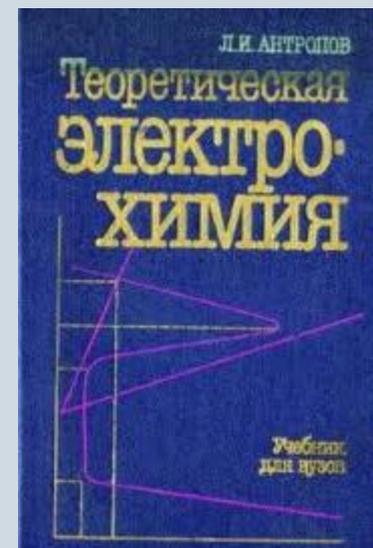


Электрохимические процессы.

Лекция подготовлена к.х.н. Востриковой Г.Ю.

2010-2011 уч.г.



Электрохимические процессы – это окислительно-восстановительные процессы, протекающие на границе раздела: **электрод – раствор.**

Электрод представляет собой металл, помещённый в водный раствор собственной соли.

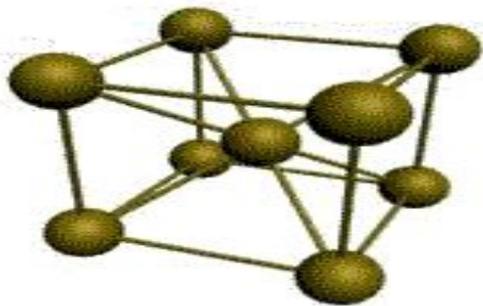
- В строительной отрасли значение данных процессов связано, прежде всего, с электрохимической коррозией металлов, которая наносит миллиардные убытки народному хозяйству. Поэтому знание сущности коррозионных процессов и факторов, влияющих на характер и скорость их протекания, имеет большое значение для выбора рациональных методов защиты строительных конструкций от коррозии.



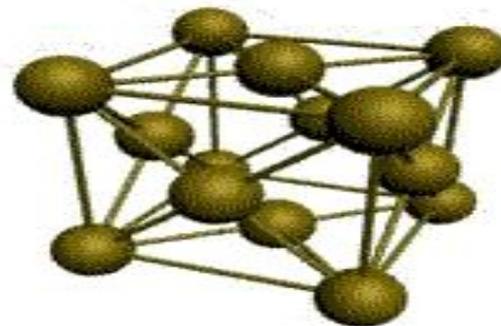
Химическая активность металлов.

Все МЕ имеют хорошую **тепло-** и **электропроводность**, **ковкость**, **металлический блеск**. Все это связано со строением и природой кристаллической решетки металлов, в узлах которой находятся **(+q)** ионы или атомы металла, а между узлами **(-q)** электроны. Химическая связь в МЕ – называется **металлической**.

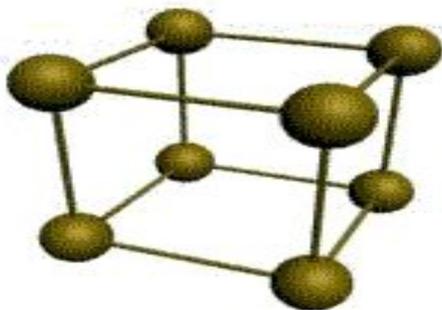
Строение кристаллической решетки металлов



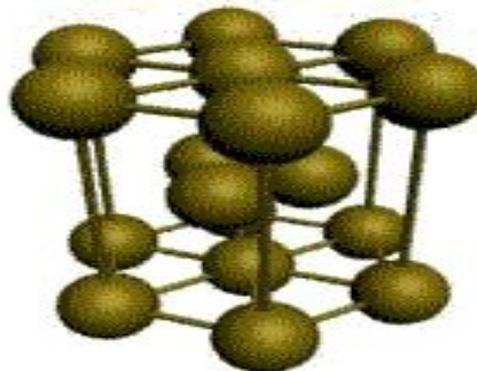
объемно-центрированная кубическая



гранецентрированная кубическая (ГЦК)



