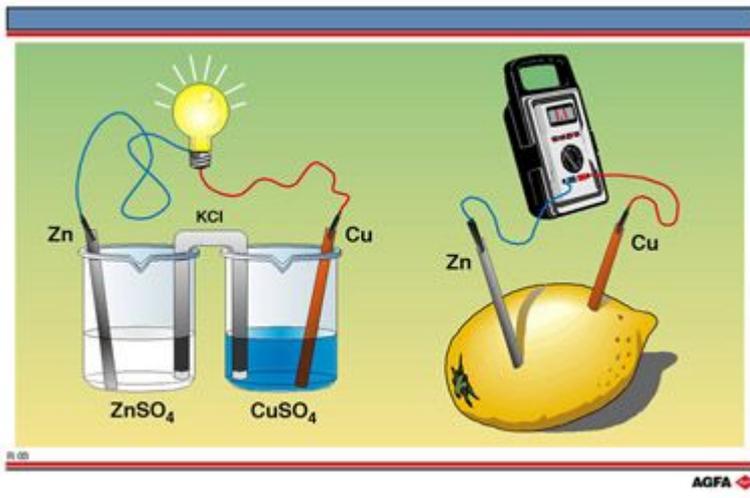


# Электрохимические процессы

## Лекция 6

*Перевезенцева Дарья Олеговна*



**W. H. Nernst**

NOBELPRIS 1920  
2 KR  
SVERIGE

$$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$$
$$E = E^\ominus - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$
$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$
$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{n} \log Q_c$$

# План лекции

- 1. Основные понятия электрохимии.***
- 2. Гальванический элемент, его ЭДС.***
- 3. Коррозия.***
- 4. Электролиз, законы электролиза.***

# ***1. Основные понятия электрохимии***

- **Электрохимические процессы – процессы взаимного превращения электрической формы энергии в химическую.**

# Электрохимические процессы

```
graph TD; A[Электрохимические процессы] --> B[Гальванический элемент]; A --> C[Электролиз];
```

## Гальванический элемент

Взаимное превращение энергии из химической в электрическую.

## Электролиз

Взаимное превращение энергии из электрической в химическую.



# **1. Основные понятия электрохимии**

**Электродный потенциал –  $\varphi$**  – скачок потенциалов, возникающий на границе раздела металл – раствор за счет процессов растворения-осаждения металла.

$$[\varphi] = \text{В.}$$

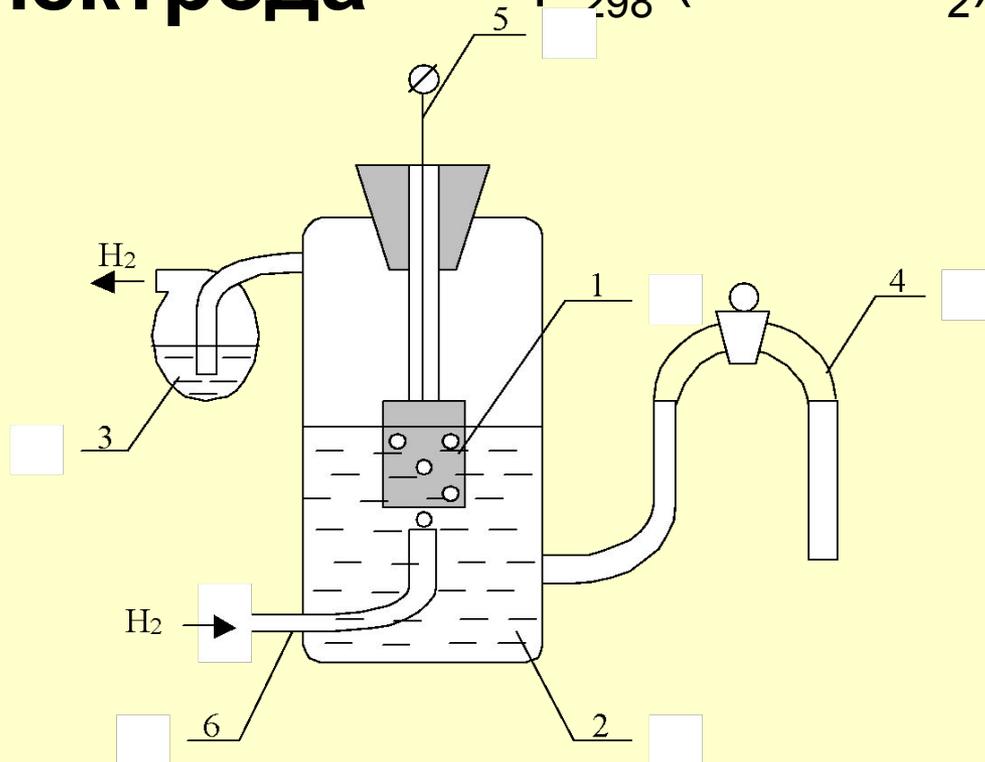
# ***Электродный потенциал зависит:***

- 1) От природы металла;
- 2) От концентрации раствора;
- 3) От температуры.

