

# Электрохимические процессы

Электродные потенциалы и гальванические  
элементы

*Литература:*

*Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 2000.  
— 558 с. §§ 9.2, 9.3*

# Законы Фарадея

- 1. Масса, образующегося на электродах вещества (испытывшего электрохимическое превращение) прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества**
- 2. Равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ**

**Электрохимические процессы —  
взаимное превращение  
химической и электрической форм энергии**

**Энергия химическая →  
в электрическую**

**Энергия электрическая  
→ в химическую**

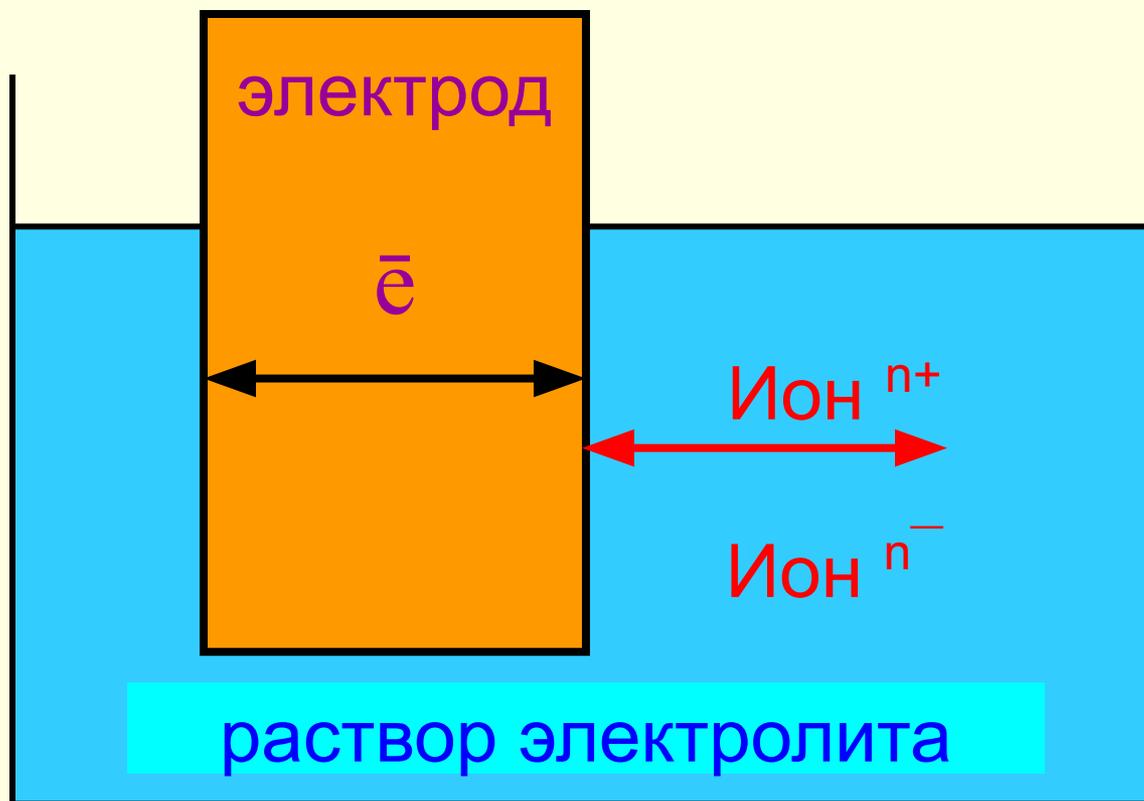
**Источники  
тока**

**Электрохимическая  
коррозия**

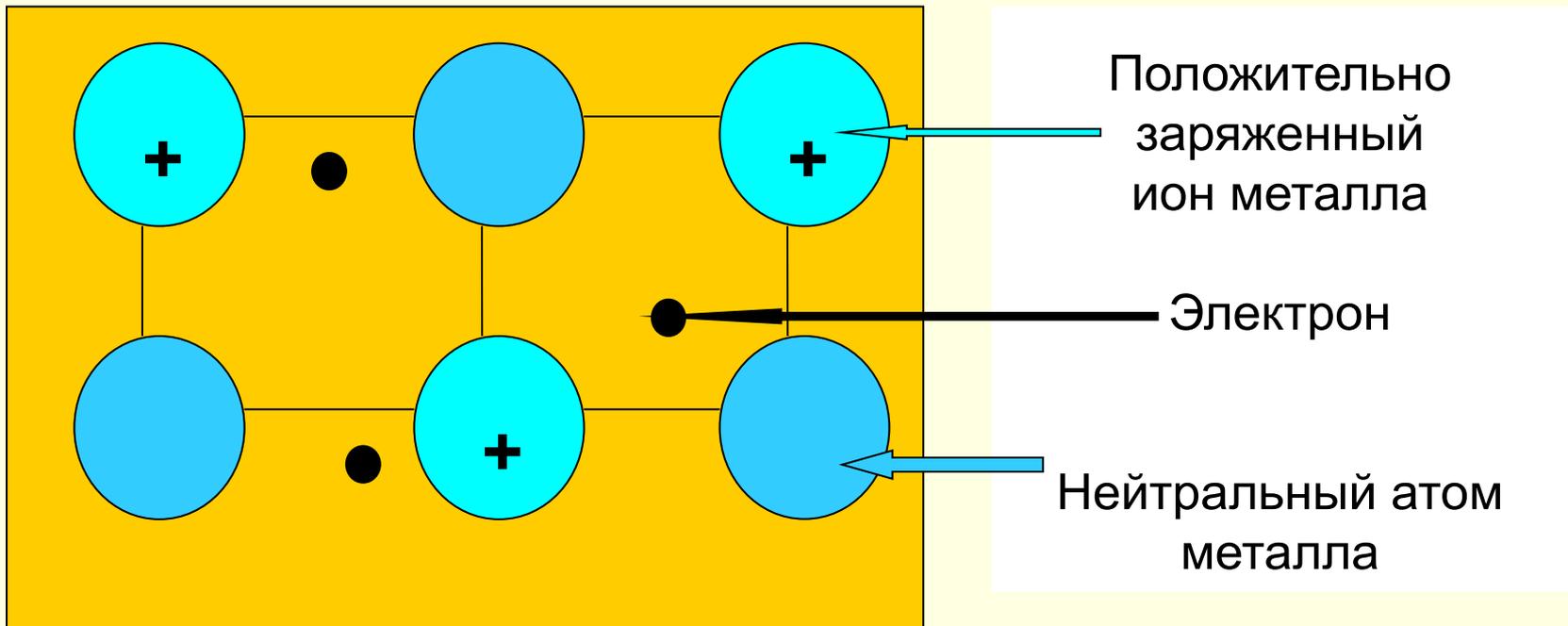
**Электролиз**



# Перенос заряда через границу «электрод — раствор»



# Схема строения кристаллической решётки металла



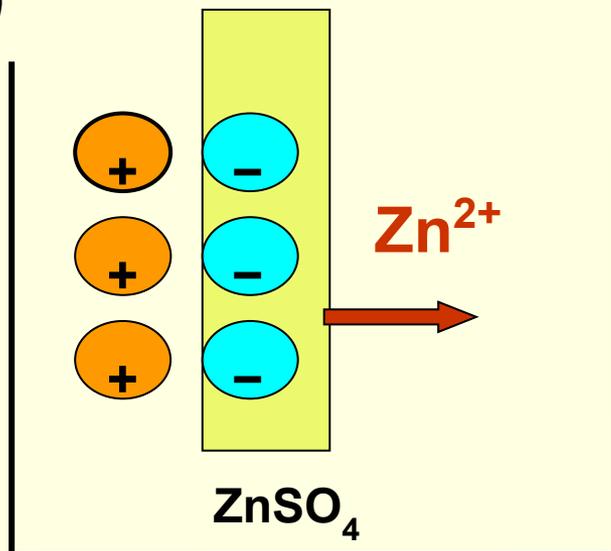
# Схема возникновения сачка потенциала на:

а) цинковом (активном) электроде

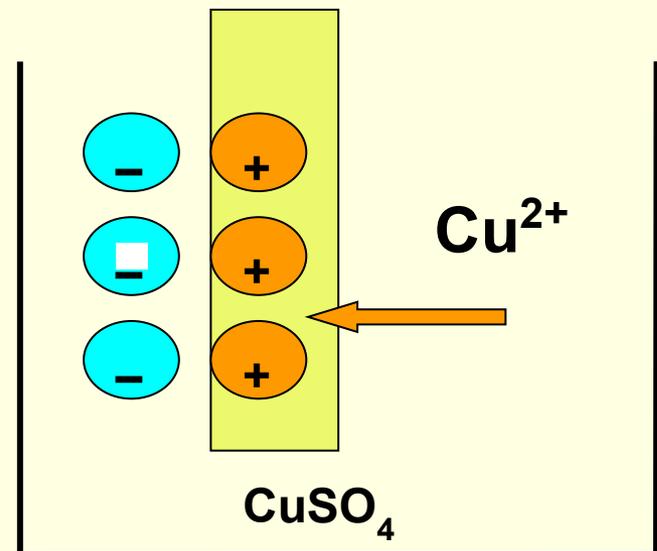
б) медном (нактивном) электроде



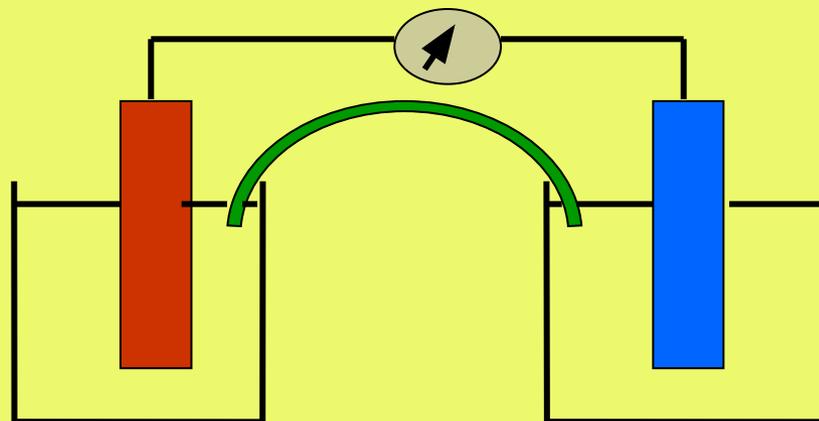
а)



б)



# Принцип экспериментального определения величины электродного потенциала



Электрод сравнения

Исследуемый электрод

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{электрода сравнения}} - E_{\text{исследуемого электрода}}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{исследуемого электрода}} - E_{\text{электрода сравнения}}$$

# Уравнение Нернста

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \lg c_{Me^{n+}}$$

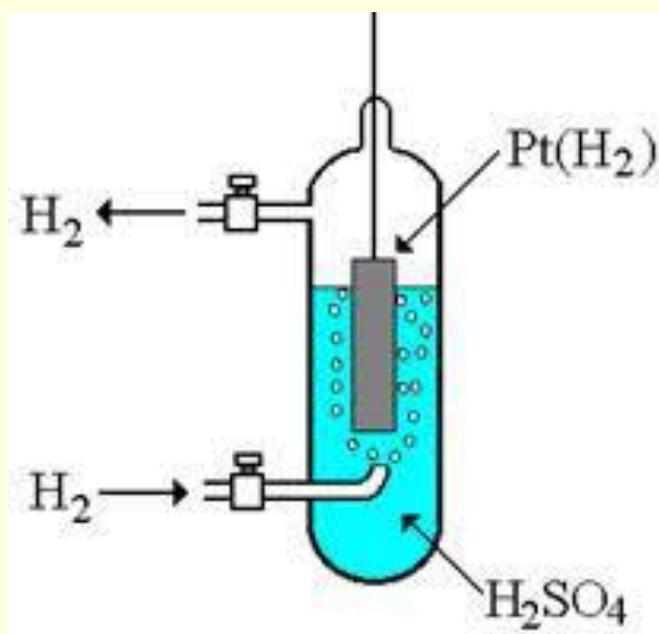
$E_{Me^{n+}/Me^0}^0$  – стандартный электродный потенциал, возникающий на границе раздела «металл – раствор» при концентрации ионов металла 1 моль/л, температуре 298 К и давлении 101 кПа;

$n$  – число электронов, принимающих участие в процессе на электроде;

$c_{Me^{n+}}$  – концентрация ионов металла в растворе.