кубическая

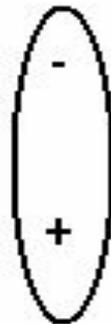
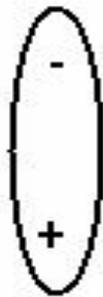
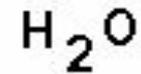
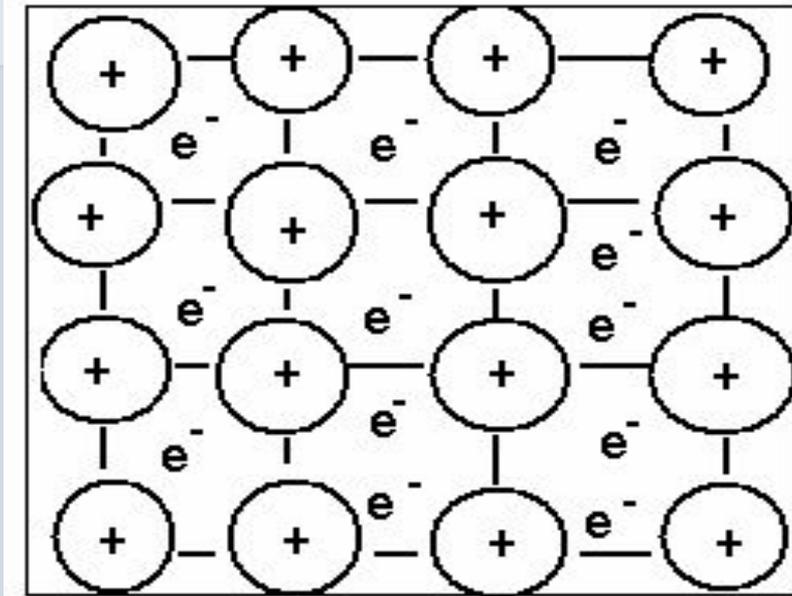


гексагональная плотноупакованная (ГП)

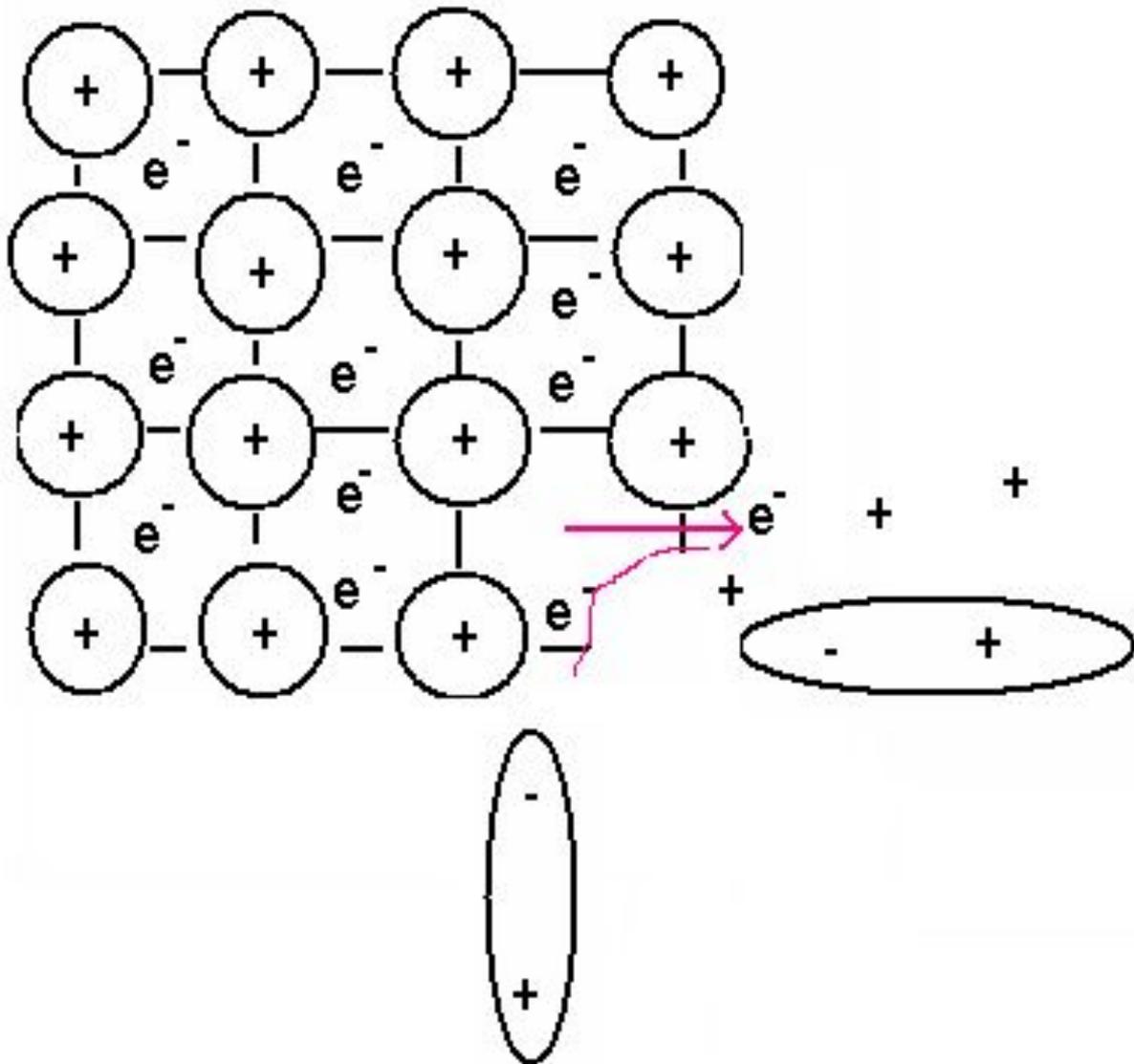
МЕ являются хорошими **восстановителями**, т.е. способны отдавать свои электроны и образовывать $+q$ ионы. Основной характеристикой восстановительной способности металлов является **электродный потенциал.**

