


Электрохимические явления

План


1. Введение. Понятие электрохимии.
2. Процессы на границе металл – раствор.
3. Электродные потенциалы. Гальванические элементы.
4. Уравнение Нернста. Классификация электродов и гальванических цепей.
5. Электролиз.

электрохимические явления




работа гальванического
элемента

электролиз



выработка
электрической
энергии за счет
протекания
химических реакций
на границе металл-
раствор



подаваемая от
внешнего источника
электроэнергия
инициирует
химические реакции
на поверхности
электродов



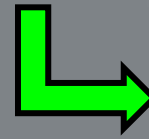
обязательно участвуют электроны

«электричество» - от греческого «electron», т.е. янтарь – вещество, которое при трении электризуется



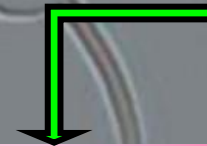
L. Galvani (1737 - 1798)

электрохимия берет начало из XVIII века. Итальянский биолог, физиолог Луиджи Гальвани (1737 - 1798) препарировал лягушку

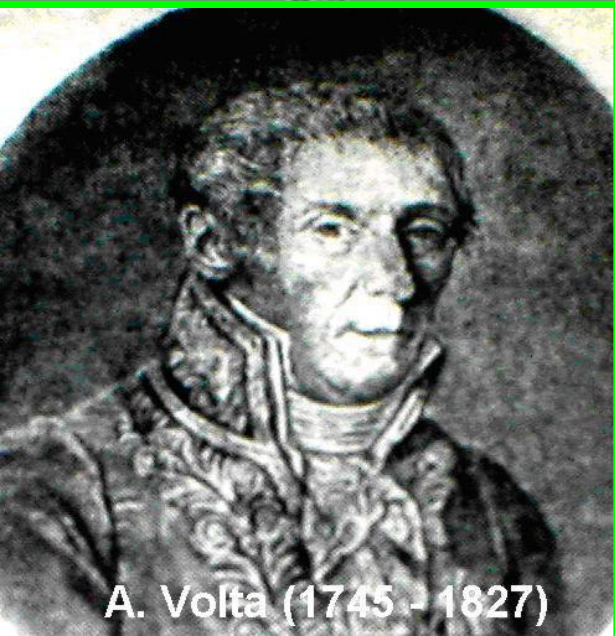


**животные
вырабатывают
электричество**

В 1797 году Вольта осуществил эксперимент: привел в соприкосновение отшлифованные пластинки цинка и серебра и обнаружил