- **Стандартный электродный потенциал –  $\varphi^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  –**
- потенциал, измеренный при стандартных условиях  $T=298$  и  $[\text{Me}^{n+}] = 1$  моль/л, относительно стандартного водородного электрода.

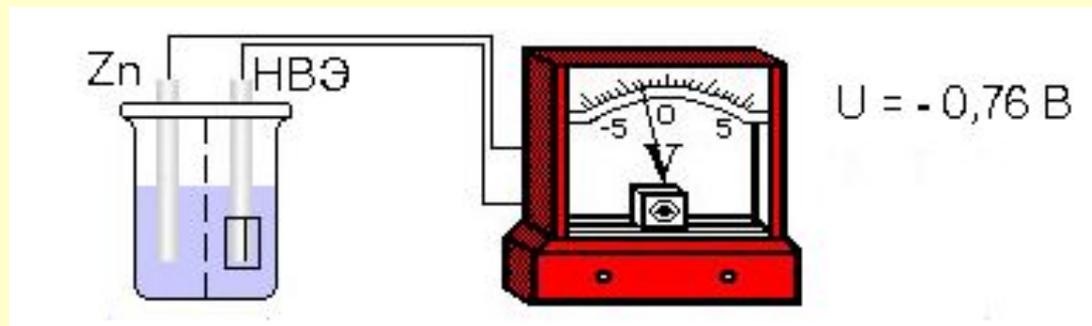
# Измерение стандартного потенциала относительно стандартного водородного электрода

$$\phi_{298}^0 (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0.$$



1 – платиновый электрод; 2 – раствор кислоты; 3 – гидро-  
затвор; 4 – электролитический ключ; 5 – токоподвод; 6 –  
барботирующее устройство

# Электрохимический ряд напряжения металлов



Н.Н.Бекетов

Усиливаются окислительные св-ва  $Me^+$

→  
**Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd,**

**Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Ag, Hg, Pt. Au**

←  
Усиливаются восстановительные св-ва  $Me$

# Уравнение Нернста

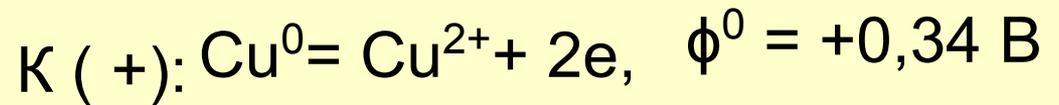
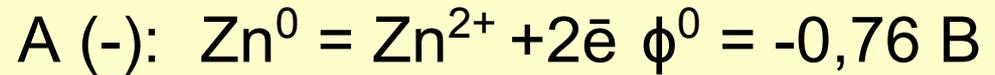
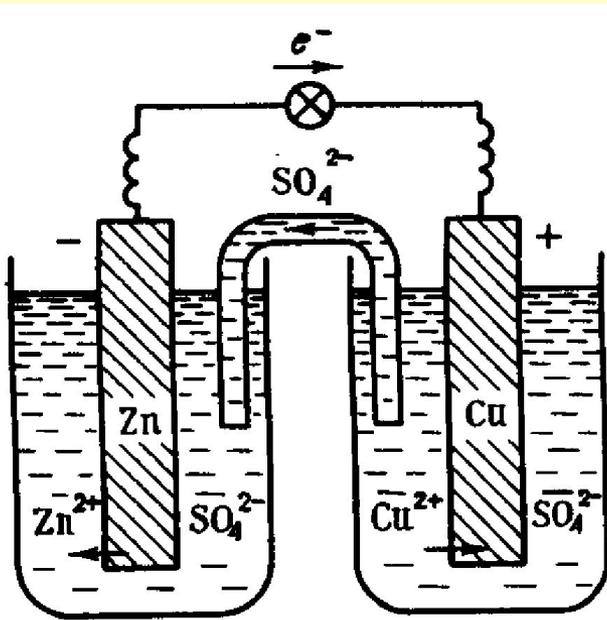
$$\varphi (\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + RT/nF \ln [\text{Me}^{n+}] \quad (1)$$

- где  $\varphi^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  – стандартный электродный потенциал металла,
- $n$  – число электронов, принимающих участие в процессе,  
 $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль),  
 $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>),  
 $T$  – абсолютная температура (К).