Механизм возникновения электродных потенциалов и определение их величин

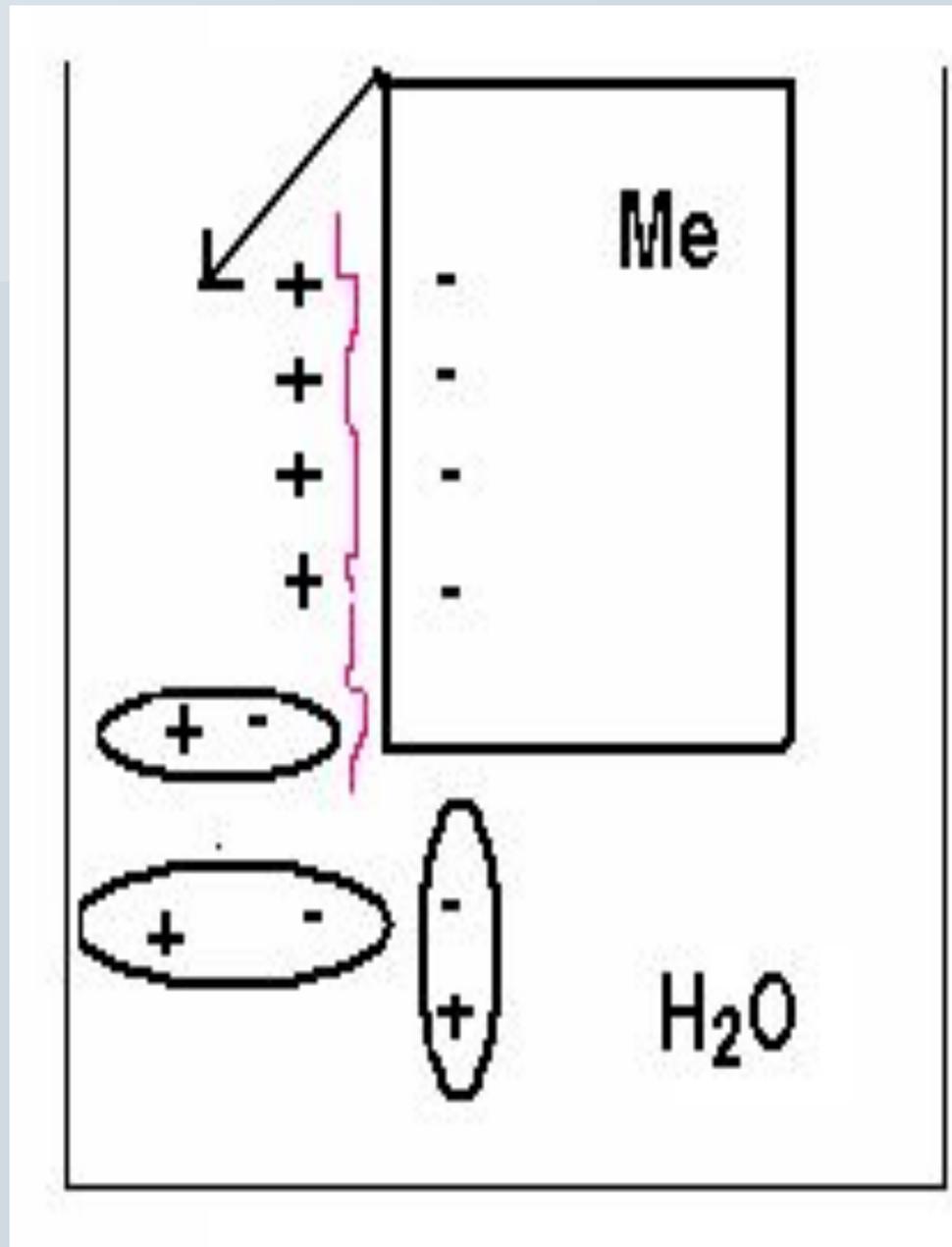
■ Если металл опустить в воду, то под действием полярных молекул воды, которые своими отрицательными диполями подходят к пластине