**на цинке образовался
положительный заряд, а на
серебре – отрицательный**

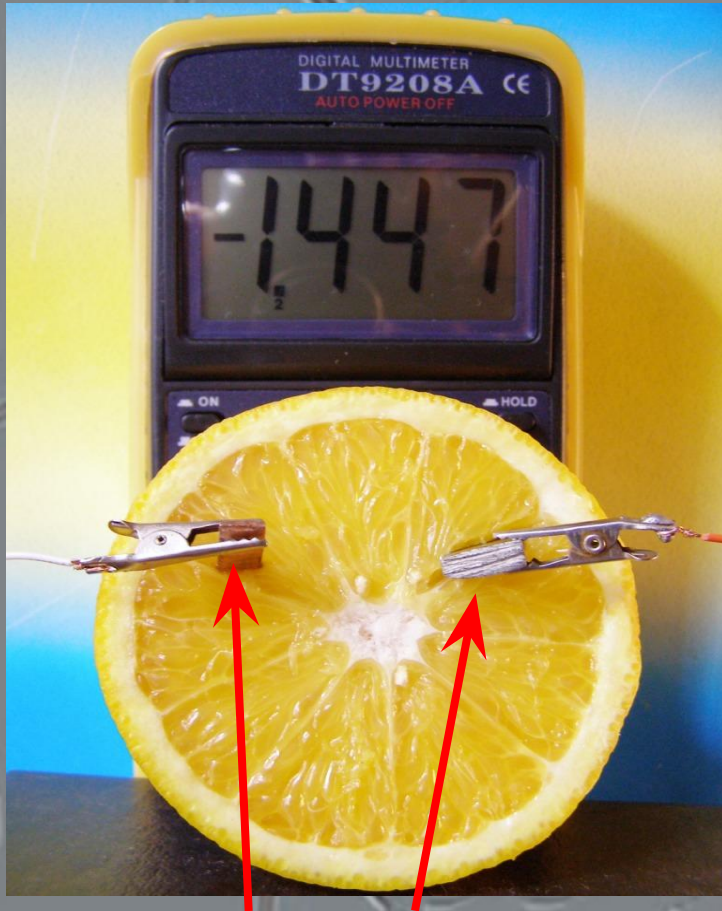


A. Volta (1745 - 1827)

Гальванический элемент (ГЭ) – устройство, преобразующее энергию химических реакций в электрическую



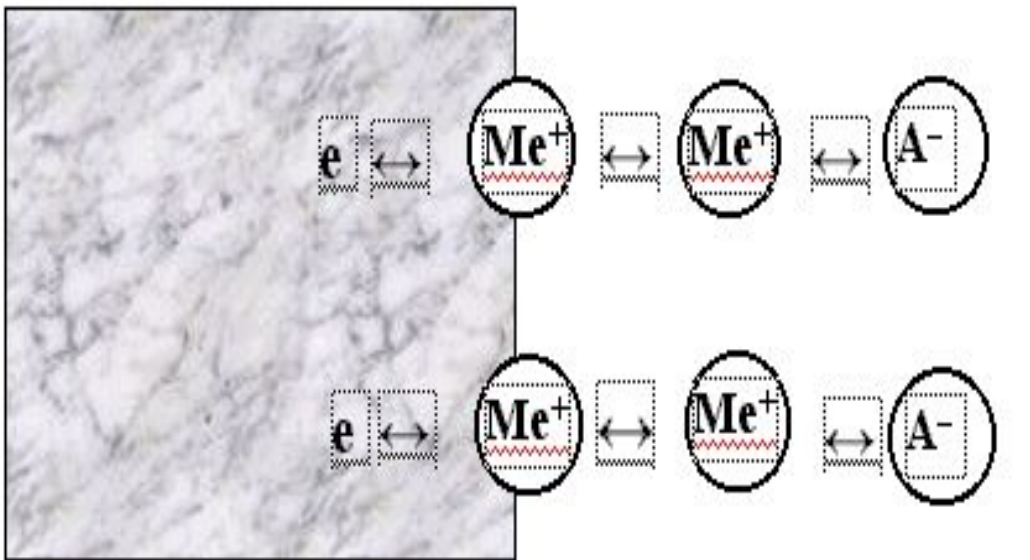
ЭЛЕКТРОД - система, состоящая из электронно-проводящей фазы (металлическая пластина), контактирующей с ионным проводником (раствор электролита)



электроды

апельсиновая батарейка

при контакте металлической пластины с раствором электролита:



суммарная реакция:

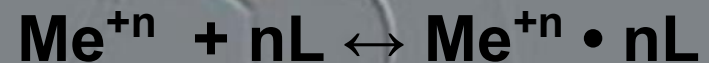


Образуется двойной электрический слой (ДЭС)