$E_{Me^{n+}/Me^0}^0$  Зависит от природы Me, и конц. и его ионов

# Стандартный водородный электрод



$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$



$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$$

# Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

Электрод	Реакция	$E^0$ , В
$\text{Na}^+/\text{Na}^0$	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mg}^0$	- 2,38
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	$\text{Al}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Al}^0$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^0$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	- 0,40
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	$\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	- 0,13
$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+ 0,34
$\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$	+ 0,80
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}^0$	+ 1,50

# Ряд активности металлов и вычисление значения электродного потенциала

***Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au***

Стандартные электродные потенциалы активных металлов не совпадают с положением в периодической системе, так как в окислительно-восстановительных процессах учитываются не только ионизация, но и атомизация и гидратация. Три правила:

- 1) Me, стоящий в ряду напряжений левее H вытесняют его из кислот (кроме азотной)  $Mg + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ ;  $Ag + HCl \rightarrow$  реакция не идет
- 2) Чем меньше значение, тем больше восстанавливающая способность  
Me  $E^0_{Me^{n+}/Me^0}$
- 3) Каждый левее стоящий Me вытесняет Me, стоящий от него правее из растворов их солей  $Mg + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + Cu$ ;  
 $Cu + Mg(NO_3)_2 \rightarrow$  реакция не идет

## Взаимодействие металлов с растворами солей



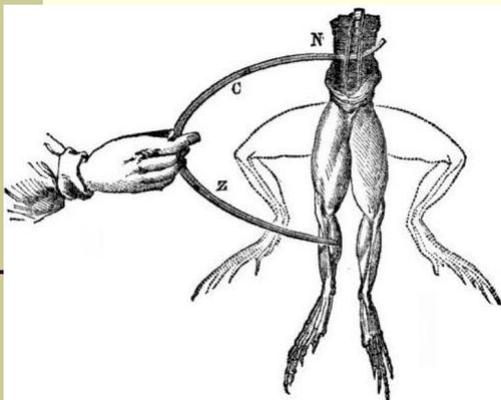
$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0} = -1,18 \text{ В}$$



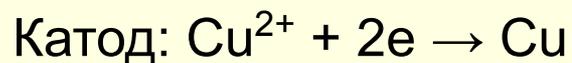
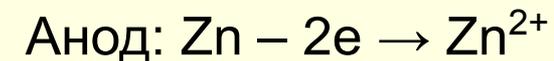
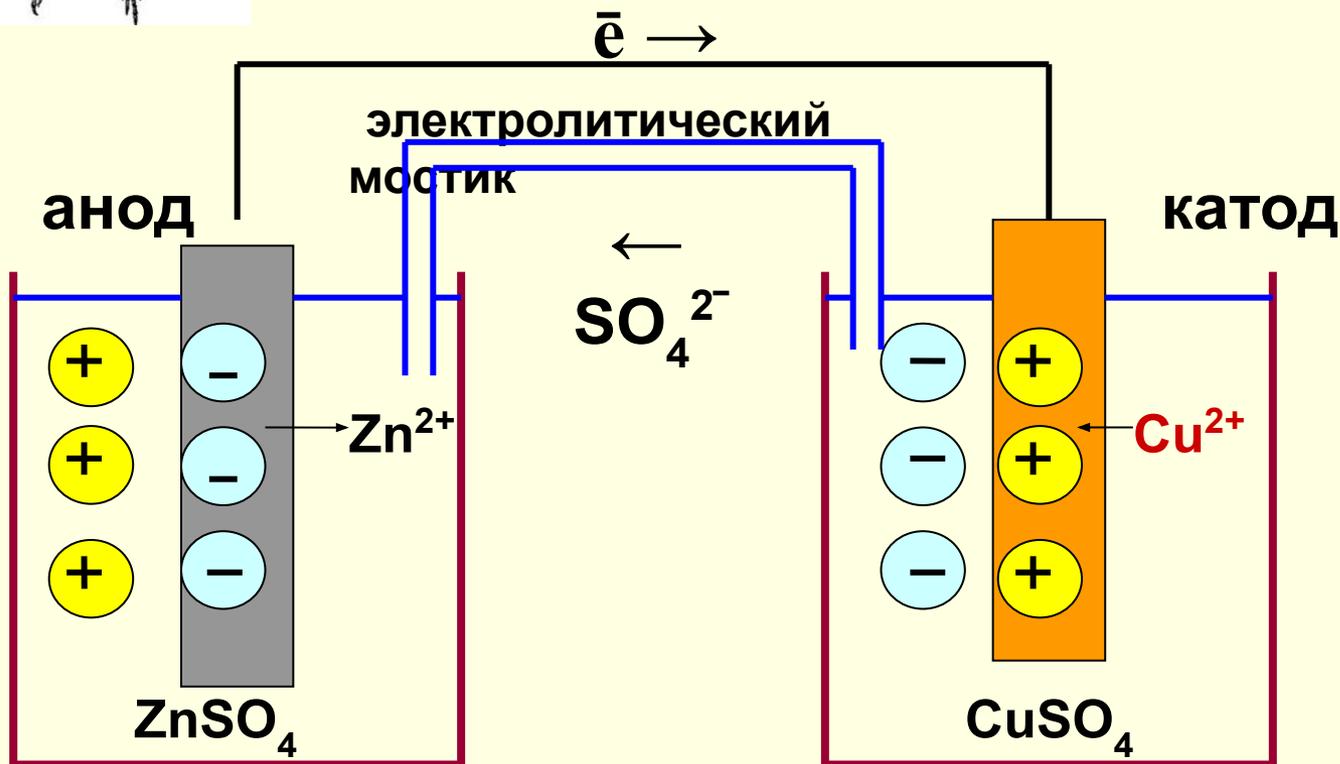
восстановитель