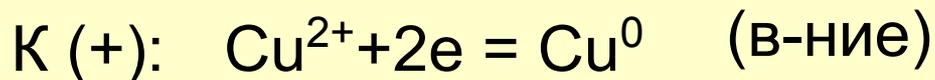
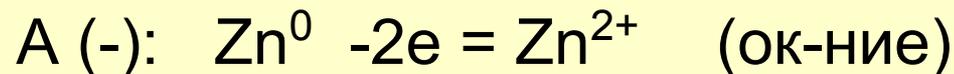
# Уравнение Нернста

$$\varphi(Me^{n+} / Me) = \varphi^0(Me^{n+} / Me) + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (2)$$

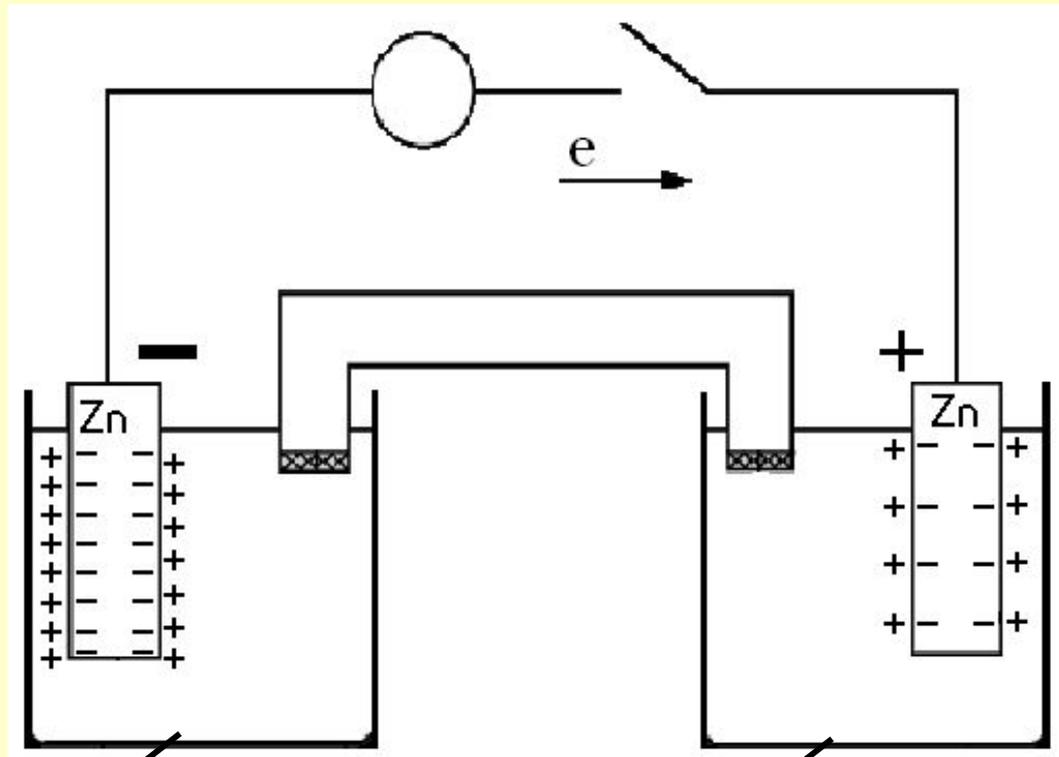
## 2. Принцип работы гальванического элемента (ГЭ)



# Схема ГЭ



# Концентрационный гальванический элемент



p-p  $\text{ZnSO}_4$  0,1 н ( $C_1$ )

p-p  $\text{ZnSO}_4$  1 н ( $C_2$ )

$$C_1 < C_2$$

# Электродвижущая сила – ЭДС –

– максимальная разность потенциалов электродов данного ГЭ в условиях равновесия, определяется:

- При стандартных условиях

$$\bullet \text{ ЭДС} = \phi^0_{\text{катода}} - \phi^0_{\text{анода}} \quad (3)$$

# Связь энергии Гиббса и ЭДС

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \text{ЭДС} \quad (4)$$

Если ЭДС > 0, то реакция возможна.