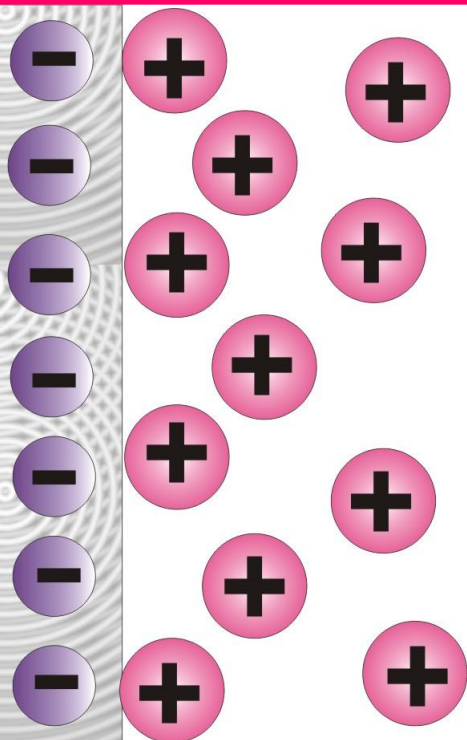
1) Ионизация атомов металла

$\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{+n} + n\bar{e}$ с образованием свободных электронов

2) взаимодействие молекул растворителя с катионами металла на поверхности пластинки:



МЕТАЛЛ



ДЭС обуславливает возникновение электродного потенциала – разности электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Так как электродный потенциал возникает между разными фазами, то он не поддается измерению.

Его измеряют посредством системы из 2 электродов: исследуемого и стандартного водородного электрода в стандартных условиях. Поэтому :

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрода (стандартный электродный потенциал)

