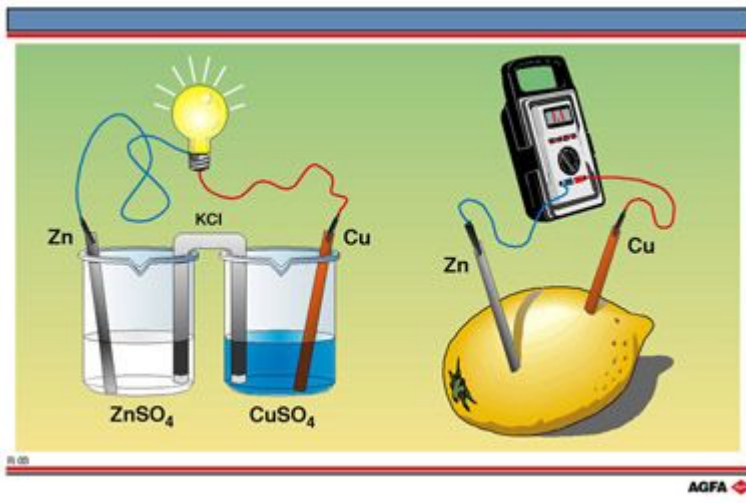


Электрохимические процессы

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];
```

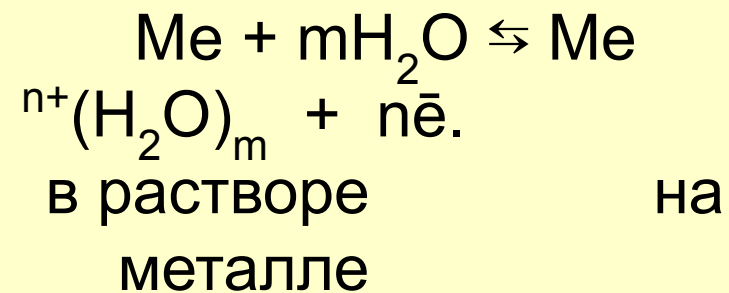
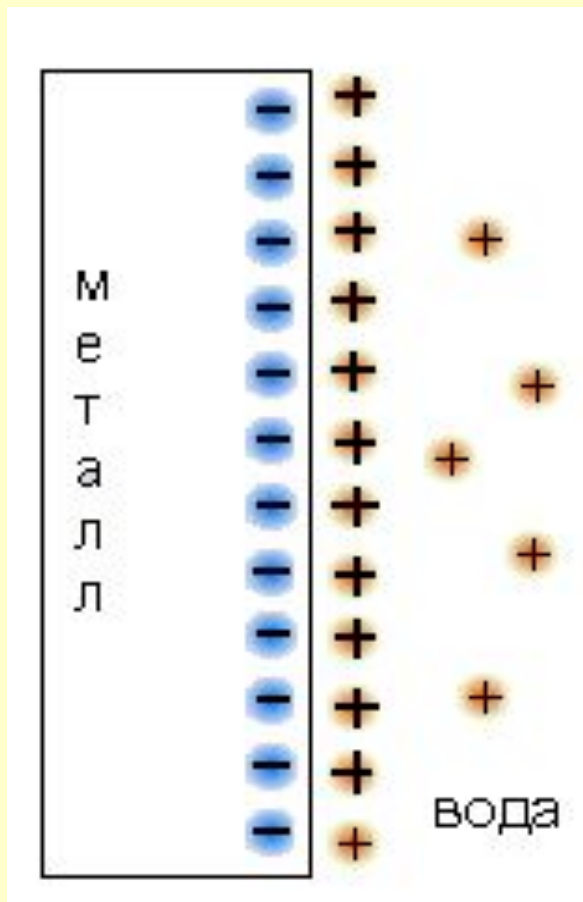
Гальванический элемент

Взаимное превращение энергии из химической в электрическую.

Электролиз

Взаимное превращение энергии из электрической в химическую.

