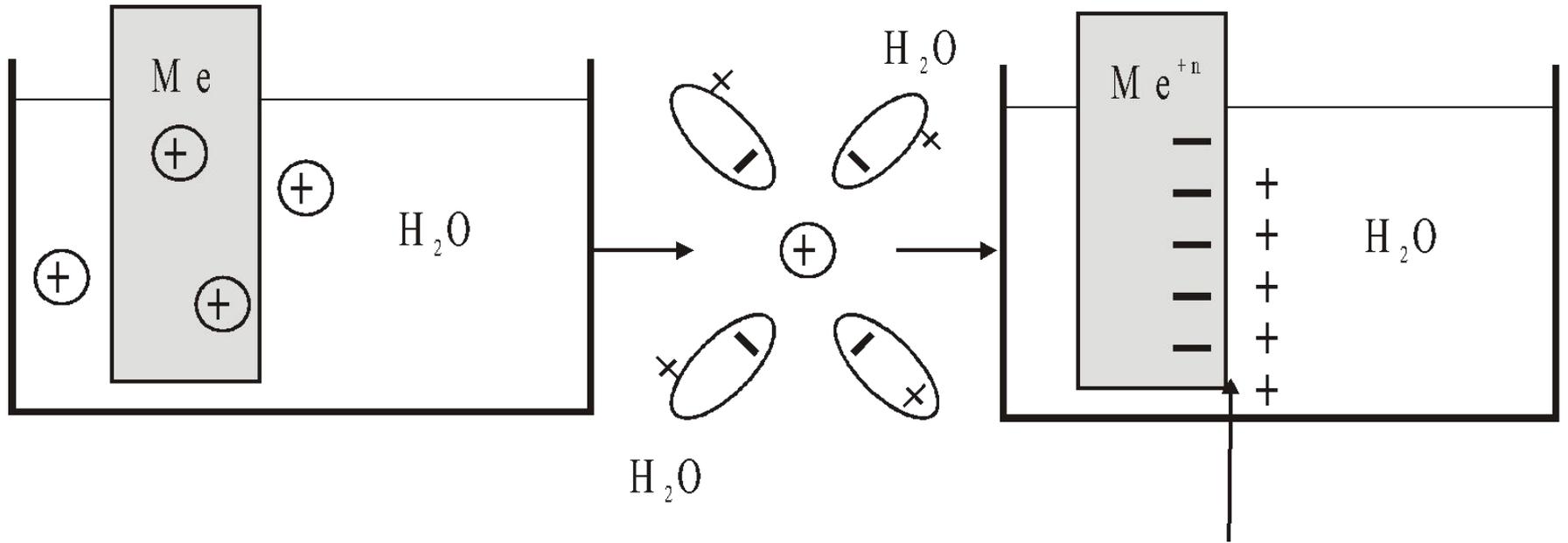


# **Лекция 7**

## **Электрохимические процессы**

# Двойной электрический слой. Электродные потенциалы

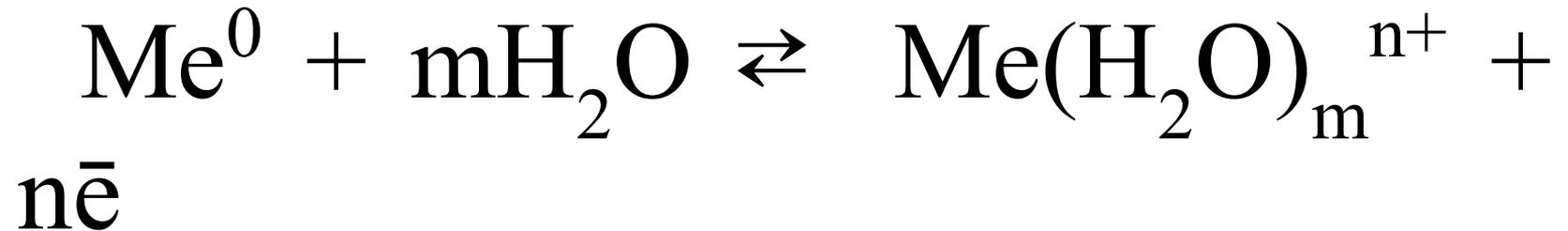


Двойной электрический слой

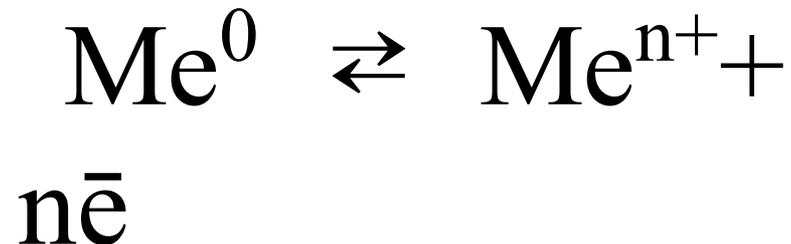
по схеме:



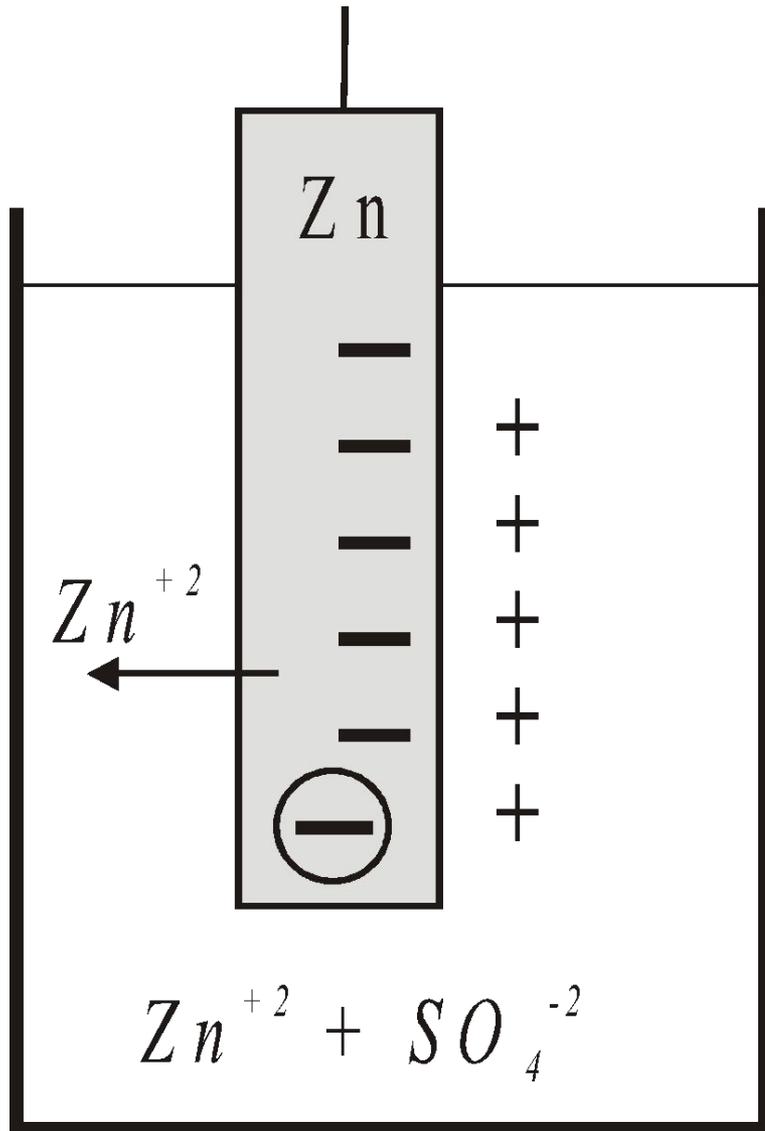
С течением времени устанавливается  
равновесие:



Или упрощенно:



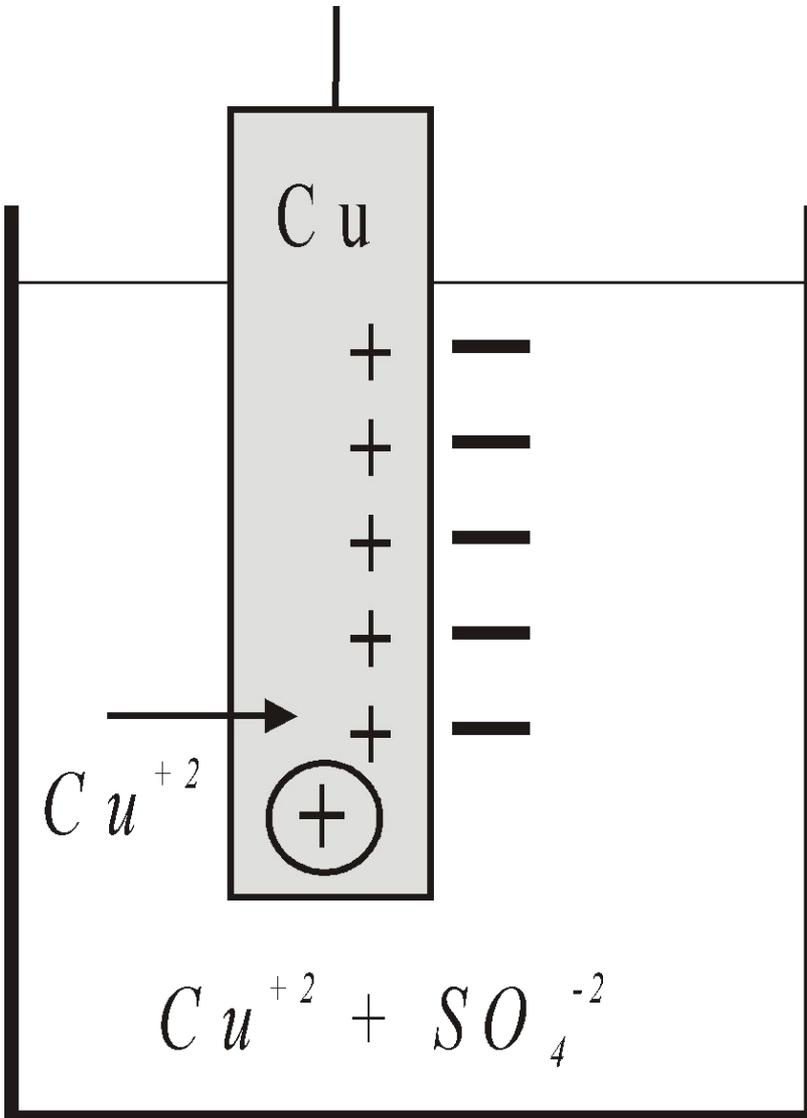
# Влияние природы металла



*Активные металлы*



# *Малоактивные металлы*



# Электродный потенциал (E, φ, [В])

Если концентрация ионов равна 1 моль/л при температуре 25°C, то электродный потенциал называют **стандартным электродным потенциалом E°(φ°)**.

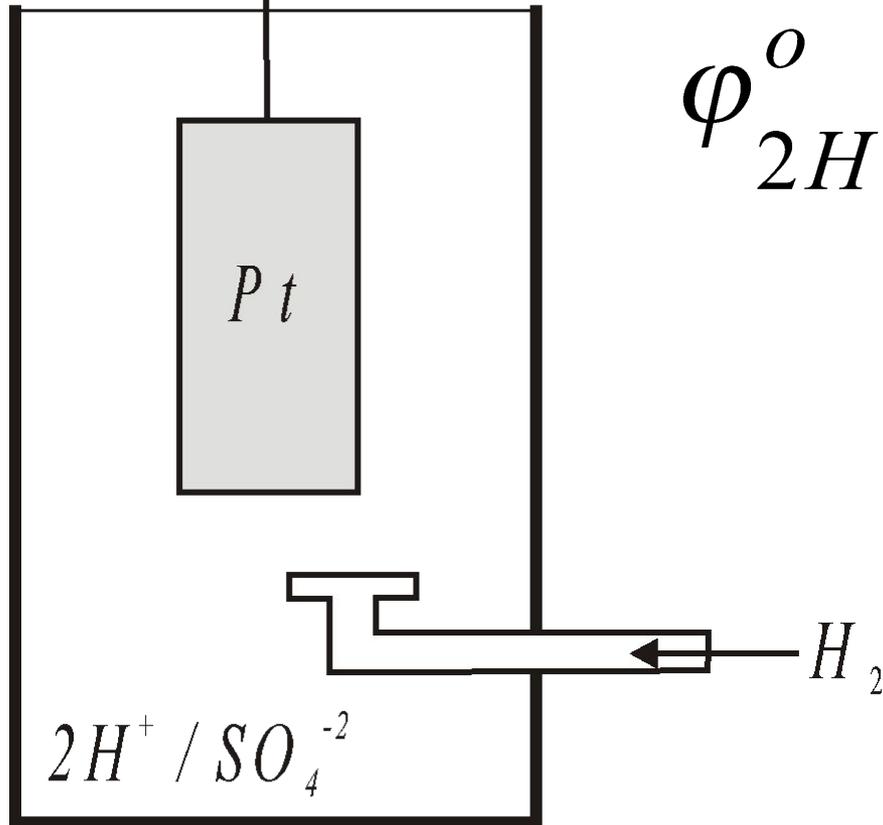
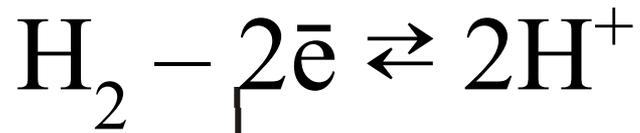
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^{\circ} = -0.76 \text{ В}$$

для полуреакции  $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$

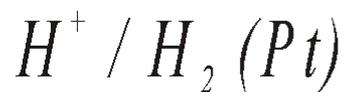
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} = +0.34 \text{ В}$$

для полуреакции  $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

# Водородный электрод



$$\varphi^{\circ}_{2H^+ / H_2} = 0.00V$$



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности



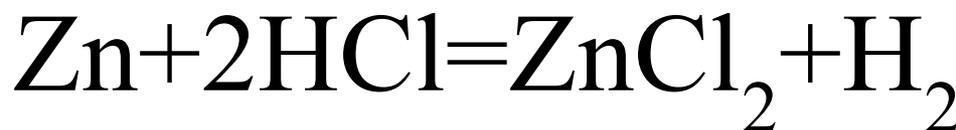
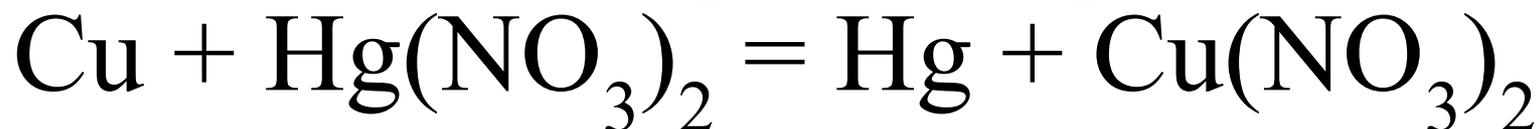
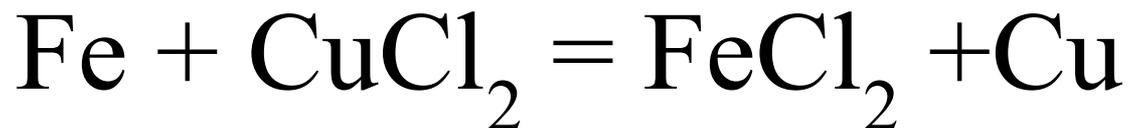
# РЯД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

H, As, I, Si, P, Se, C, S, Br, Cl, N, O, F

усиление электроотрицательности



*Пример:*



# Таблица стандартных электродных потенциалов характеризует химическую активность металлов.

1. чем меньше электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность и тем активнее металл
2. металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал и стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных растворов кислот (кроме азотной кислоты);
3. каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые в ряду напряжений стоят после него.