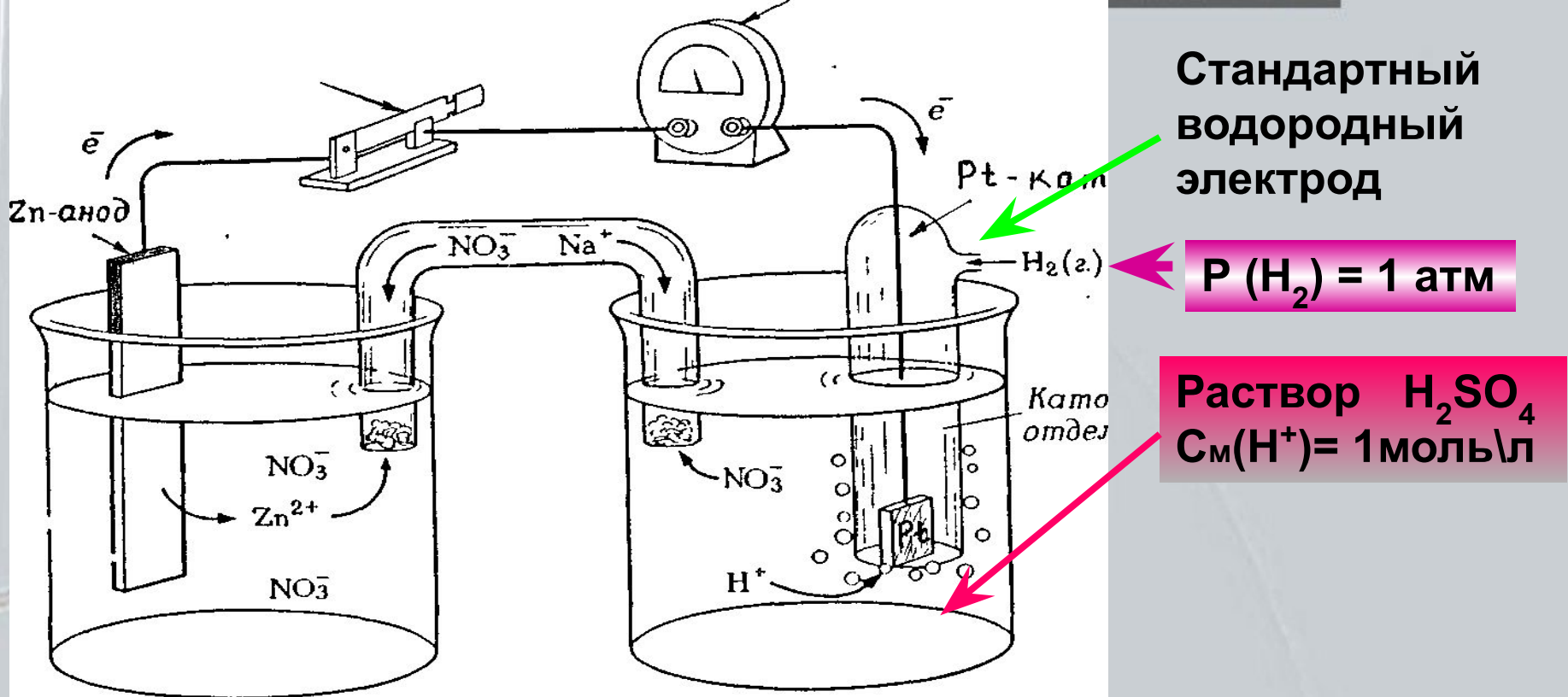


Схема ГЭ: $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}, \text{H}_2$
 цинковый электрод водородный электрод

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным 0,00В!!!

Измеряют электродвижущую силу (ЭДС) системы и рассчитывают потенциал исследуемого электрода:

$$E = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -E$$

Реакция окисления, потенциал, В	станд.	Реакция восстановления, станд. потенц. В	станд.
$\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \bar{e}$	+3,045	$\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,126	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,000	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,337	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
Положительный потенциал показывает, что вещество окисляется легче, чем водород; отрицательный потенциал – вещество окисляется труднее, чем водород.		Отрицательный потенциал показывает, что вещества восстанавливаются труднее, чем водород; положительный – ве-ва восстанавливаются легче, чем водород.	

$$\Delta G^0 = - nF\phi^0$$

Стандартные условия: 298К, концентрация окисленной формы 1 моль/л



W. Nernst (1864 - 1941)

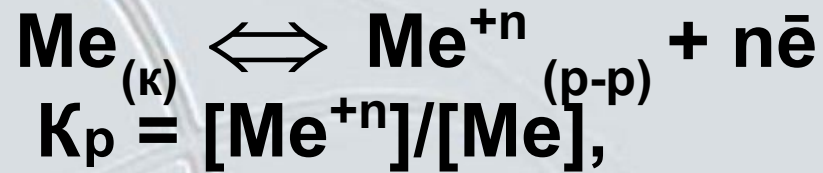
Вальтер Фридрих Герман
Нернст

уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln K_p = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln([Ox]/[Red])$$

где φ – потенциал электрода в нестандартных условиях; φ^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – количество электронов, участвующих в процессе; F – постоянная Фарадея; K_p – константа равновесия; $[Ox]$ – концентрация окисленной формы электролита; $[Red]$ – концентрация восстановленной формы электролита.

Для происходящей на поверхности металла обратимой реакции



но $[\text{Me}] = \text{const}$, поэтому не влияет на K_p и не учитывается в выражении. Тогда

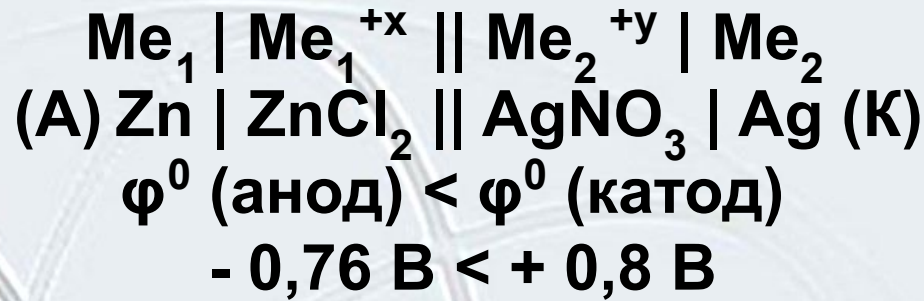
$$\varphi = \varphi^0 + RT/(nF) \cdot \ln [\text{Me}^{+n}]$$

Подставляя значения $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ и $F = 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$ при температуре $T = 298 \text{ К}$, учитывая $\lg = 2,3 \cdot \ln$ получаем:

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

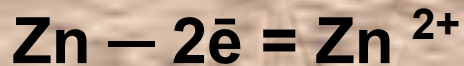
Гальванический элемент – устройство, преобразующее энергию химических реакций в электрическую энергию.