1. Основные понятия электрохимии



1. Основные понятия электрохимии

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

$$[\varphi] = \text{В.}$$

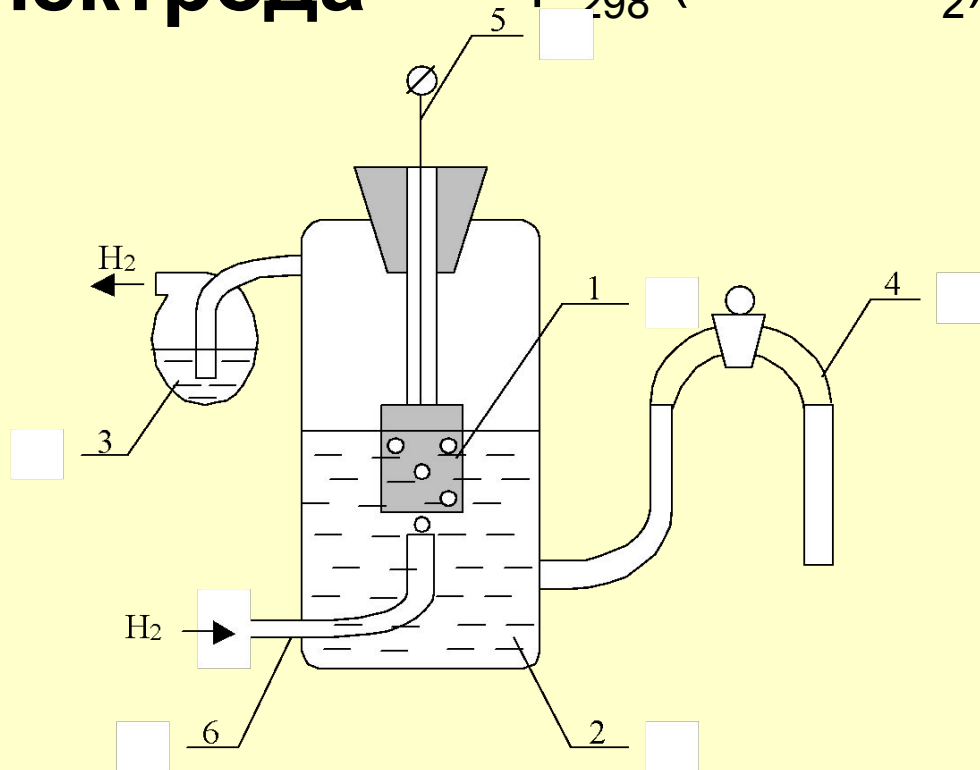
Электродный потенциал зависит:

- 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.

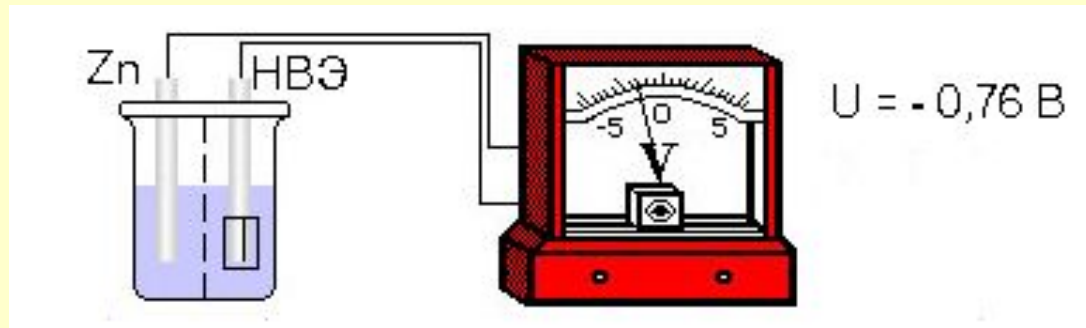
Измерение стандартного потенциала относительно стандартного водородного электрода

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



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⁻¹·К⁻¹),
 T – абсолютная температура (К).