## формула Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}]$$

$\varphi^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал (В);

$F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/экв);

$R$  – универсальная газовая  
постоянная (8,314 Дж/моль);  
 $T$  – фактическая температура (298 К);  
 $n$  – число электронов, принимающих  
участие в процессе;

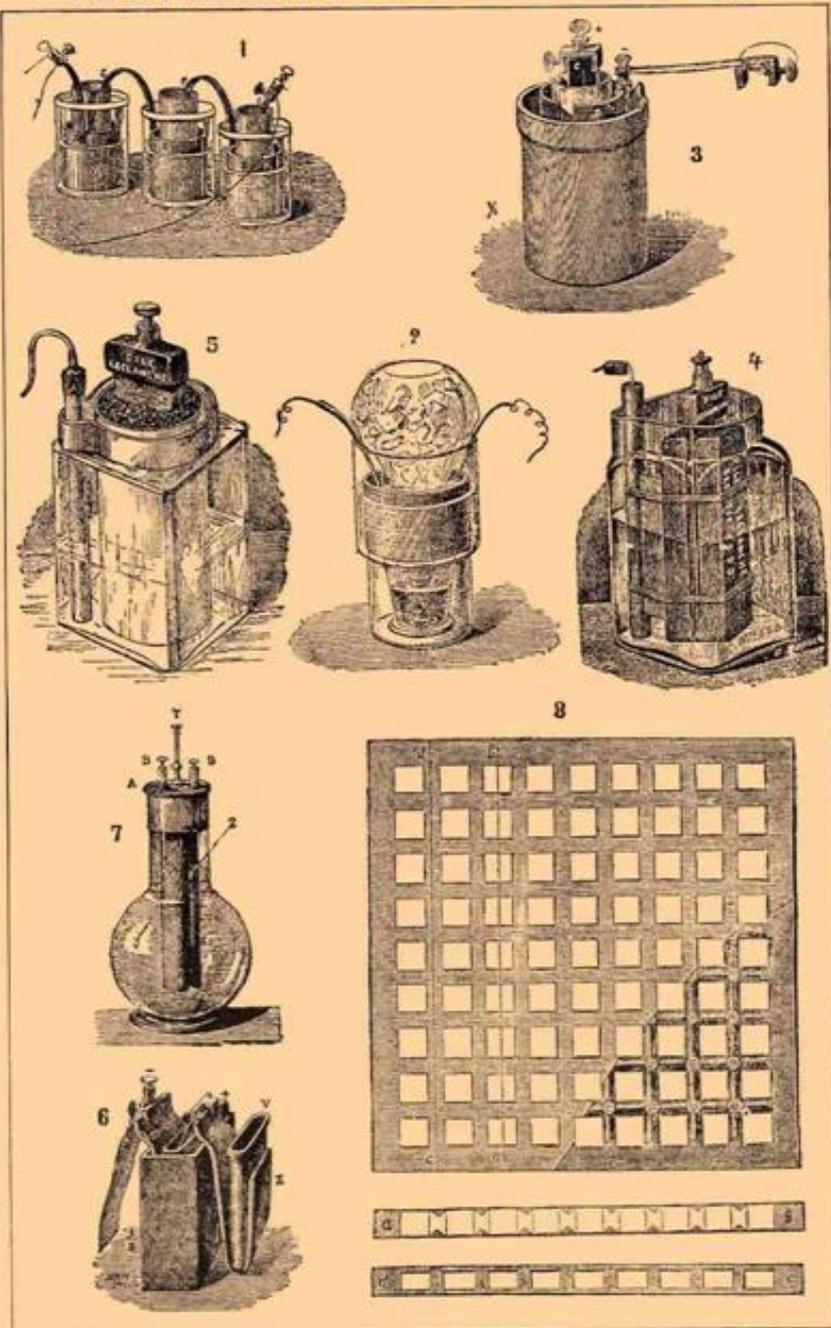
$[Me^{n+}]$  – концентрация  
(активность) ионов  
металла в растворе  
(моль/л)

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Цинковая пластинка погружена в 0,01 М раствор её соли

$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^o}^o = -0.76V \quad \varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

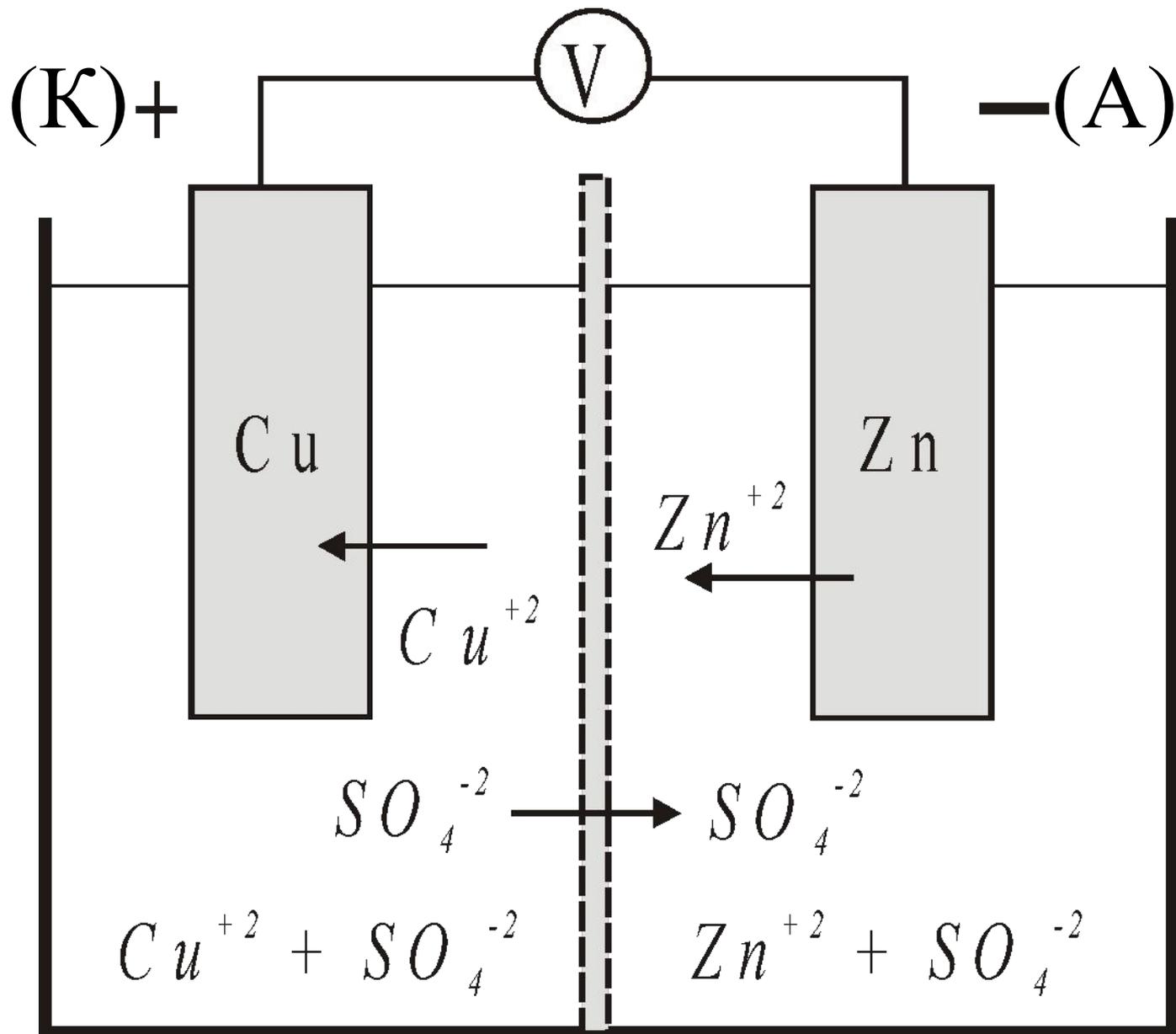
$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^o} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0.819V$$