Гальванические элементы принято записывать схемами:

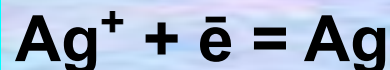


Один из электродов ГЭ называют анодом, другой катодом.

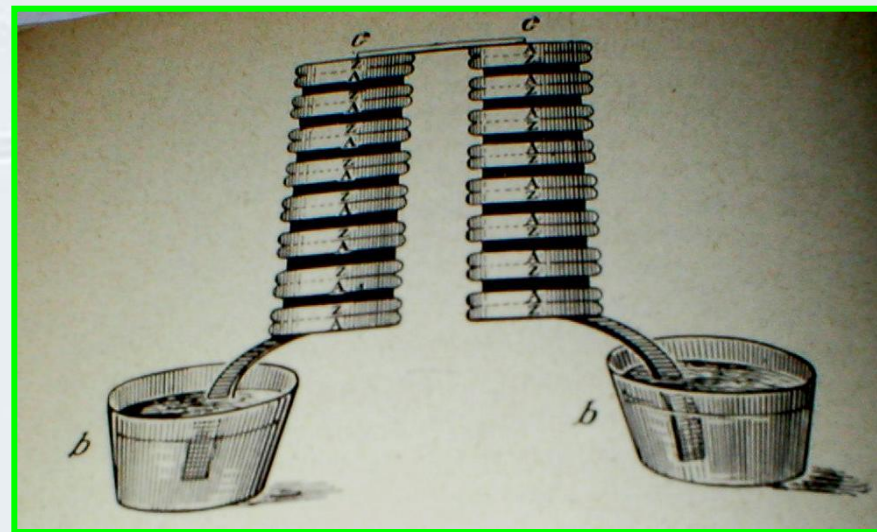
Электрод называется *анодом*, если на его поверхности преобладает реакция генерирования электронов, т.е. происходит окисление металла, из которого изготовлен электрод.



Электрод называется *катодом*, если с его поверхности электроны металла переходят на частицы реагирующих веществ, которые при этом восстанавливаются.



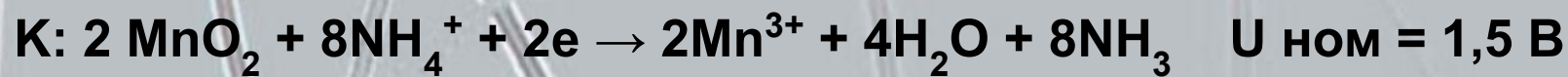
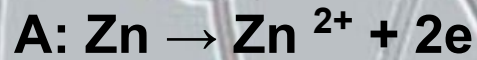
Вольтов столб, Zn и Ag



ТИПЫ ГЭ (ХИТ)

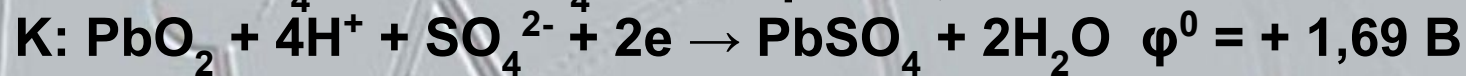
1) первичные ГЭ – это элементы, в которых происходит необратимая ОВР и дальнейшее использование ГЭ после разрядки невозможно.

ОБЫЧНО это сухие элементы, напр. углеродно-цинковые или элементы Лекланше. Анод - цинковая оболочка элемента – отделен от катода – угольного стержня - пастой из MnO_2 , NH_4Cl и H_2O .