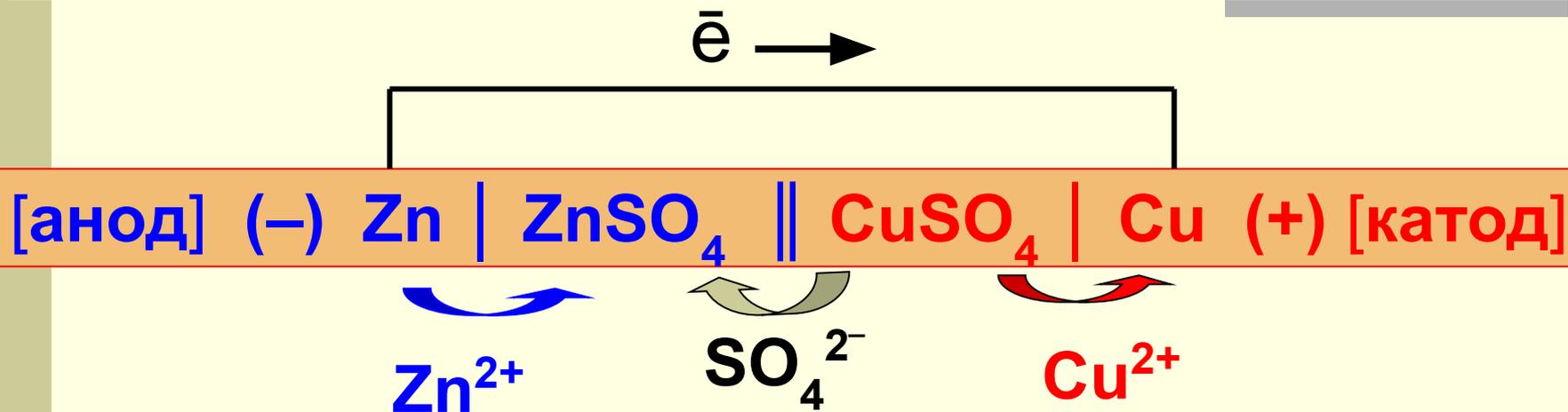
окислитель



# Принцип действия гальванического элемента



## Схема гальванического элемента и процессы на его электродах



анод:  $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$  – процесс окисления

катод:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$  – процесс восстановления

токообразующая реакция:



## Железосеребряный гальванический элемент

Железный электрод в 1,0 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

Серебряный электрод в 0,01 М  $\text{AgNO}_3$

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} &= E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} + (0,06 : n) \times \lg c_{\text{Fe}^{2+}} = \\ &= -0,44 \text{ В} + (0,06:2) \times \lg 1,0 = -0,44 \text{ В} + 0,03 (0) = -0,44 \text{ В}; \\ E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + (0,06 : n) \times \lg c_{\text{Ag}^+} = \\ &= +0,80 \text{ В} + (0,06:1) \times \lg 0,01 = +0,80 \text{ В} + 0,06 (-2) = +0,68 \text{ В} \end{aligned}$$