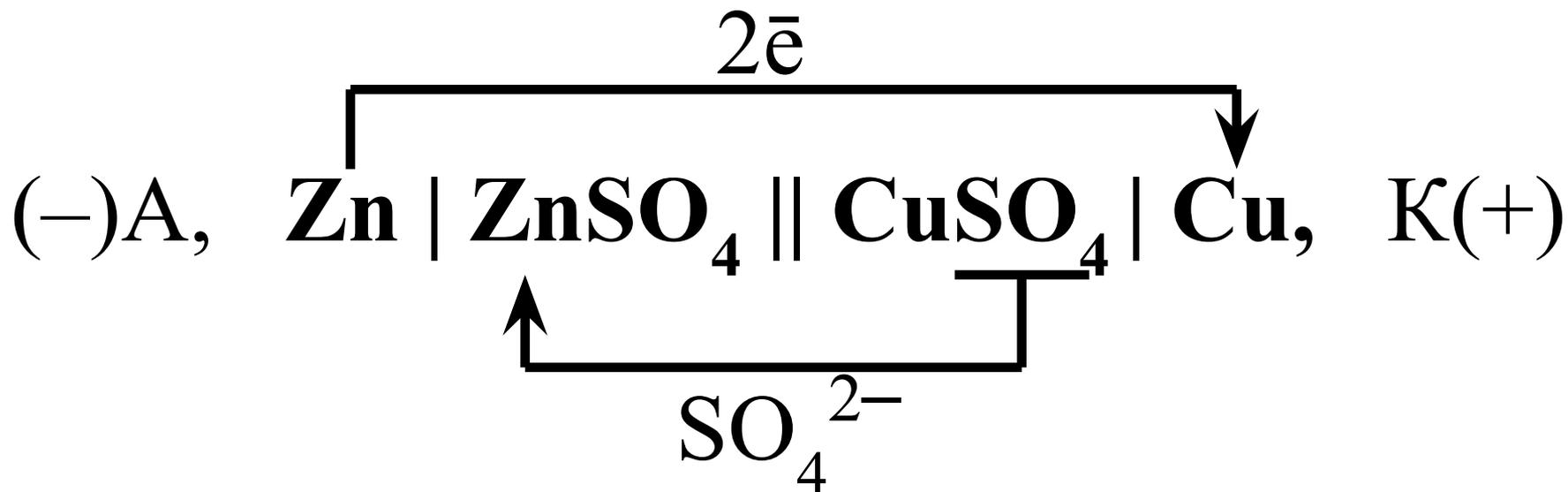


# Гальванически е элементы (ГЭ)

\*) Описание см. в тексте.

# Элемент Даниэля-Якоби

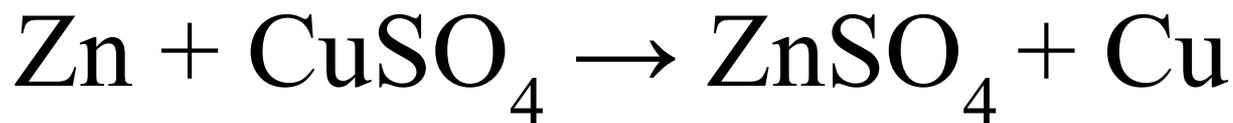
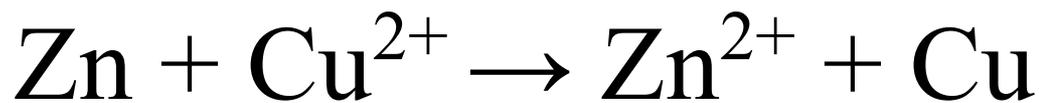




(-)А:  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  окисление

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnSO}_4$  (вторичный процесс)

(+)К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$  восстановление



## ЭДС при стандартных условиях:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{катода}}^{\circ} - \varphi_{\text{анода}}^{\circ}$$

Для элемента Даниэля-Якоби:

$$\begin{aligned}\text{ЭДС} &= \varphi_{\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}}^{\circ} = \\ &= 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В}\end{aligned}$$

# Формула Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

$\varphi^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал (В);

$n$  – число отданных или принятых электронов;

$[Me^{n+}]$  – концентрация ионов металла в растворе (моль/л).

*Пример:*

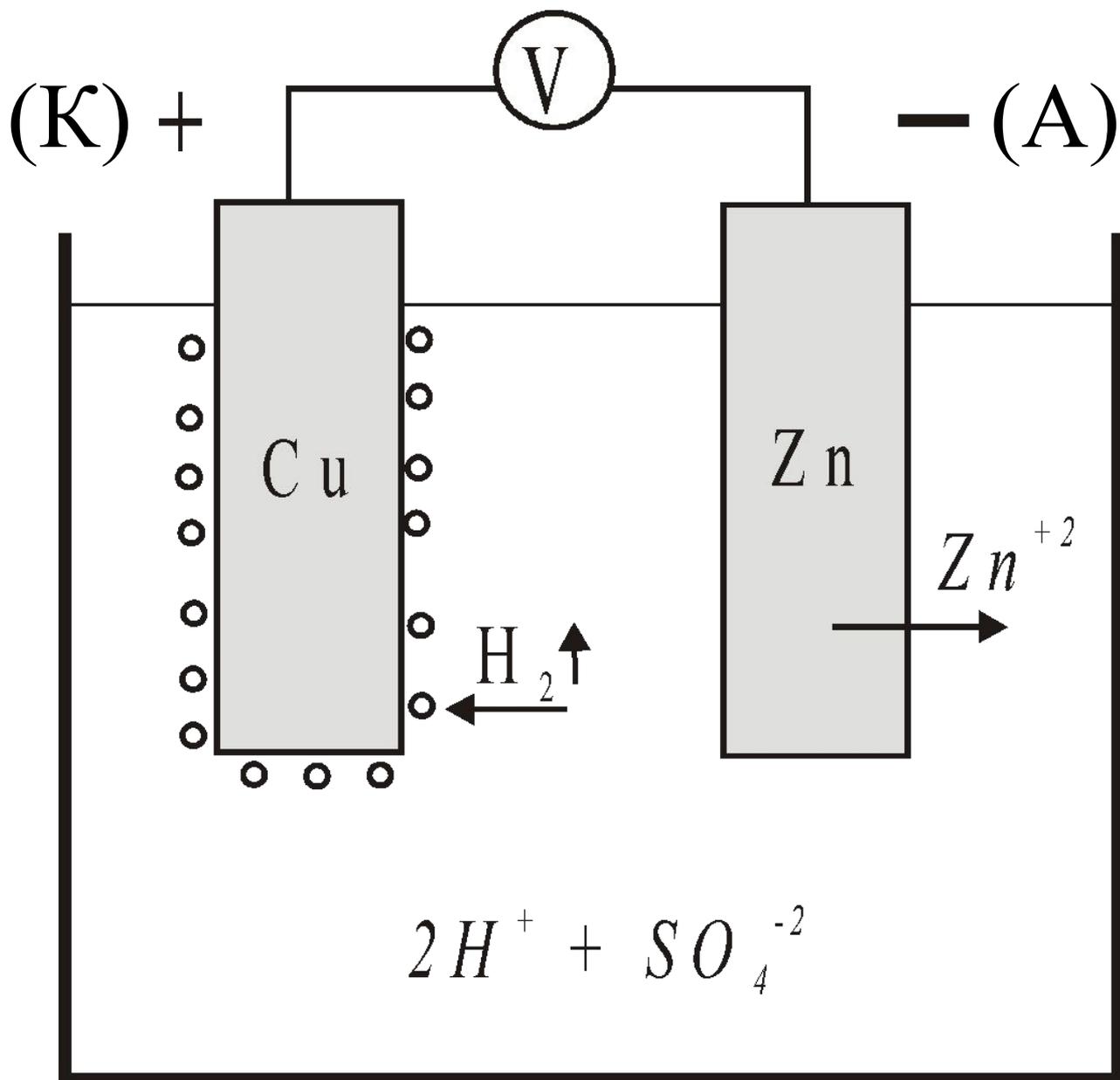
Цинковая пластинка погружена в 0,01 м раствор её соли.