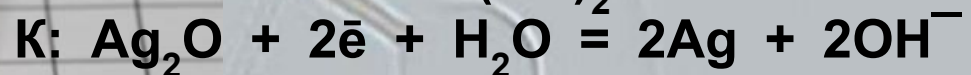
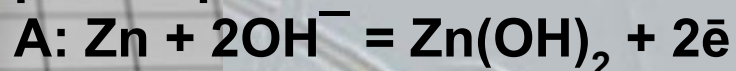


2) вторичные ГЭ – аккумуляторы- элементы, работа которых основана на обратимой ОВР и процессы зарядки и разрядки могут повторяться. Они состоят из двух электродов, электролита и корпуса. → батареи аккумуляторов.

Свинцовый аккумулятор:



Серебряно-цинковый аккумулятор (космическая техника, гоночные авто, т.к. на 70% легче свинцового. Электролит в нем – 40%-ый раствор KOH:

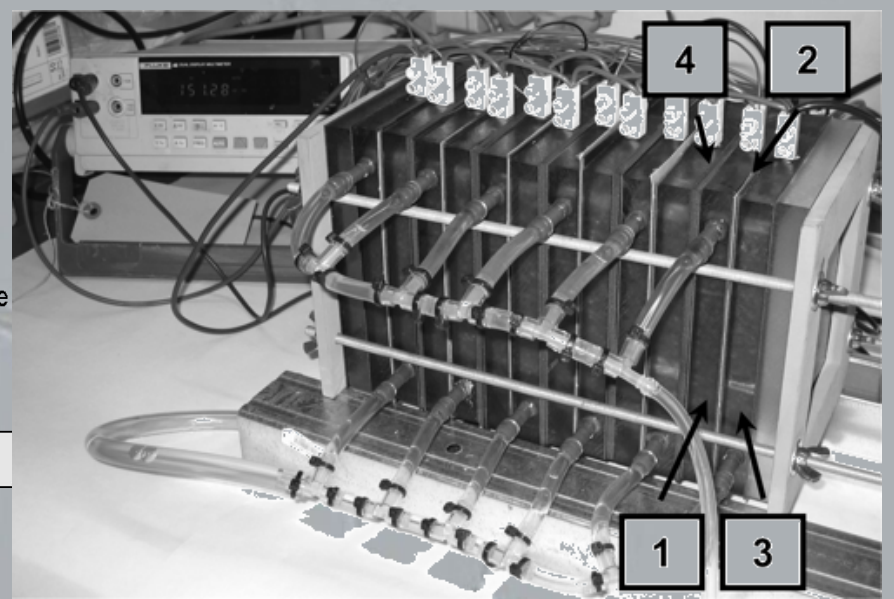
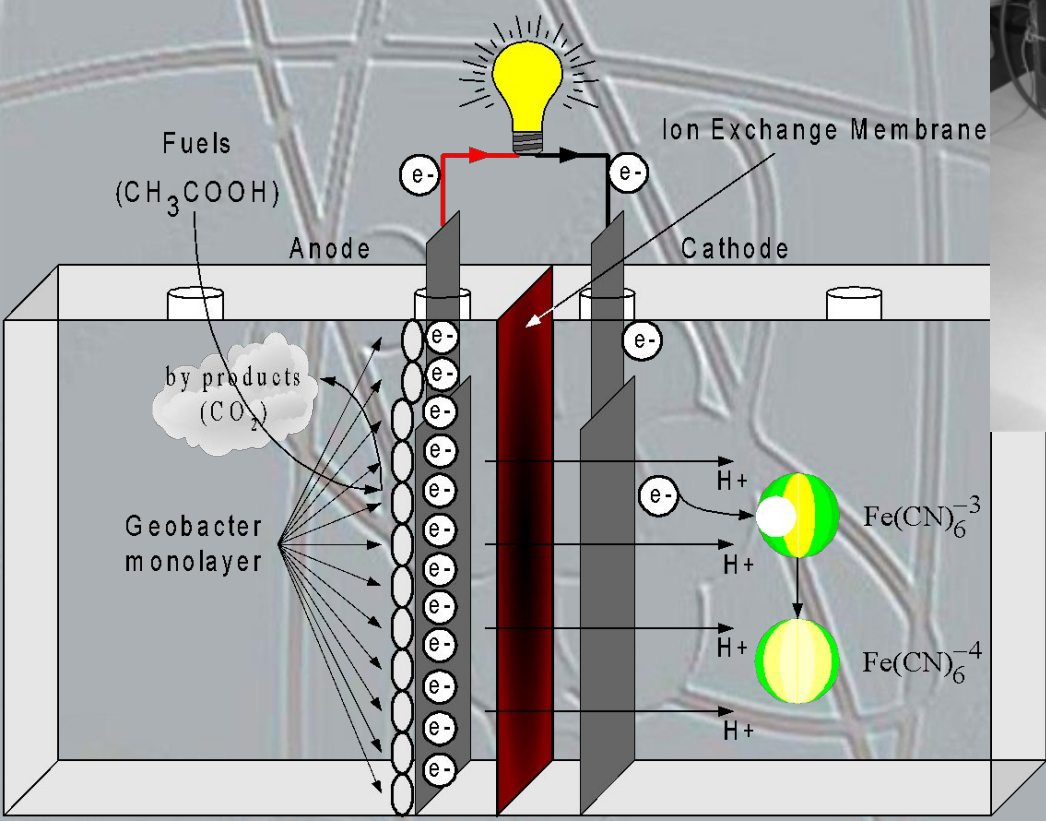
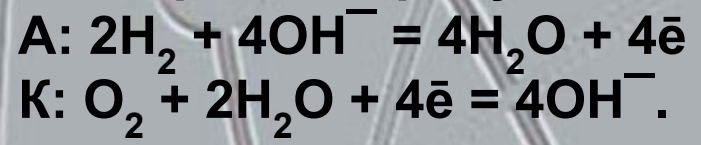