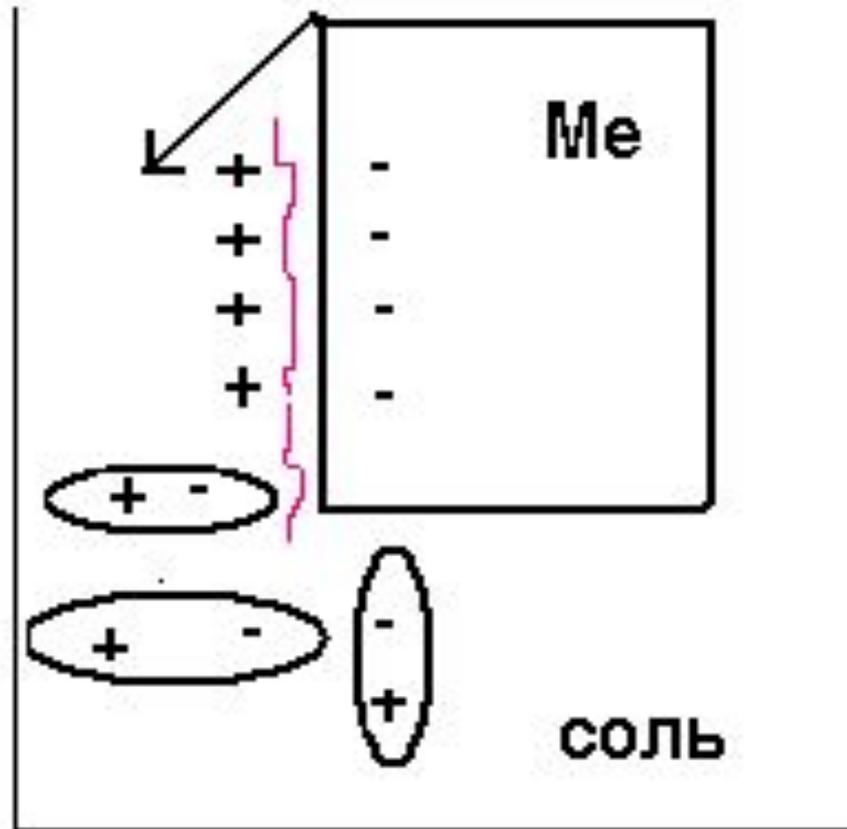
■ происходит «вырывание» положительно заряженных ионов металла от пластины в раствор, металлическая связь ослабеваает.



■ Пластина при этом заряжается (-), т.к. на ней накапливается избыток электронов, а раствор около пластины (+). Между пластиной и раствором образуется **ДЭС**, за счет притяжения разноименных зарядов. В результате пластинку металла называют электродом, а разность потенциалов называют **электродным потенциалом**.



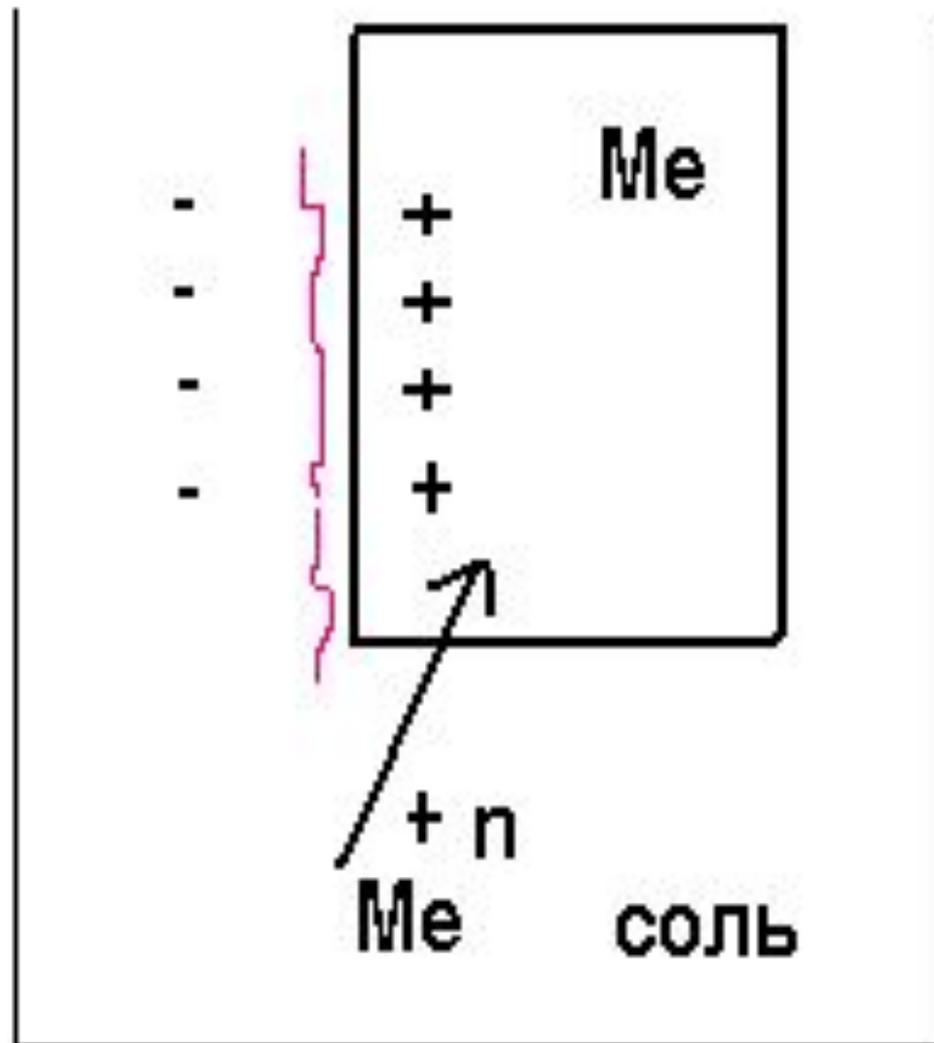
При погружении металлов в растворы собственных солей можно выделить два случая:



- 1. Переход (+q) ионов ME с металлической пластины (под действием полярных молекул воды) в раствор соли;

- 2. Переход ($+q$) ионов МЕ из раствора соли на металлическую пластину – процесс адсорбции.

- На границе металла и воды возникает двойной электрический слой, т.е. скачок потенциала, который называется равновесным электродным потенциалом.



Стандартный электродный потенциал E^0 это электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях:

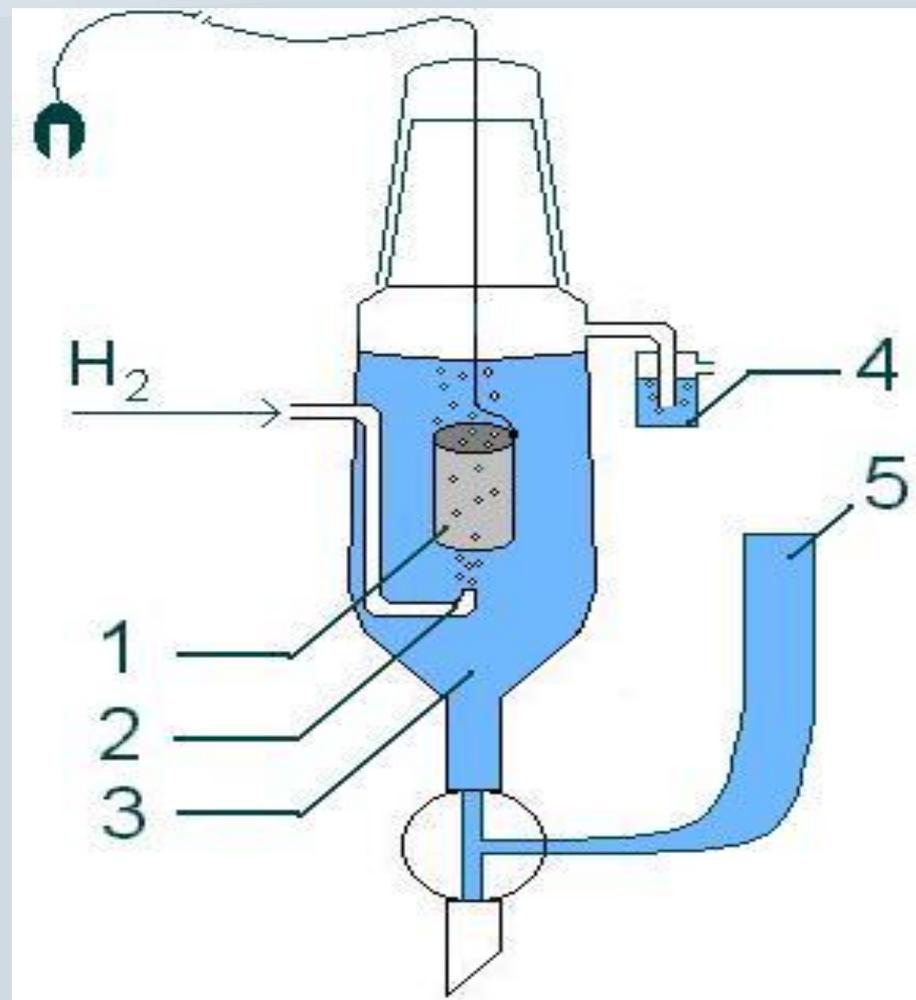
- концентрация ионов металла равна **1 моль/л**;
- температура **25°C (298 K)**;
- для газообразных веществ давление **101325 Па (1 атм.)**.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить не возможно!!!