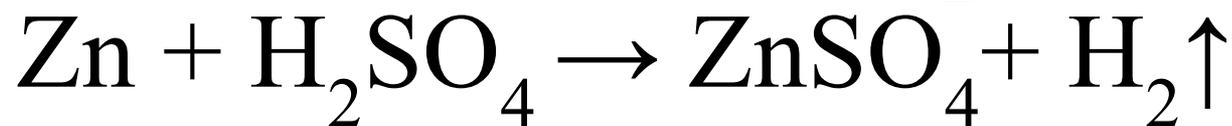
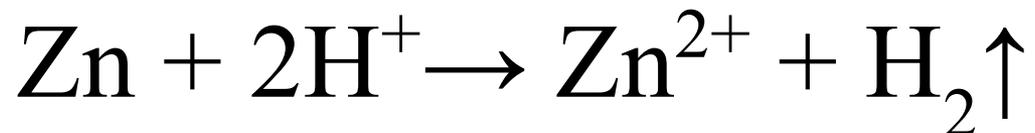
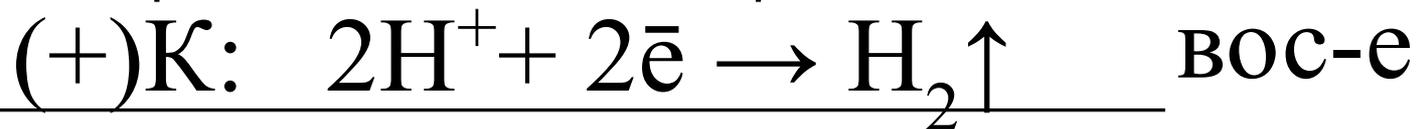
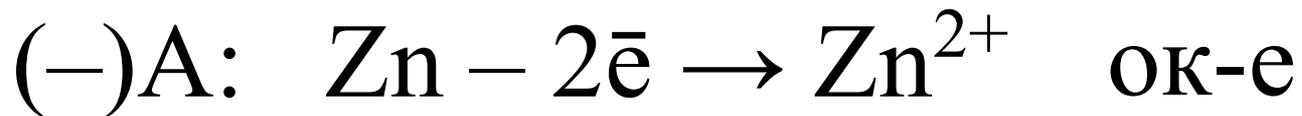
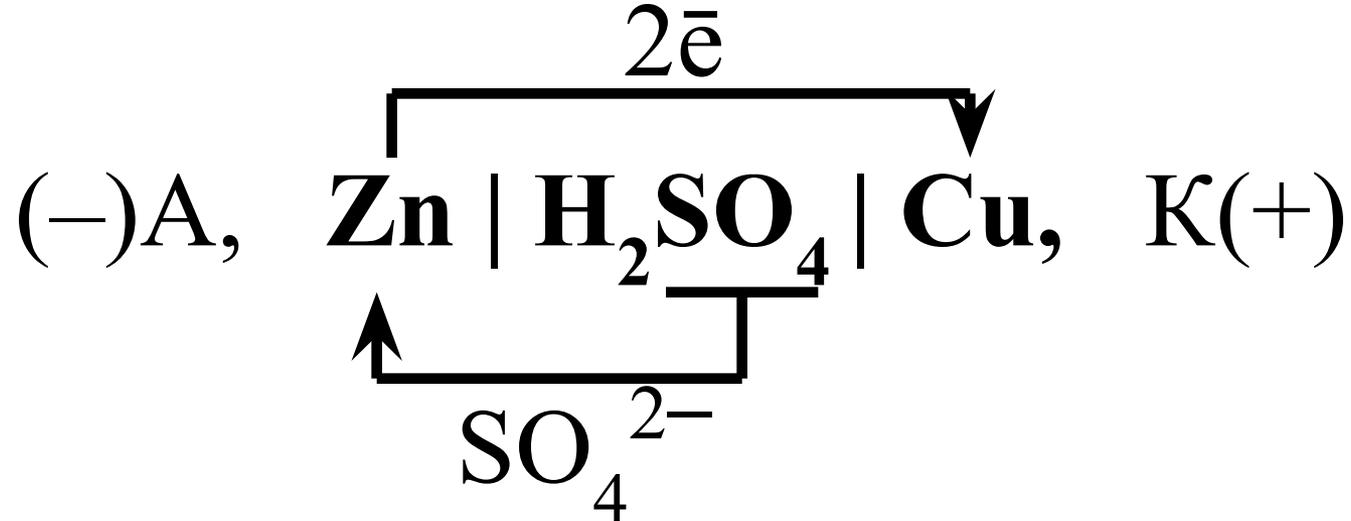
$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^0}^0 = -0.76B$$

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

$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^0} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0.819B$$

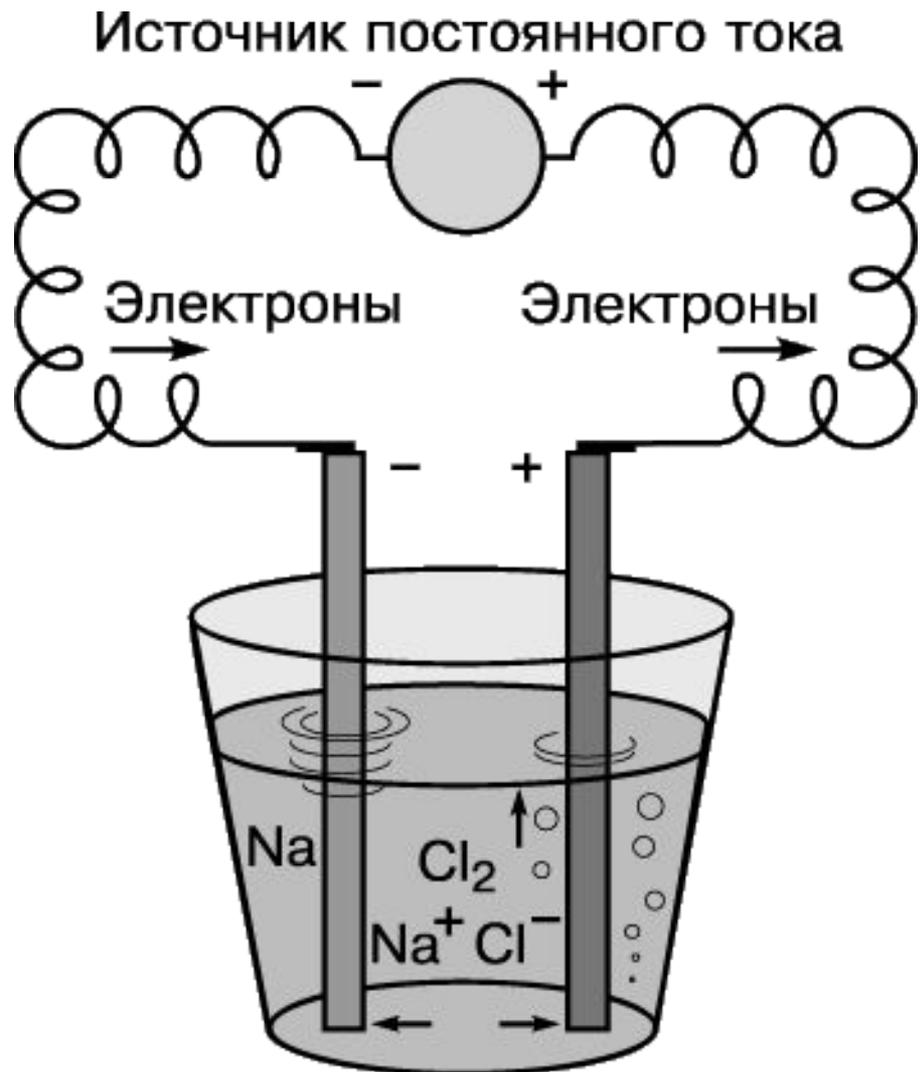
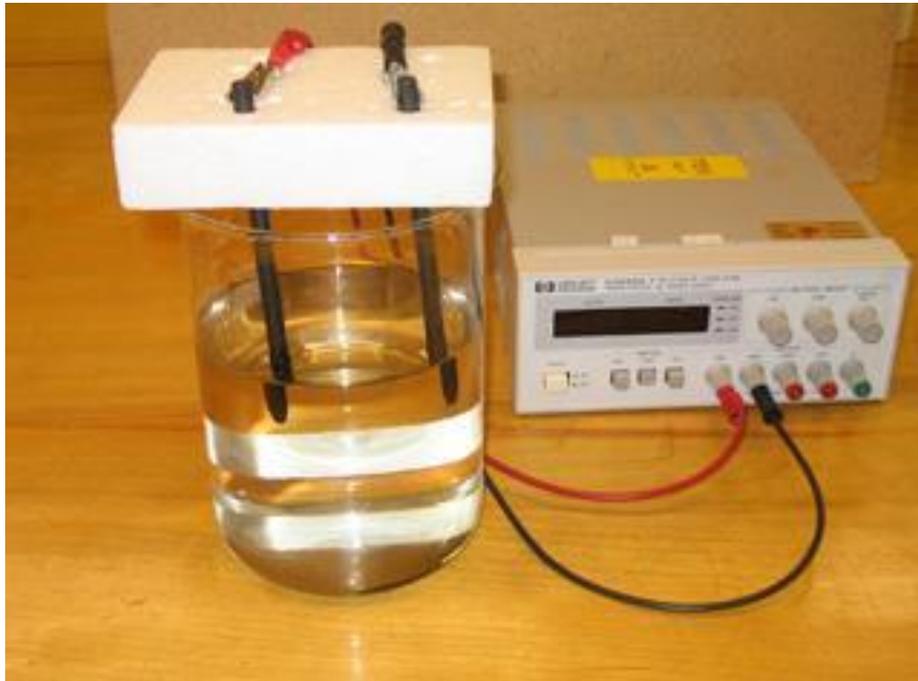
# Элемент Вольта