U ном = 1,59В.

3) топливные элементы – ГЭ, в которых реагирующие вещества постоянно подводятся к электродам, а продукты ОВР отводятся.

60-е годы 20-го века: начало ТЭ, проект «Аполло», корпорация United Technology, ≈100 млн. \$, мощность созданной бортовой установки -- 2,5 кВт.

водородный элемент, в котором происходит поглощение водорода и кислорода в присутствии щелочного раствора:



ЭЛЕКТРОЛИЗ

Потенциал разложения – это минимальная необходимая разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного вещества.

$$\varphi_{\text{разл.}}^0 = \Delta G_f^0 / nF, \text{ В}$$

где ΔG_f^0 - стандартный изобарно-изотермический потенциал образования 1 моль вещества из простых веществ, n – количество электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, 96490 Кл/моль.

ПРИМЕР:

Получение Al электролизом расплава Al_2O_3 в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при 1000°C



Вещество	ΔG^0_f Дж/моль	n	φ^0 разл., В	Примеси сырьья SiO_2 и Fe_2O_3 необходимо удалять, иначе они будут подвергаться электролизу вместе с Al_2O_3
Al_2O_3	-1580000	6	2,73	
AlF_3	-1420000	3	4,92	
NaF	- 536000	1	5,61	
SiO_2	- 873000	4	2,21	
Fe_2O_3	- 743000	6	1,275	

Условие электролиза: постоянное напряжение от внешнего источника !

ЭЛЕКТРОДЫ: АНОД – соединен с «+» полюсом источника,

КАТОД – соединен с «—» полюсом источника.

Анод: из инертного материала (углерод, платина, стеклоуглерод, углеситалл) и не из инертного материала (металлический, напр. медный, железный)

Правила разрядки частиц на электродах при электролизе:

- 1) на катоде в первую очередь восстанавливается вещество с наибольшим стандартным ОВ-потенциалом;**
- 2) на аноде в первую очередь окисляется вещество с наименьшим стандартным ОВ-потенциалом.**

Электролиз расплава хлорида натрия на инертных электродах (800°C):