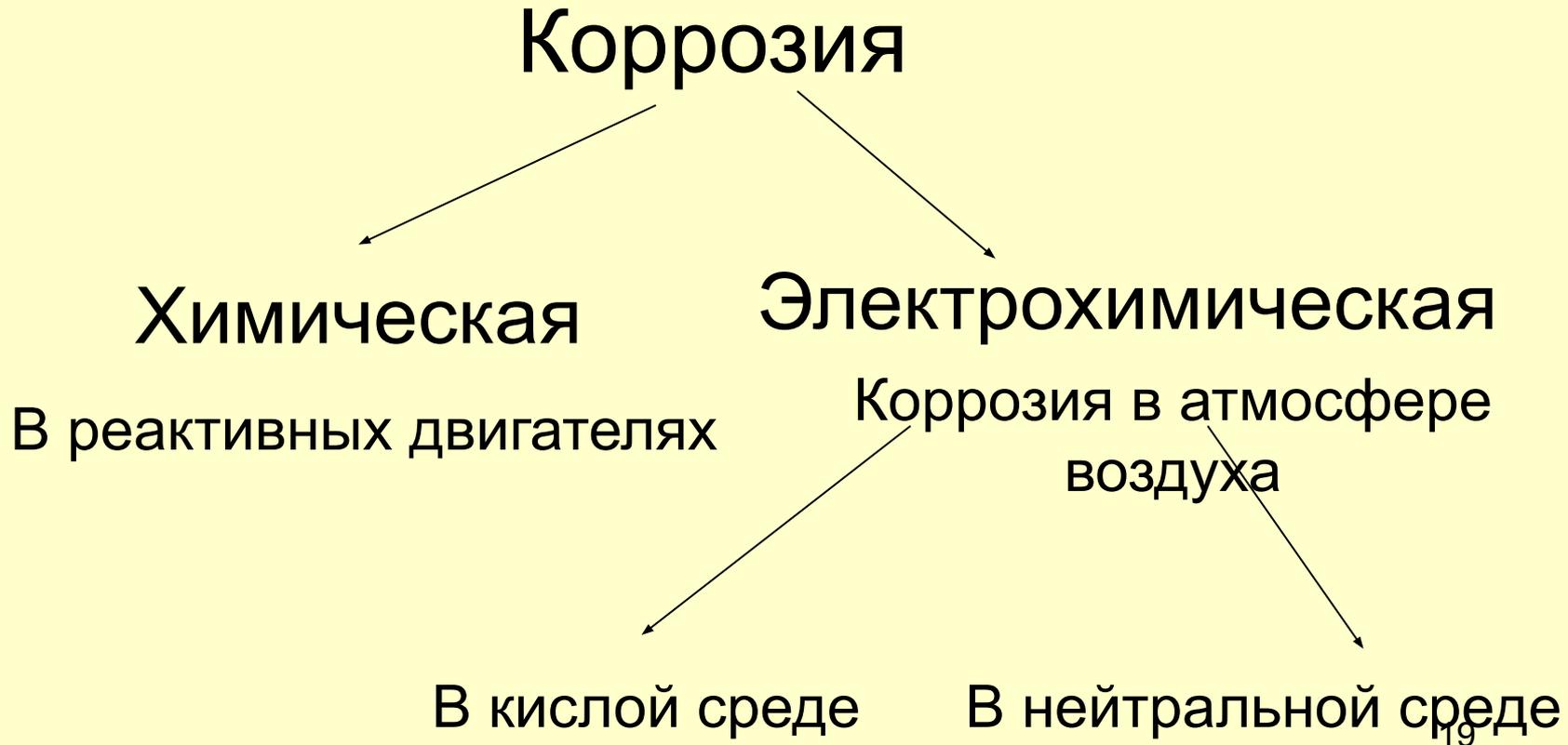
Если ЭДС < 0, то реакция невозможна.