Уравнение Нернста

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

2. Принцип работы гальванического элемента (ГЭ)

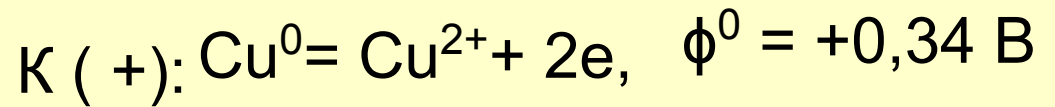
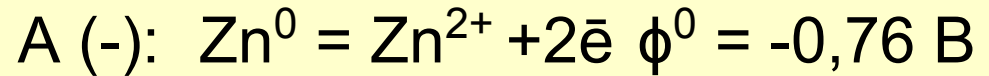
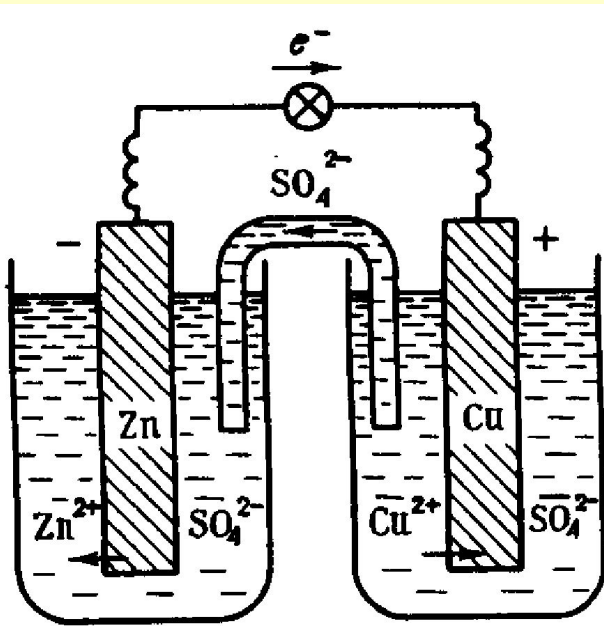
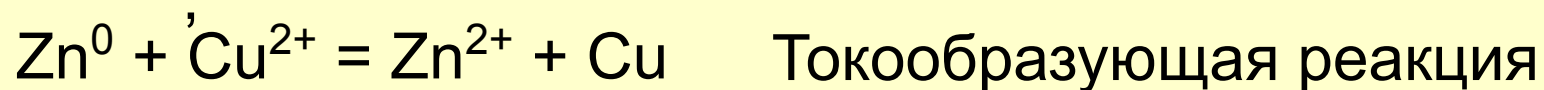