1) диссоциация $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

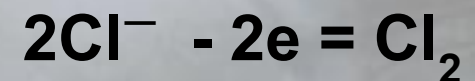
2) движение ионов в электрическом поле: Na^+ - к катоду (-), анионов Cl^- - к аноду (+)

3) разрядка ионов

катод K(-) : Na^+



анод A(+): Cl^-



Результирующая реакция: $\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Na} + \text{Cl}_2$

электролиз раствора NaCl на инертных электродах:

1) диссоциация $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

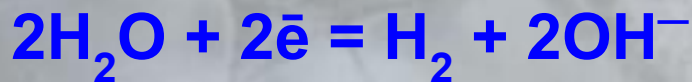
2) движение ионов в электрическом поле: Na^+ - к катоду,
 Cl^- - к аноду

3) разрядка ионов

$\varphi(\text{H}^+) = \varphi^0 + (0,059/n) \cdot \lg [\text{H}^+] = 0 + (0,059/1) \cdot \lg [10^{-7}] = -0,413 \text{ В}$

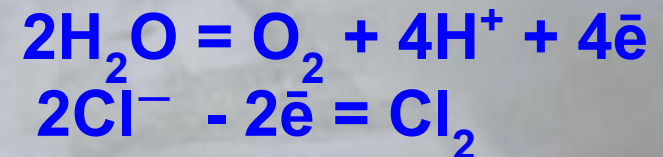
катод К(-): Na^+ , H_2O

$\varphi^0, \text{В}: -2,71 < -0,413$



анод А(+): Cl^- , H_2O

$1,36 > 1,23$



Результирующая реакция:



Количественные соотношения при электролизе были установлены М. Фарадеем и сформулированы им в виде законов электролиза:

Количество электричества, протекающее через электролит при электролизе, равно произведению числа окислительных или восстановительных эквивалентов на постоянную Фарадея: $Q = I \tilde{t} = N F$.

I – сила тока, А; \tilde{t} - время, с;

Количество эквивалентов $N = m/M_{\text{э}}$, тогда

$$Q = I \cdot \tilde{t} = NF = (mF)/M_{\text{э}}.$$

Масса вещества, которая выделится на электродах при электролизе: $m = (I \tilde{t} M_{\text{э}}) / F$,

а для газов - объем

$$V = (V_{\text{э}} I \tilde{t}) / F.$$

Поляризация ($\Delta\phi$) – явление отклонения значения электродного потенциала от равновесного под действием проходящего электрического тока. Величина поляризации зависит от плотности тока и тем больше, чем больше плотность тока. При одном и том же значении плотности тока поляризация зависит от природы электрода и типа протекающей на нем реакции, состава раствора, температуры и др. факторов и может колебаться от нескольких долей мВ до нескольких В.

Причина поляризации – малая скорость одной или нескольких стадий суммарного электродного процесса.

ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ:

концентрационная, химическая, газовая, электрохимическая (перенапряжение).

Например, для 1 М раствора HCl и плотности тока 0,1 А/см² перенапряжение может составить:

на платине гладкой – 0,09 В

на железе – 0,65 В

на ртути – 1,23 В, вместо H⁺ можно восстановить Zn, Fe, Ni

на кадмии – 1,26 В.

Применение электролиза:

1. Получение Al , Cl_2 , F_2 , NaOH , O_2 , H_2 , щелочных и щелочно-земельных металлов, некоторых органических соединений, тяжелой воды D_2O (оксид дейтерия).

2. Рафинирование (очистка) металлов.

Анод - металл, подлежащий очистке, катод — тонкая пластинка из чистого металла, а электролит — раствор соли данного металла, например, при рафинировании меди — раствор медного купороса.

3. Защита от коррозии – анодная и катодная.

4. Обработка поверхностей:

- Катодные процессы (гальваностегия, гальванопластика)**
- Анодные процессы (полировка, травление, оксидирование).**

Гальваностегия – покрытие металлического изделия слоем другого металла (золотом, серебром, никелем, хромом).

Гальванопластика – получение металлических копий с предметов.