# Вопросы для самостоятельного изучения:

- 1. Расчет ЭДС концентрационных элементов.
- 2. Принцип работы аккумуляторов
- *Отчет на практическом занятии.*

# Коррозия

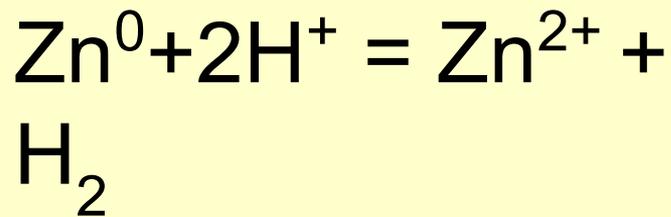
- самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.



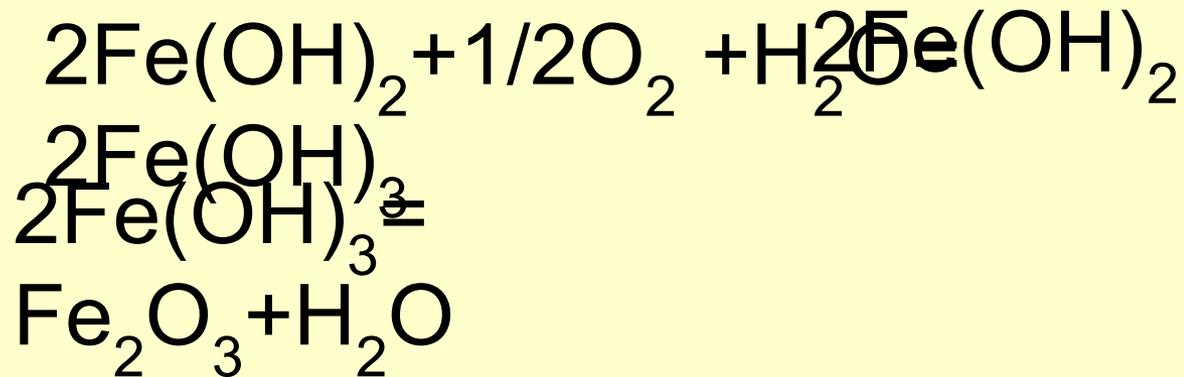
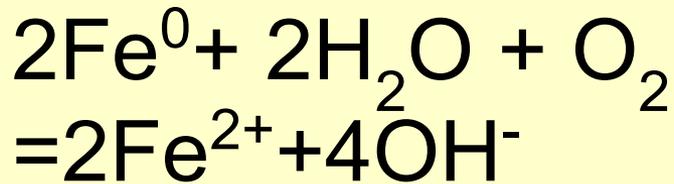
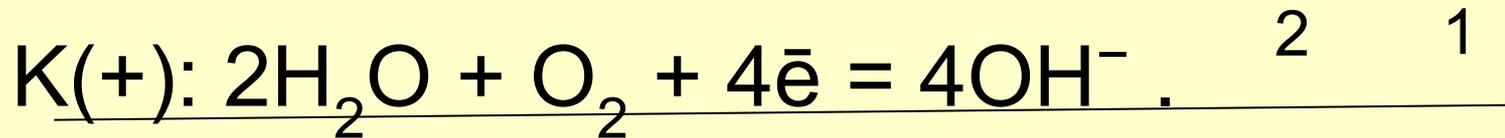
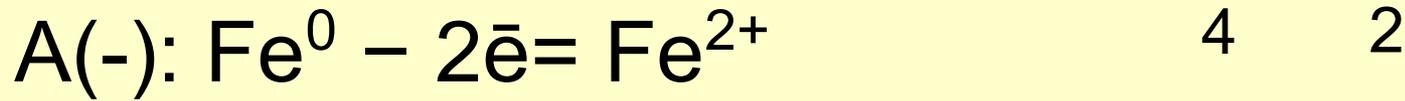
# 1. Коррозия с водородной деполяризацией (кислая среда)

коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в кислом растворе

- А(-):  $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$
- К(+):  $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$