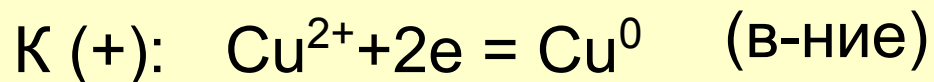
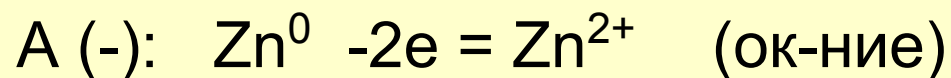
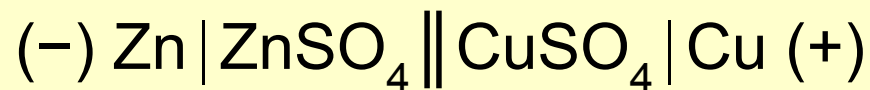
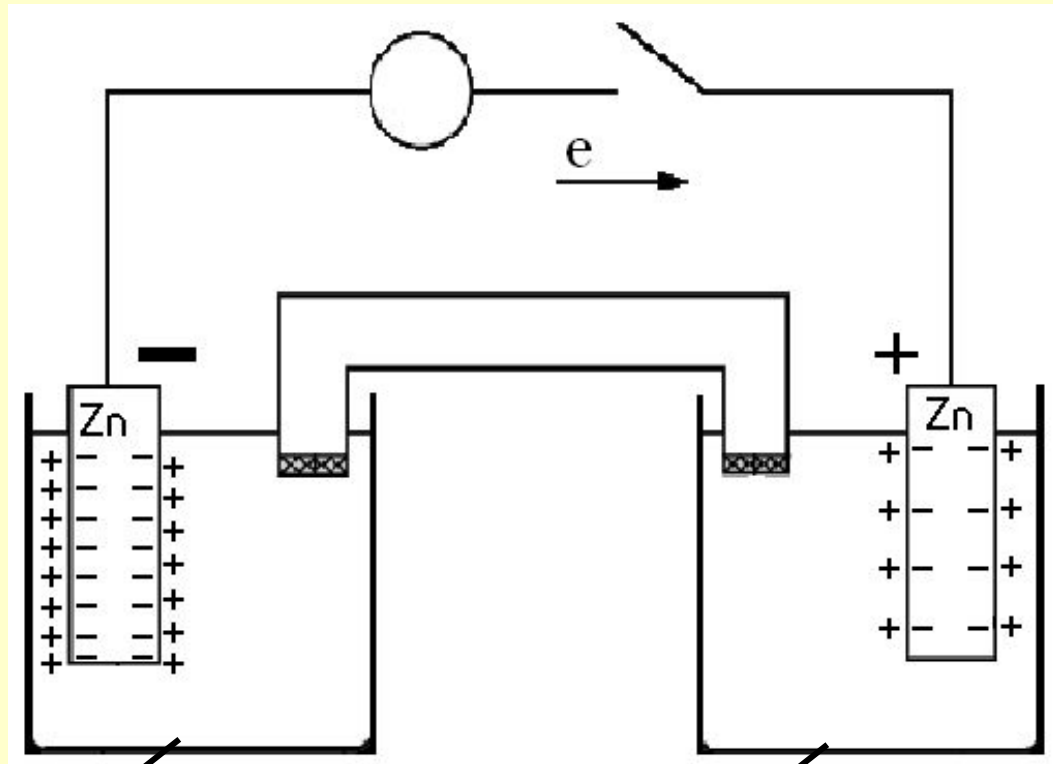


Схема ГЭ



Концентрационный гальванический элемент



p-p ZnSO_4 0,1 н (C_1)

p-p 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.