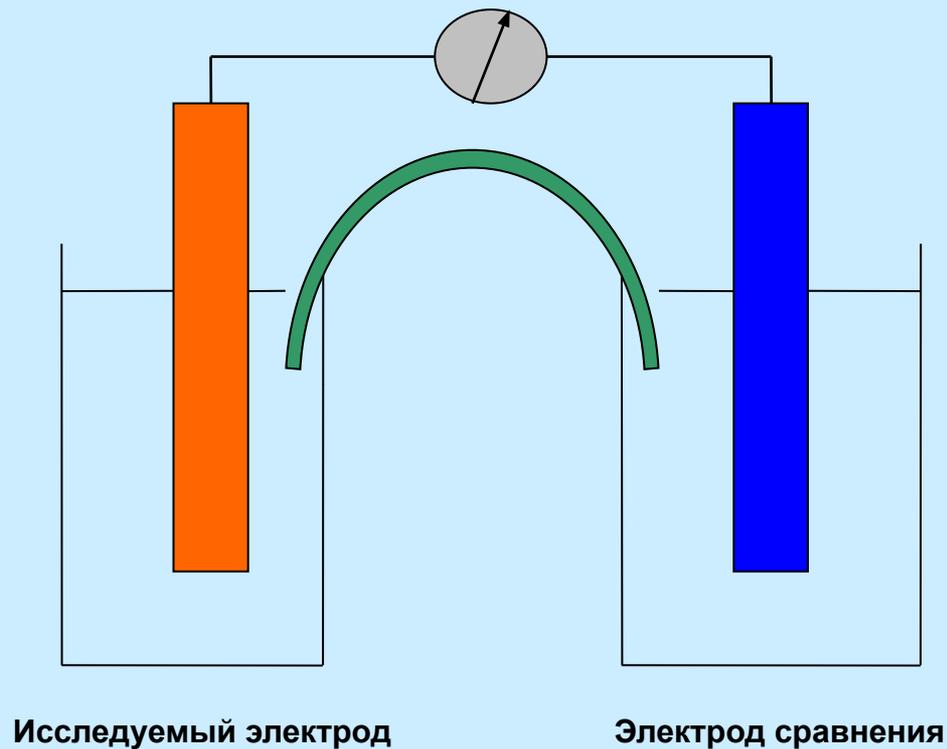
Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, выбранного в качестве электрода сравнения, потенциал которого в стандартных условиях принят равным нулю, хлоридсеребряный, каломельный и другие электроды, потенциалы которых измеряют по отношению к водородному электроду.

Водородный электрод представляет собой:

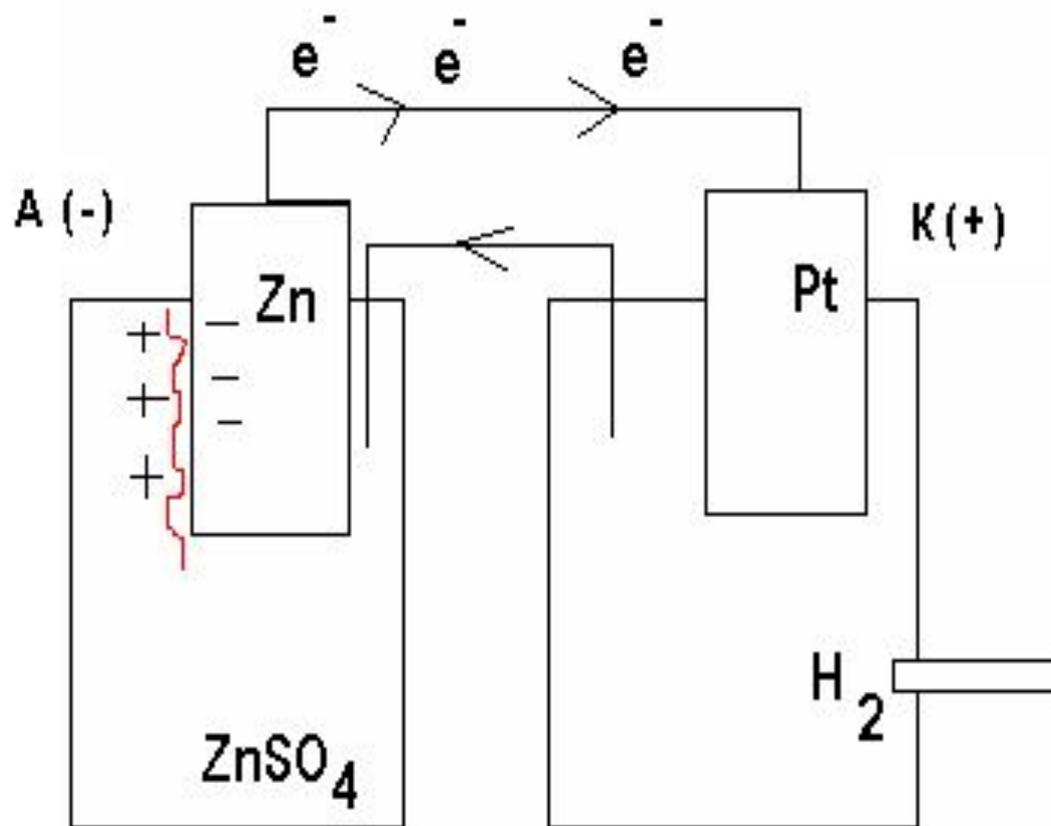
- 1. платиновый электрод
 - 2. подводимый газообразный водород
 - 3. раствор кислоты (обычно HCl), в котором концентрация $H^+ = 1 \text{ моль/л}$
 - 4. водяной затвор, препятствующий попаданию кислорода воздуха
 - 5. электролитический мостик (состоящий из концентрированного р-ра KCl), позволяющий присоединить вторую половину гальванического элемента.
- Его значение потенциала не меняется в ходе измерения.



