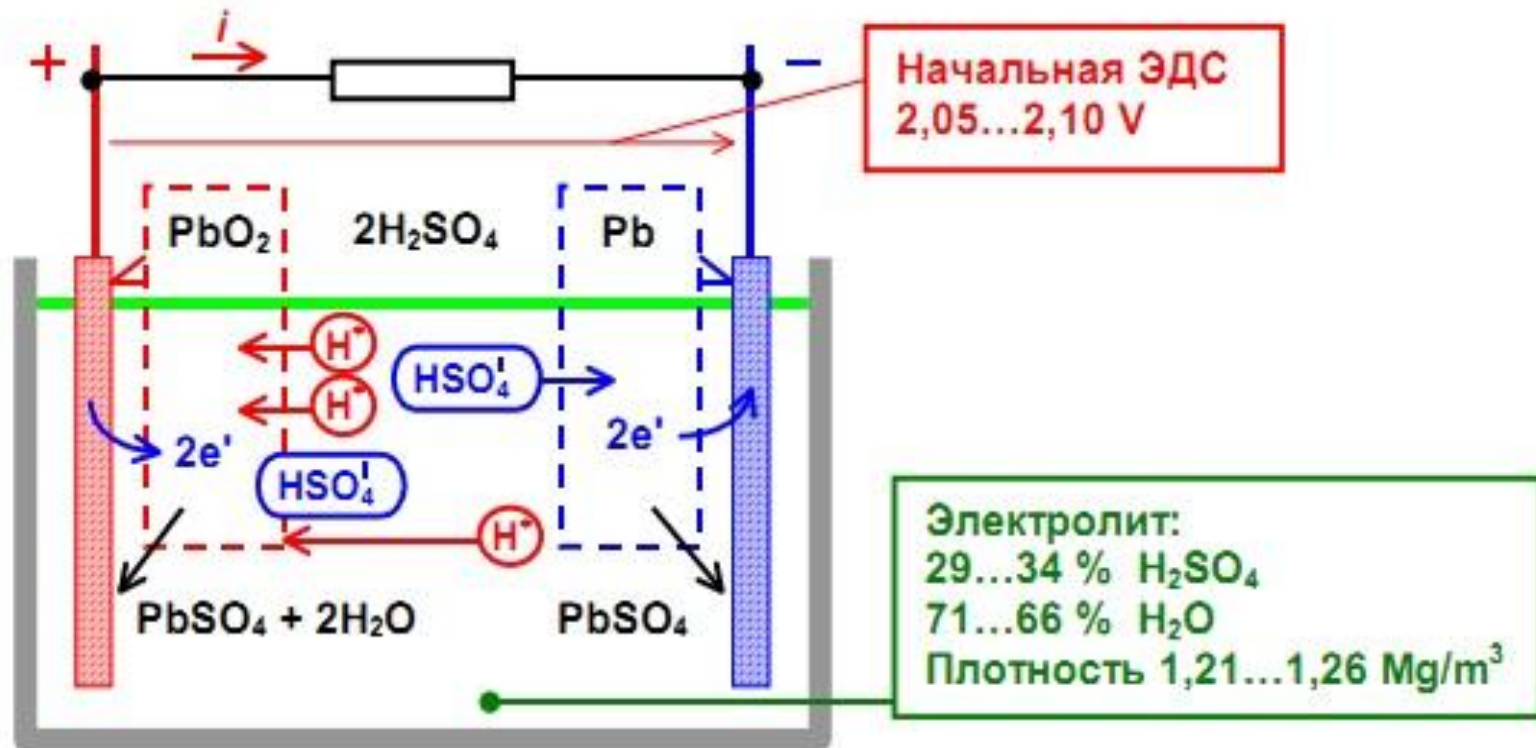
Окислительно-восстановительный электрод

$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{\text{окисл.}}{\text{восст.}}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$



Свинцовый кислотный аккумулятор



Химические реакции при заряде и разряде аккумулятора представляются формулой