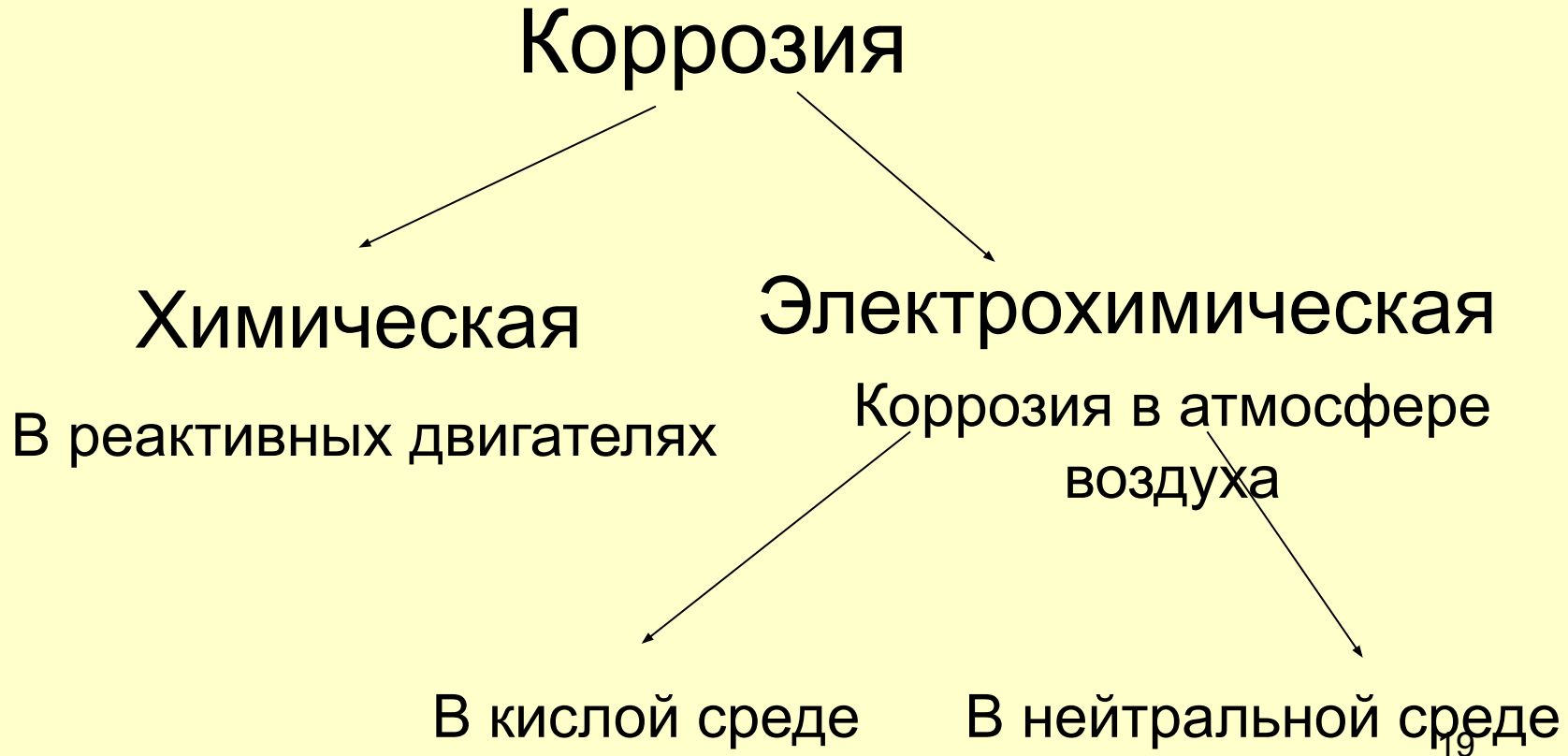
Если ЭДС < 0, то реакция невозможна.

Вопросы для самостоятельного изучения:

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

Коррозия

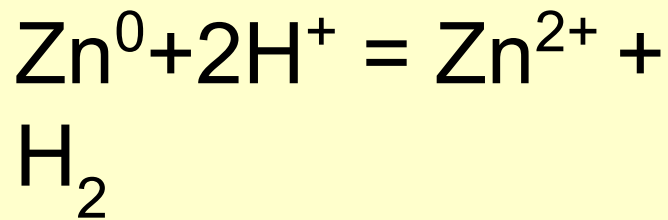
- самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.