- Для определения электродного потенциала собирают электрохимическую цепь, состоящую из исследуемого электрода и электрода сравнения, и измеряют электродвижущую силу (ЭДС) цепи.



Пример 1: испытуемый электрод **Zn** соединяют с водородным электродом.



В данной цепи было обнаружено, что с большой скоростью идет первый процесс, т.е. исследуемый электрод оказался активнее электрода сравнения | E^0 его значение E^0 получилось отрицательным, т.е. E^0 совпал с зарядом цинковой пластины;

Измеряют электродвижущую силу (ЭДС)
полученной электрохимической цепи

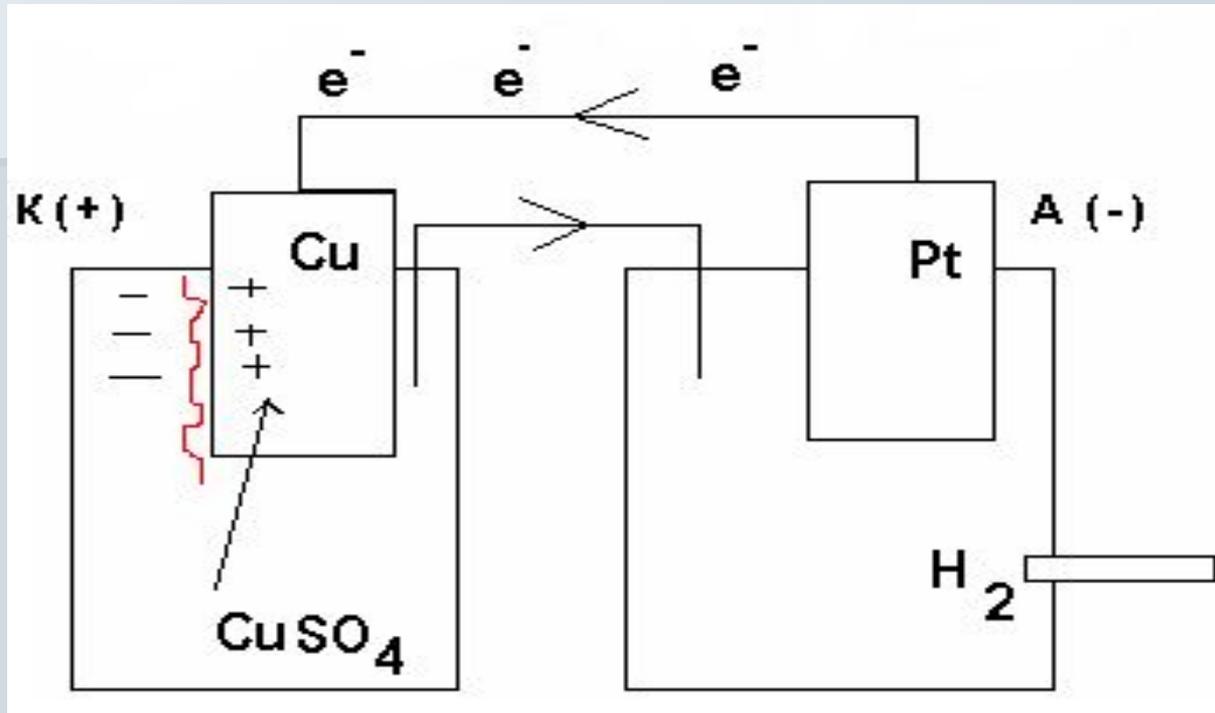
$$\mathbf{ЭДС = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}},}$$

вычисляют потенциал исследуемого электрода
по одному из следующих уравнений:

$$\mathbf{E_{\text{катода}} = ЭДС + E_{\text{анода}},}$$

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

Пример 2: составим электрохимическую цепь из водородного (электрода сравнения) и медного (**Cu**) электродов.



- В данной цепи было обнаружено, что в первоначальный момент времени до установления равновесия с большой скоростью идет второй процесс. Это свидетельствует о том, что исследуемый электрод оказался менее активным, чем электрод сравнения. возникший на границе раздела двух сред **металл – раствор** получился при расчете (+), т.е. значение E^0 совпадает с зарядом медной пластины.

- Таким образом с помощью представленного метода были получены значения **электродных потенциалов** для различных металлов в стандартных условиях (E^0). Расположив E^0 в порядке возрастания алгебраической величины получили ряд стандартных электродных потенциалов (ряд активности, ряд напряжения). Этот ряд делится водородом (H) на две части.