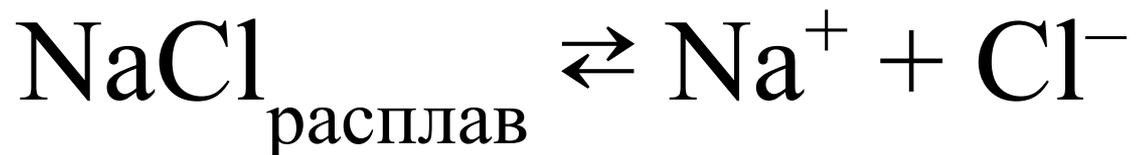


$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= \varphi_{\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}^0}^0 = \\ &= 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В} \end{aligned}$$

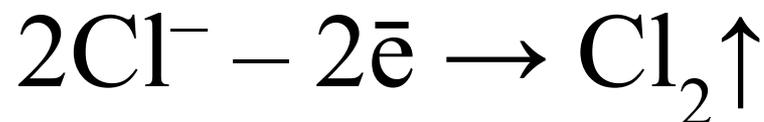
# ЭЛЕКТРОЛИЗ



# Электролиз расплава

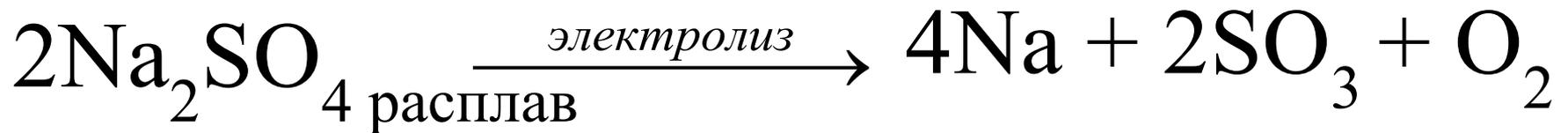
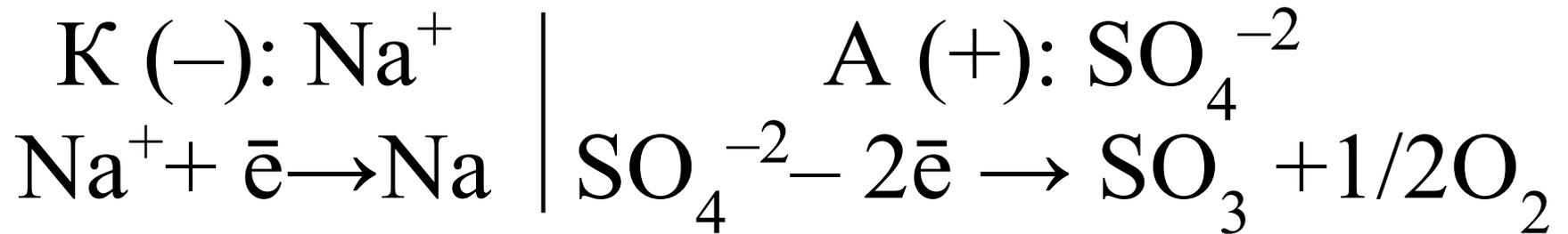
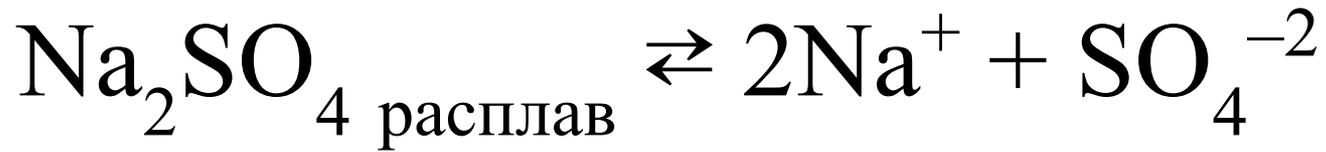


**ВОССТАНОВЛЕНИЕ**



**ОКИСЛЕНИЕ**





# *Электролиз водных растворов*

# Последовательность разрядки ионов и молекул на электродах

**1) На катоде:** в первую очередь разряжается (восстанавливается) ион металла, имеющий **больший потенциал**.

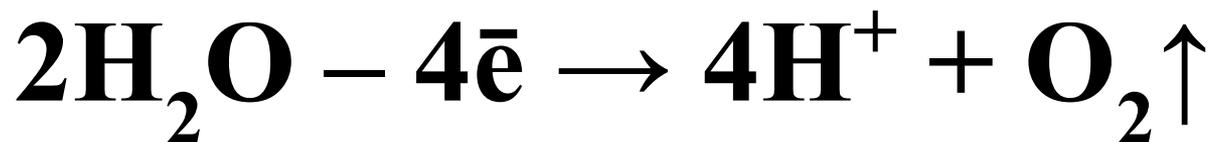
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ag}^{+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$\phi^{\circ}, \text{В}$	-0.76	+0.85	+0,34
	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>



Металл $\phi^{\circ}$ , В	Процесс восстановления
<p><b>Li ... Al</b></p>	<p><math>2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow</math>  <math>\phi^{\circ} = -0.41 \text{ В}</math>  В <u>кислой</u> среде:  <math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow \quad \phi^{\circ} = 0 \text{ В}</math></p>
<p><b>Mn ... Pb</b></p>	<p><math>\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}</math>  <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow</math>  восстановление и металла, и воды.</p>
<p><b>Cu ... Au</b></p>	<p><math>\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}</math></p>

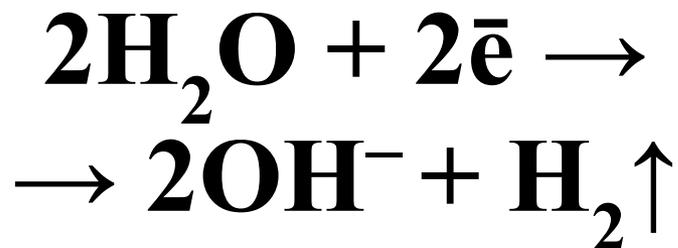
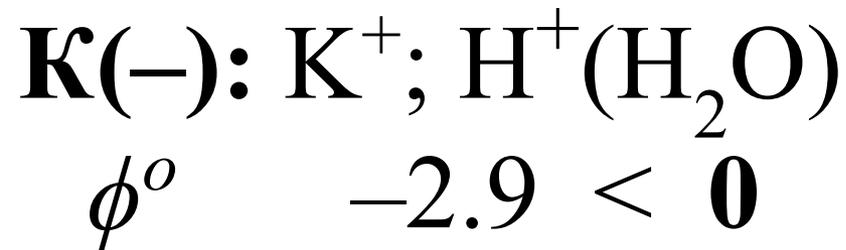
**2) На аноде:** окисляются более сильные восстановители – вещества, имеющие **меньшее значение потенциала.**