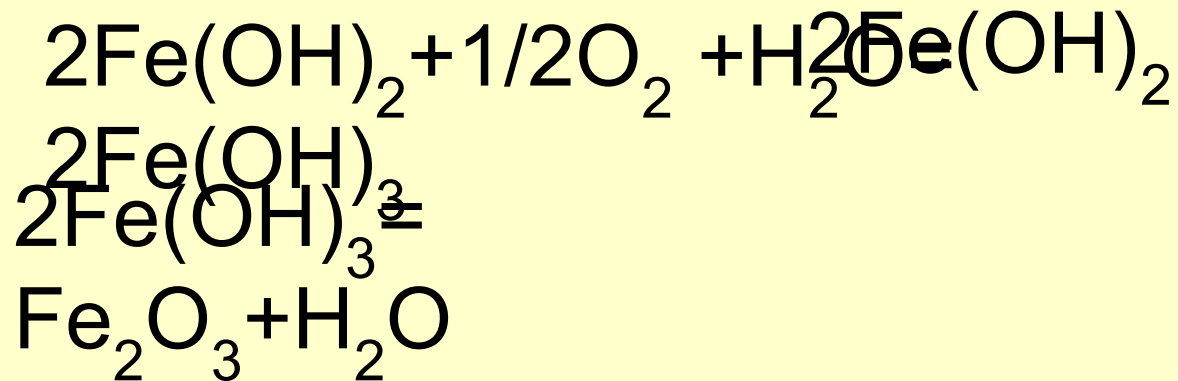
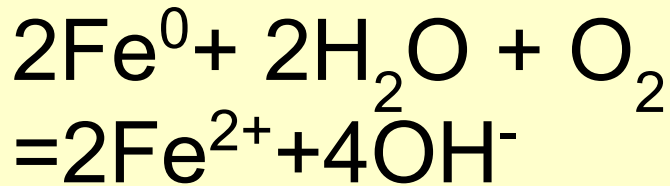
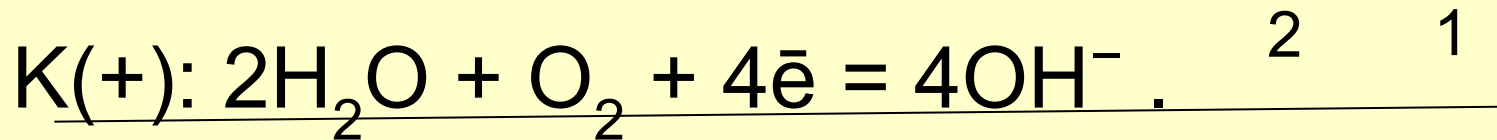
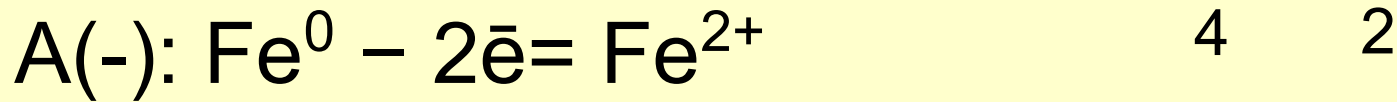
1. Коррозия с водородной деполяризацией (кислая среда)

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

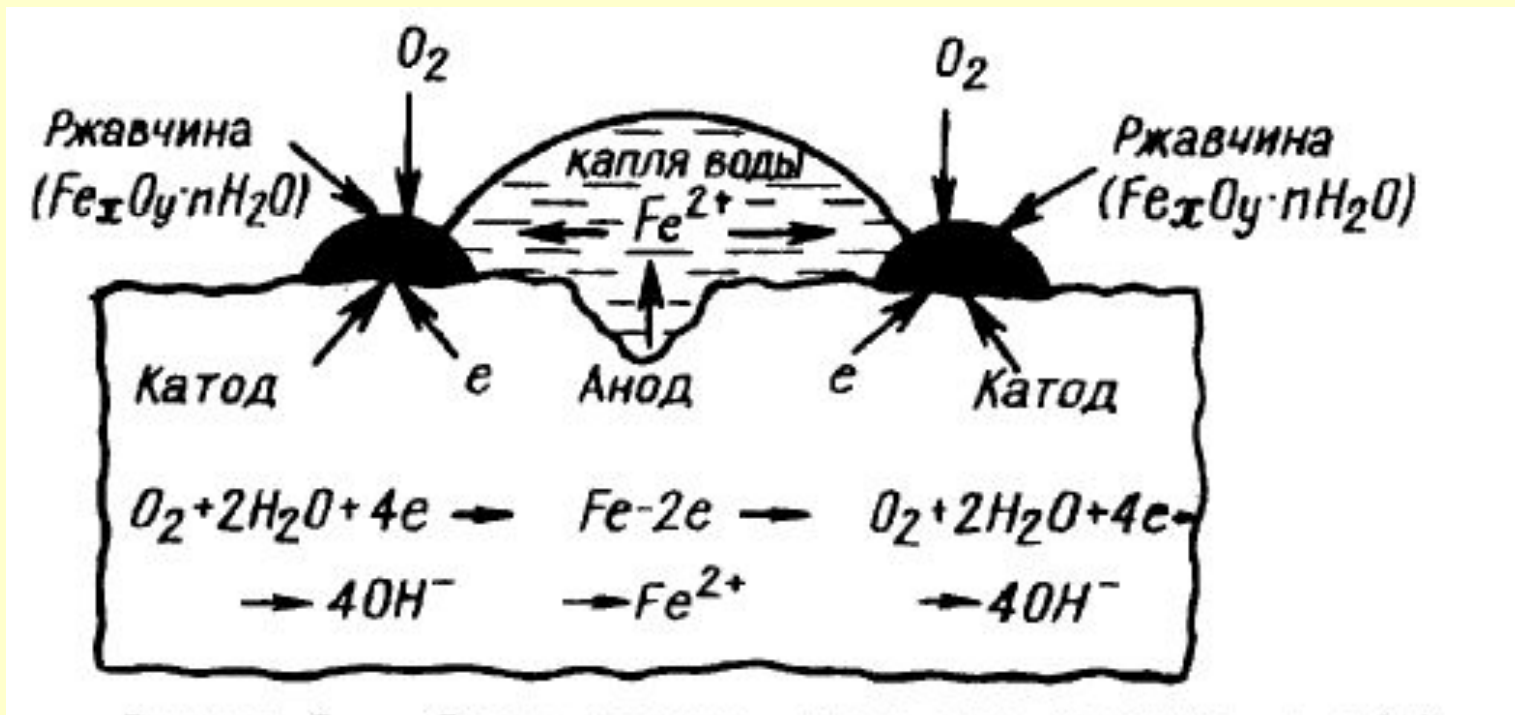


Схема коррозии стали при контакте с водой

Электролиз

лиз – разложение

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

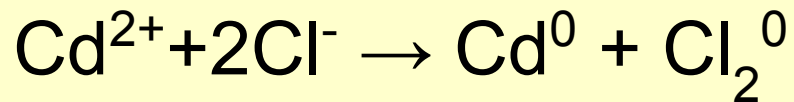
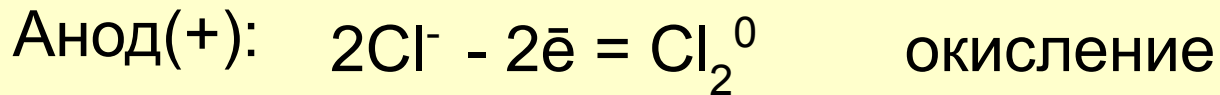
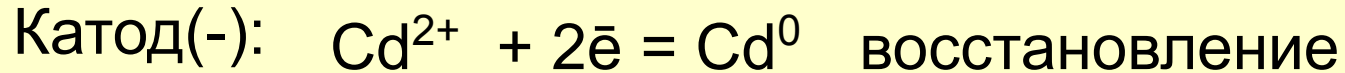
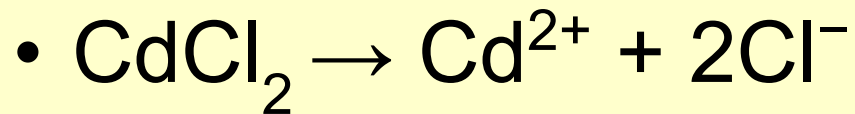
Электролиз