## 2. Коррозия с кислородной деполяризацией(нейтральная среда)



# Атмосферная коррозия

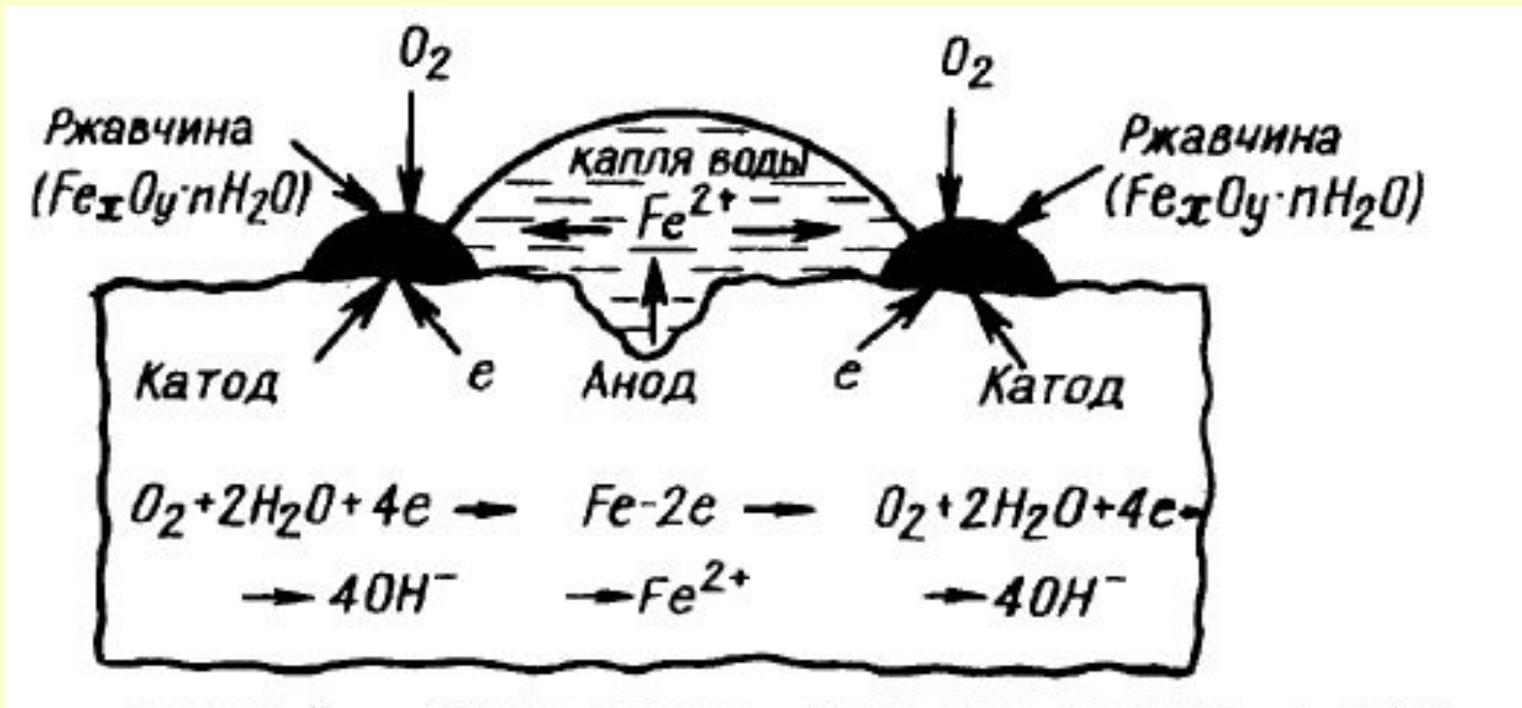


Схема коррозии стали при контакте с водой

# Электролиз

**лиз – разложение**

**– ОВР, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.**

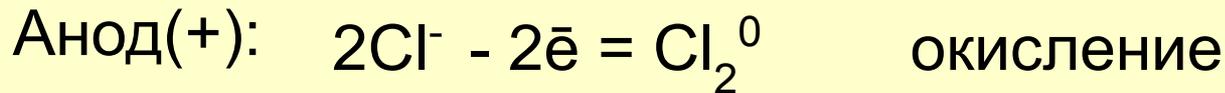
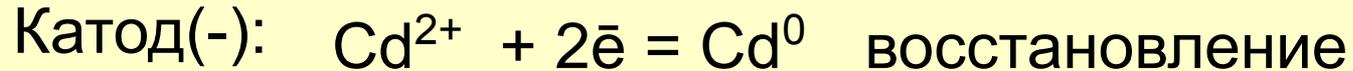
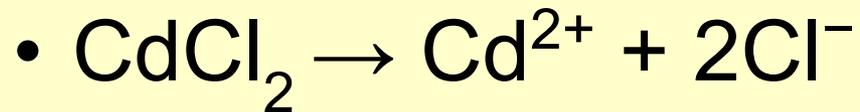
Электролиз

```
graph TD; A[Электролиз] --> B[расплава]; A --> C[раствора];
```