(Анод)  $\text{Fe} \mid \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$  (Катод)

анод:  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ; процесс окисления;  
катод:  $2\text{Ag}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Ag}^0$ ; процесс восстановления.  
ЭДС =  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = 0,68 \text{ В} - (-0,44 \text{ В}) = 1,12 \text{ В}$

# Работа гальванического элемента

- 1) Пока ЭДС не станет равным 0, т.е. выравняются ЭП электродов;
- 2) Пока не растворится материал анода;
- 3) Пока не израсходуются ионы в прикатодном пространстве.

ГЭ – источники постоянного тока, аккумуляторы, батарейки, рН-метры, потенциометры...

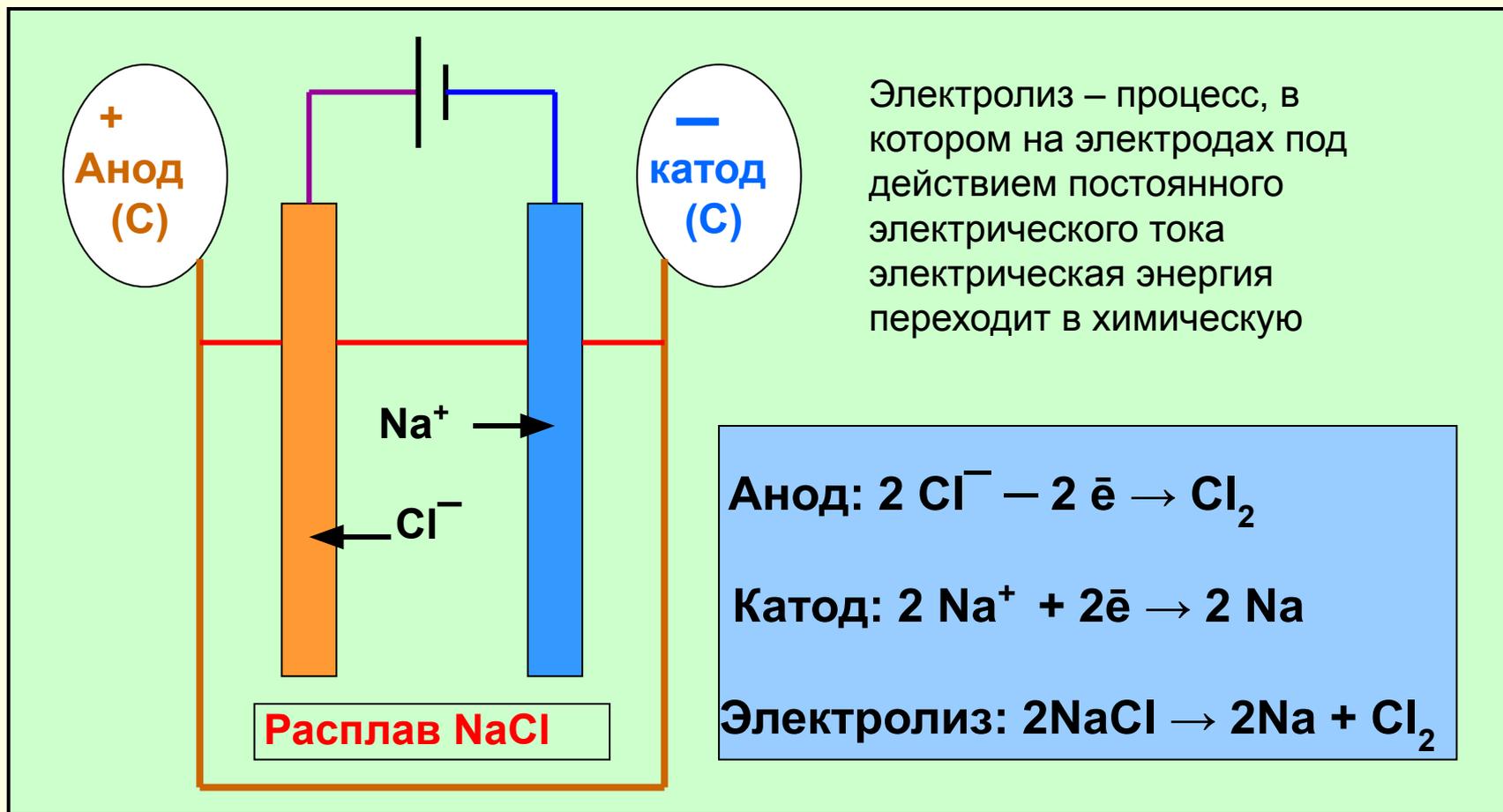


# Электролиз

## *Литература:*

*Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000.  
– 558 с. §§ 10.1 – 10.4*