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

расплава

раствора

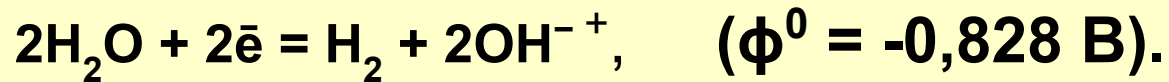
Электролиз расплава хлорида кадмия



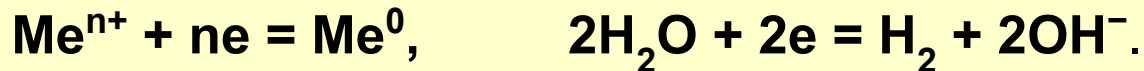
Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

Катодные процессы

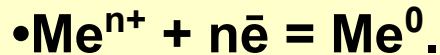
1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению:



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



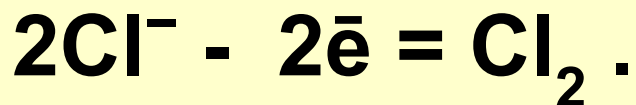
•3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше $\phi^0 = -0,41\text{В}$, разряжаются :



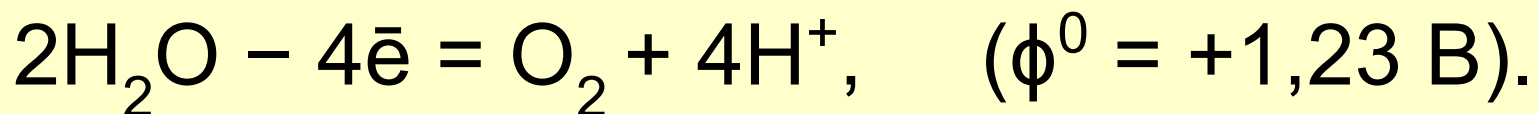
Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

Анодные процессы

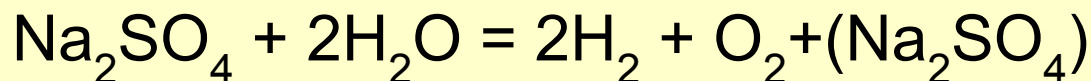
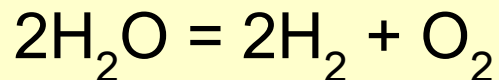
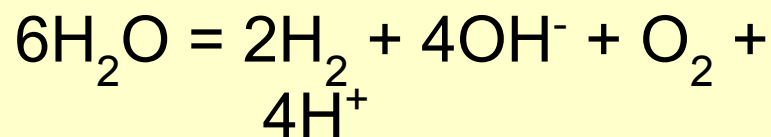
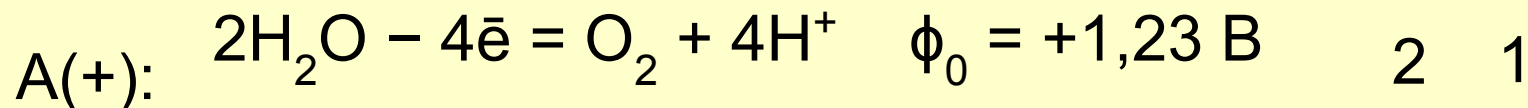
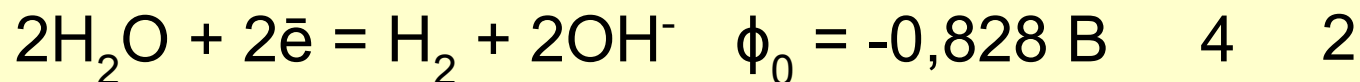
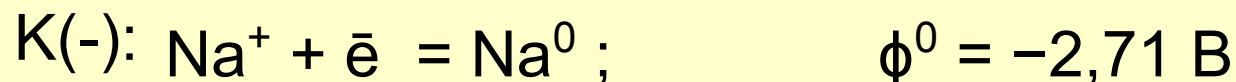
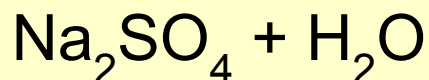
- 1. Простые анионы Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. (кроме F^-) разряжаются на аноде:



- 2. Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.) и 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 подвергнувшегося 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.**