расплава

раствора

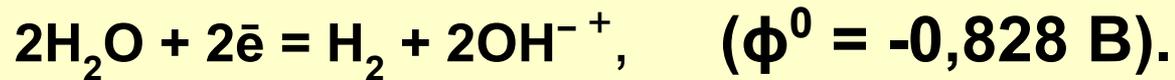
# Электролиз расплава хлорида кадмия



# Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

## Катодные процессы

1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению:



•2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений от Al до Cd ( $\phi^0 = -0,41\text{В}$ ), разряжаются параллельно с водородом:



•3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше  $\phi^0 = -0,41\text{В}$ , разряжаются :



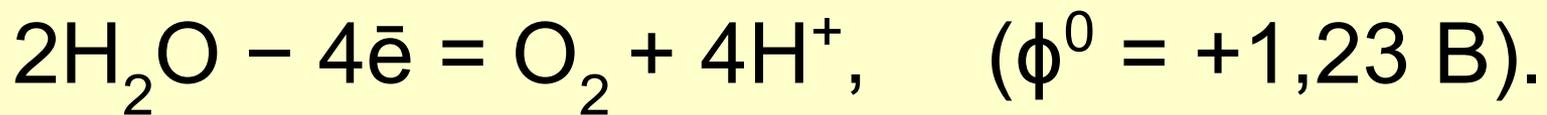
# Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

## Анодные процессы

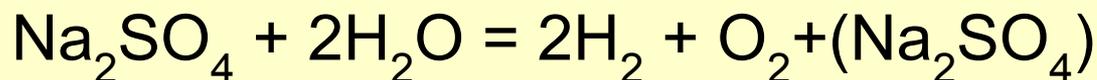
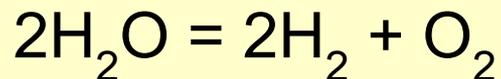
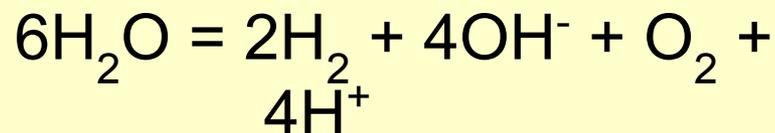
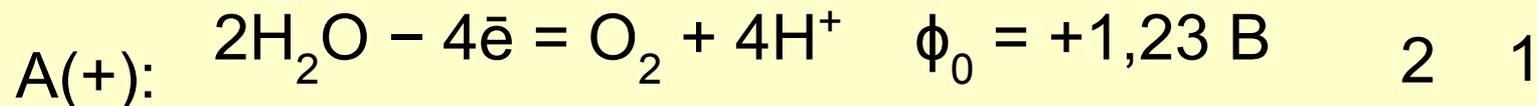
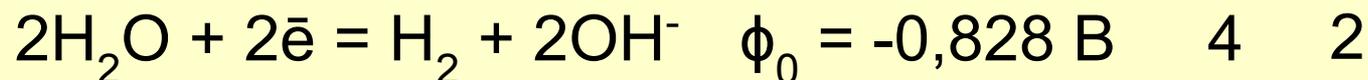
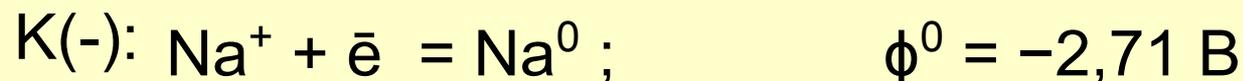
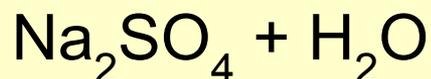
- 1. Простые анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др. (кроме  $\text{F}^-$ ) разряжаются на аноде:



- 2. Сложные анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.д.) и  $\text{F}^-$  на аноде не разряжаются, происходит окисление воды:



# Электролиз раствора сульфата натрия



# Законы электролиза Законы Фарадея (1833)

**1. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.**



Майкл Фарадей

# Законы электролиза

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где  $m$  – масса выделившегося или подвергшегося превращению вещества (г),

$M_{\text{ЭК}}$  – эквивалентная масса вещества (г/моль экв),

$I$  – сила тока (А),

$t$  – время (с),

$F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв),

$M_{\text{э}}/F$  – электрохимический эквивалент

$$V = \frac{V_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F},$$

# **Законы электролиза Законы Фарадея (1833)**

- **2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.**