- **Ряд активности:**

Na, Ca, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb **H** Cu, Hg, Ag, Au

Стандартные электродные потенциалы всех металлов – это табличные данные.

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}^0$	- 3,05	$\text{Cr}^{+3} + 3e \rightarrow \text{Cr}^0$	- 0,74
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}^0$	- 2,93	$\text{Fe}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	- 0,44
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}^0$	- 2,87	$\text{Sn}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Sn}^0$	- 0,14
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}^0$	- 2,71	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$	- 0,13
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,36	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2^0$	0
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}^0$	- 1,66	$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}^0$	+ 0,22
$\text{Mn}^{2+} + e \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,18	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	+ 0,34
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	- 0,76	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$	+ 0,80

Уравнение Нернста:

$$E_{Me^{+n}/Me^0} = E^0_{Me^{+n}/Me^0} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{+n}}$$

где $R = 8.31$ Дж/моль·К,

$T = 298$ К,

$F = 96500$ Кл,

n – число электронов участвующих в электродном процессе.

- Если в формулу подставить значения R, T, F и от $\ln \rightarrow \lg$, то формула примет следующий вид:

$$E_{Me^{+n} / Me^0} = E^0_{Me^{+n} / Me^0} + \frac{0.059}{n} \lg C_{Me^{+n}}$$

E^0 — зависит от температуры, природы металлов и концентрации растворов солей

- **Пример.** Рассчитайте электродный потенциал цинкового электрода, если концентрация ионов цинка равна 0,1 моль/л.

- **РЕШЕНИЕ:**

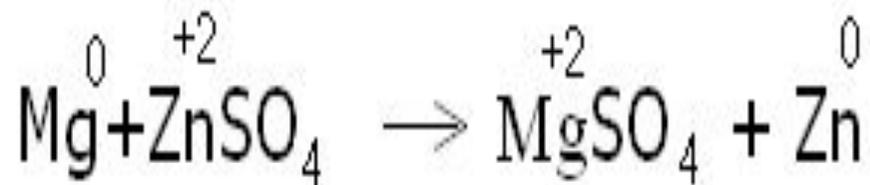
$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-1} = -0.799 \text{ В}$$

Выводы из ряда напряжения:

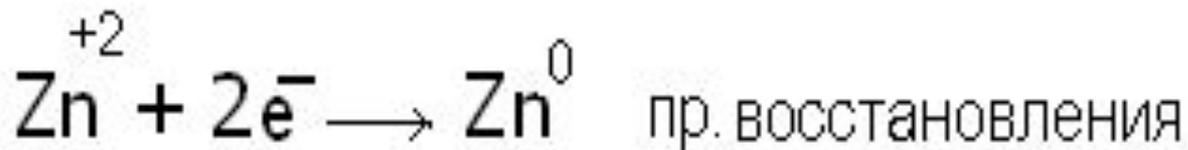
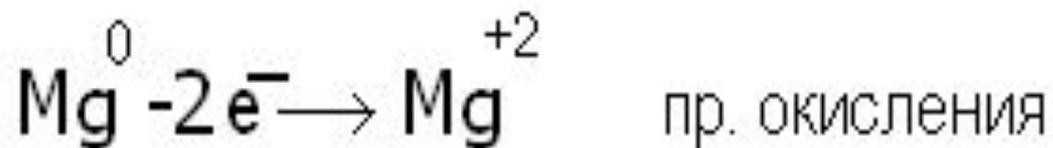
- 1. Me –это элементы, которые за счет отдачи электронов являются **восстановителями**.

Восстановительная способность Me зависит от их активности. Чем меньше E^0 , тем Me являются более активными, поэтому все левее стоящие Me в ряду напряжения способны вытеснять правее стоящие Me из растворов их солей.

НАПРИМЕР:



окис.-восстан. реакция



2. Металлы стоящие в ряду активности левее (H) способны восстановить (H) из кислот (исключение: азотная и азотистая кислоты). Из HNO_3 и HNO_2 кислот происходит восстановление оксидов азота I или II.

НАПРИМЕР:

$\text{Me (акт.)} + \text{HNO}_3 \text{ (разб.)} \rightarrow$
соль + оксид азота (I) + вода;

$\text{Me (акт.)} + \text{HNO}_3 \text{ (конц.)} \rightarrow$
соль + оксид азота (II) + вода;

3. Ме стоящие в ряду активности правее (H) не способны восстановить (H) из кислот (исключение: азотная и азотистая кислоты). Из HNO_3 и HNO_2 кислот происходит восстановление оксидов азота II или IV.

НАПРИМЕР:

■ $\text{Me (пас.)} + \text{HNO}_3 \text{ (разб.)} \rightarrow$
соль + оксид азота (II) + вода;

■ $\text{Me (пас.)} + \text{HNO}_3 \text{ (конц.)} \rightarrow$
соль + оксид азота (IV) + вода;