## Сущность электролиза хлорида натрия



## Процессы разряда воды при электролизе

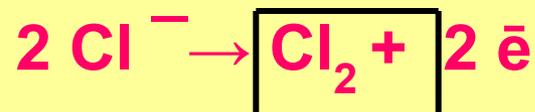
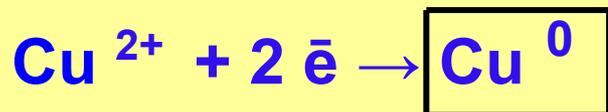
Про- цесс	Реакция среды		
	кислая	нейтраль- ная	щелочная
Катод- ный	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	
Анод- ный	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$		$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

## Схема электролиза раствора хлорида меди (II)



(-) Катод ←—  $\text{Cu}^{2+}$   
уголь

$2 \text{Cl}^-$  →— Анод (+)  
уголь

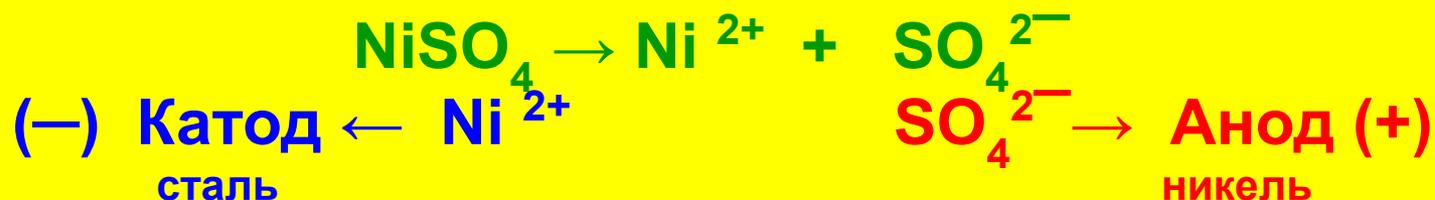


Суммарное уравнение электролиза:





## Схема электролиза раствора сульфата никеля с растворимым анодом



Суммарное уравнение электролиза:



# Законы Фарадея

- 1. Масса, образующегося на электродах вещества (испытывшего электрохимическое превращение) прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества**
- 2. Равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ**

**Пример. Вычислить массу меди, выделившейся на катоде при электролизе хлорида меди (II), проведённого при токе 10 А в течение 30 мин**

**Согласно законам Фарадея:**

$$m = (M_{\text{э}} \times I \times t) : 96500,$$

где  $m$  — масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г;

$M_{\text{э}}$  — молярная масса эквивалента, г/моль;

$I$  — сила тока, А;

$t$  — время электролиза, с;

96500 — число Фарадея, Кл/моль (А · с/моль)

**Подставим числовые значения:**

$$m = [67 \text{ г/моль} \cdot 10 \text{ А} \cdot 30 \cdot 60 \text{ с}] : 96500 \text{ А} \cdot \text{с} / \text{моль} = 12,5 \text{ г},$$

где  $67 \text{ г/моль} = M_{\text{э}}(\text{CuCl}_2) = (\frac{1}{2}M_{\text{CuCl}_2}) = \frac{1}{2} \cdot 134 \text{ г} / \text{моль}$

# Применение электролиза

- 1) Получение металлов из расплавов или водных растворов;
- 2) Очистка металлов от примесей;
- 3) Получение покрытий ( никелирование, меднение, хромирование, цинкование...);
- 4) Анодирование алюминия и его сплавов с образованием  $Al_2O_3$
- 5) Получение на катоде  $H_2$ , на аноде  $Cl_2$ , из  $HCl$  -  $F_2$
- 6) Катодная защита от коррозии
- 7) Зарядка аккумуляторов