	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cl}^-$
$\phi^0, \text{В}$	+2.05	+1.4	+1,36
	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>



Анод	$As^{m-}$	
	бескислородных кислот	кислородсодержащих кислот
Растворимый	$Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$	
Инертный	$As^{m-} - m\bar{e} \rightarrow As^0$ (кроме $F^-$ )	<p>В <u>кислой</u> и <u>нейтральной</u> среде:</p> $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$ $\phi^0 = +1,23 \text{ В}$ <p>для прямой полуреакции</p> <p>В <u>щелочной</u> среде:</p> $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$ $\phi^0 = -0.401 \text{ В}$ <p>для прямой полуреакции</p>

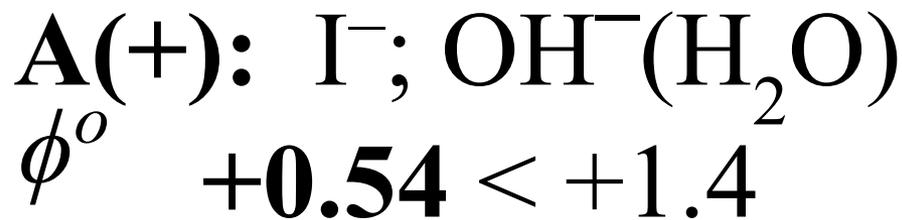
# Электролиз водного раствора йодида калия с инертными электродами



вторичный процесс:



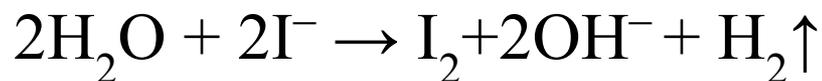
pH > 7



# Электролиз водного раствора иодида калия с инертными электродами



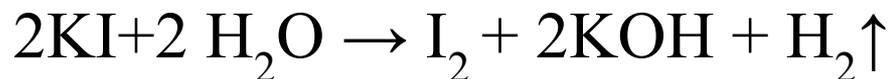
Суммарный процесс (сокращенный ионный вид) представляет собой сумму полуреакций окисления и восстановления с учётом коэффициентов домножения (см. лекцию «ОВР» – метод полуреакций) :



Добавляем противоионы:



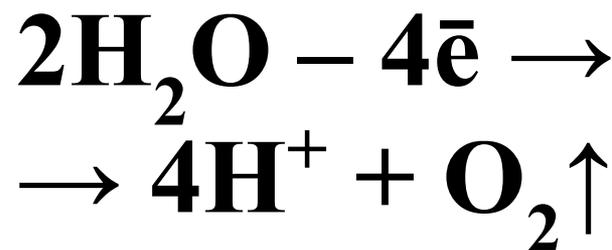
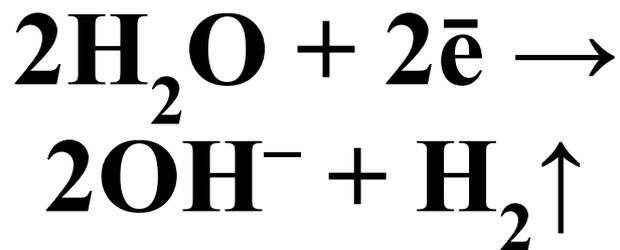
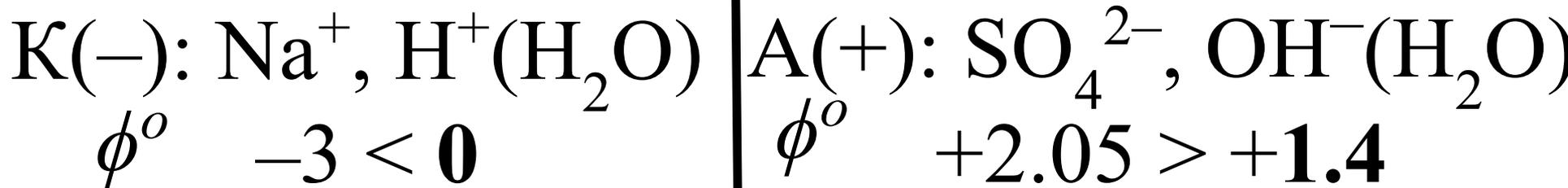
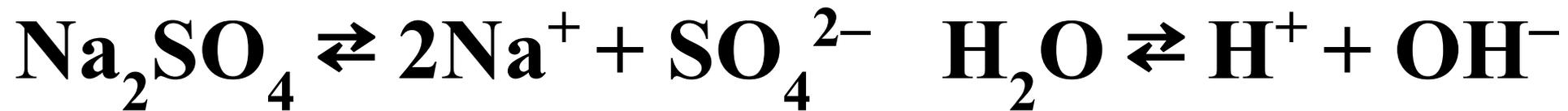
В итоге имеем суммарное уравнение реакции электролиза водного раствора йодида калия:



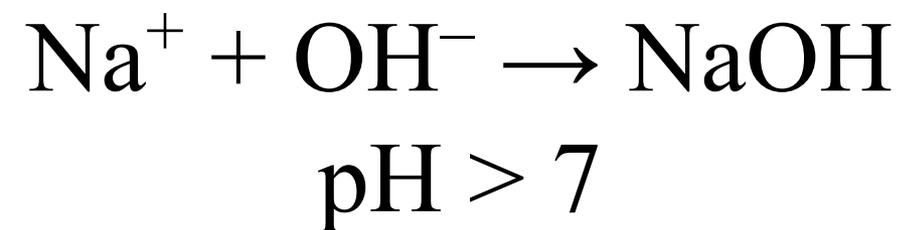
анод

катод

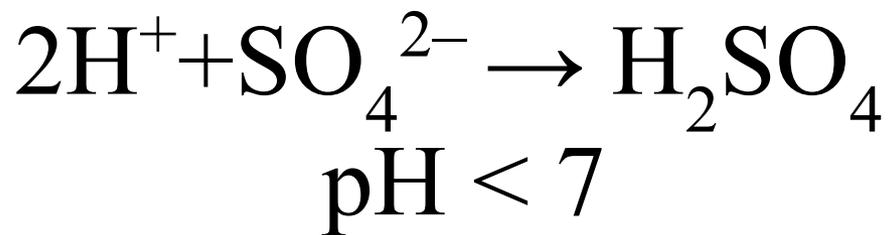
# Электролиз водного раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ с инертными электродами



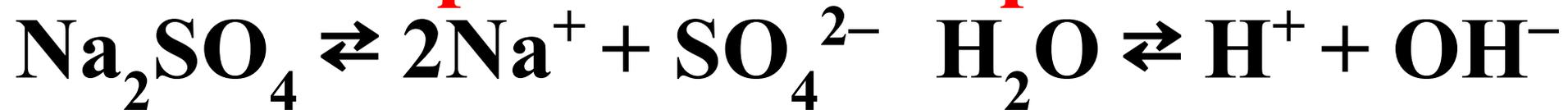
вторичный процесс:



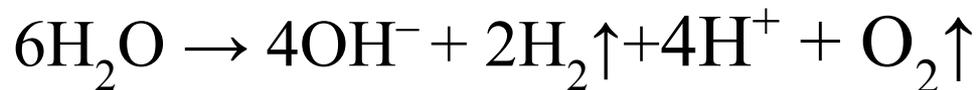
вторичный процесс:



# Электролиз водного раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ с инертными электродами



Суммарный процесс (полуреакцию восстановления умножаем на два и складываем с полуреакцией окисления):



Добавляем противоионы:



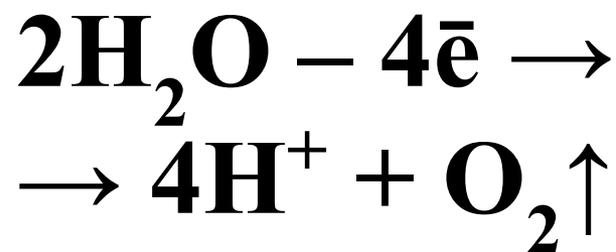
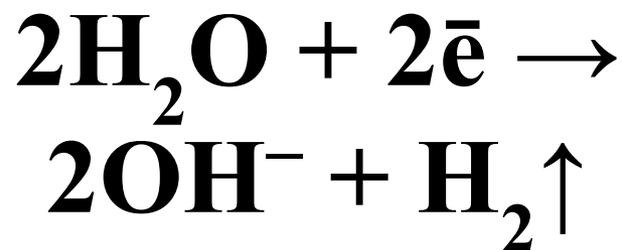
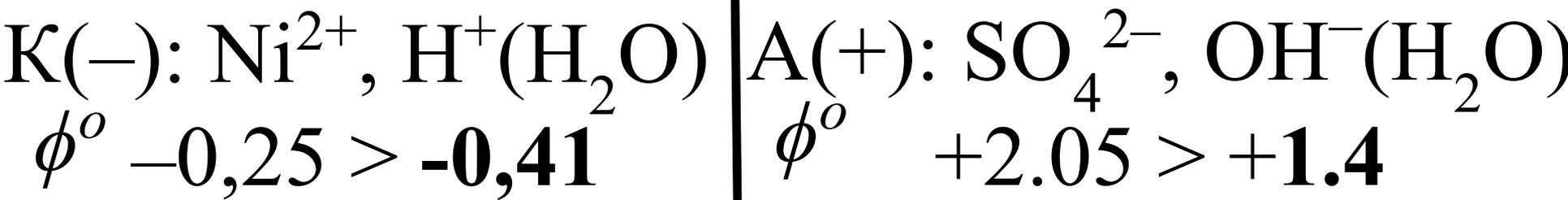
В итоге имеем суммарное уравнение реакции электролиза водного раствора йодида калия:



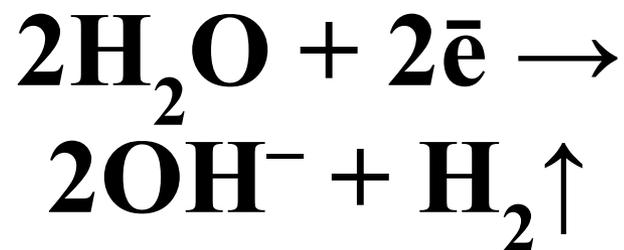
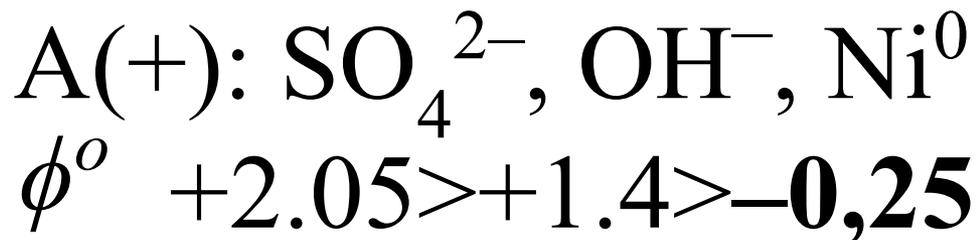
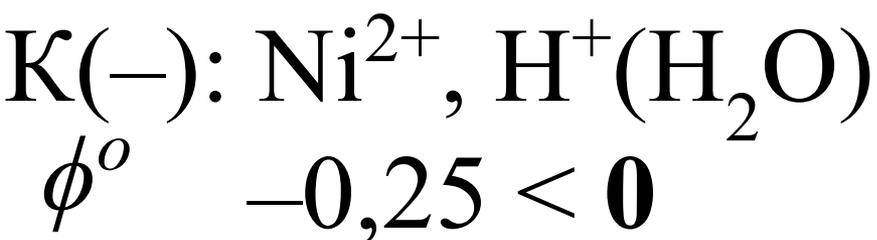
катод

анод

# Электролиз водного раствора $\text{NiSO}_4$ с инертными электродами



# Электролиз водного раствора $\text{NiSO}_4$ с никелевым анодом



# Законы электролиза

## *I закон Фарадея*

$$m = kQ$$

$m$  – количество вещества, г;

$k$  – электрохимический эквивалент, г/Кл;

$Q$  – количество электричества, Кл.

$$Q = I\tau$$

$I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время, с.

$$m = kI\tau$$

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

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

$I$  – сила тока, А;

$F$  – число Фарадея (96500 Кл).

$\tau$  – время, с.

$$m = \frac{\mathcal{E}_M Q}{F} = \frac{M_{\mathcal{E}}}{96500} I \tau$$

для газов:  $V = \frac{V_{\mathcal{E}}}{96500} I \tau$

$$V_{\mathcal{E}}(\text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}$$

$$V_{\mathcal{E}}(\text{H}_2, \text{Cl}_2) = 11,2 \text{ л/моль}$$

## II закон Фарадея

$$m_1 : m_2 : \dots : m_n = \mathcal{E}_{M1} : \mathcal{E}_{M2} : \dots : \mathcal{E}_{Mn}$$

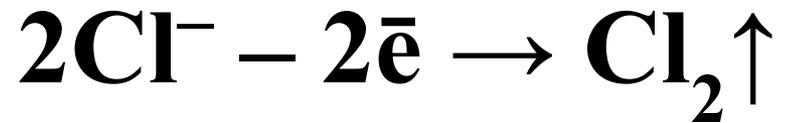
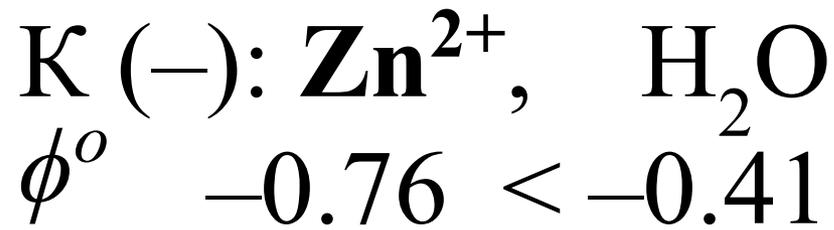
$\mathcal{E}_m$  – химические эквиваленты веществ.

Другими словами, эквивалентное количество некоторого вещества  $A$ , выделившееся на электроде в процессе электролиза, определяется, как:

$$n_{\mathcal{E}}(A) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F} \equiv \frac{m(A)}{M_{\mathcal{E}}(A)} = \frac{V(A)}{V_{\mathcal{E}}(A)}$$

Причём эквивалентные количества веществ, образующихся при протекании одного процесса электролиза, одинаковы, поскольку одинаково количество прошедшего через электроды и сам раствор электричества. По сути, это следствие из закона эквивалентов для процесса электролиза.

***Пример:***



$$m_{Zn} = \frac{M_{\text{Э}}_{Zn}}{96500} I \cdot \tau \Rightarrow$$

$$M_{\text{Э}}_{Zn} = \frac{m_{Zn} \cdot 96500}{I \cdot \tau} = \frac{3.6 \cdot 96500}{3 \cdot 3600} = 32.5 \text{ г / моль}$$

$$\frac{m_{Zn}}{V_{Cl}} = \frac{M_{\text{Э}}_{Zn}}{V_{\text{Э}}_{Cl}}$$

$$V_{\text{Э}}_{Cl} = \frac{22.4 \cdot M_{\text{Э}}_{Cl}}{M_{Cl}} = \frac{22.4 \cdot 35.5}{71} = 11.2 \text{ л / моль}$$

$$M_{Cl_2} = \frac{n_{Zn} \cdot V_{Cl}}{M_{\text{Э}}_{Zn}} = \frac{3.6 \cdot 11.2}{32.5} = 1.24$$