

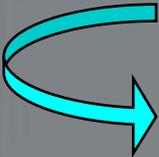
# Электрохимические явления

## 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.

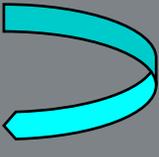


# электрохимические явления



работа гальванического  
элемента

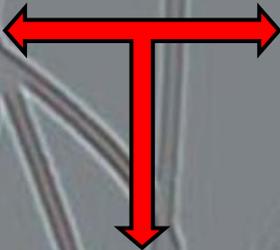
электролиз



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



подаваемая от  
внешнего источника  
электроэнергия  
инициирует  
химические реакции  
на поверхности  
электродов



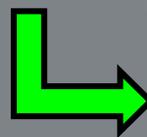
обязательно участвуют электроны

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



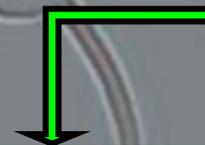
L. Galvani (1737 - 1798)

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

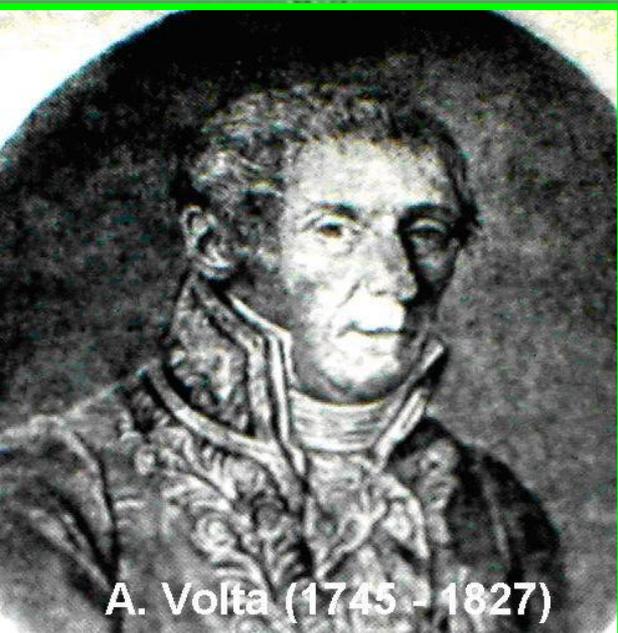


**животные  
вырабатывают  
электричество**

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**

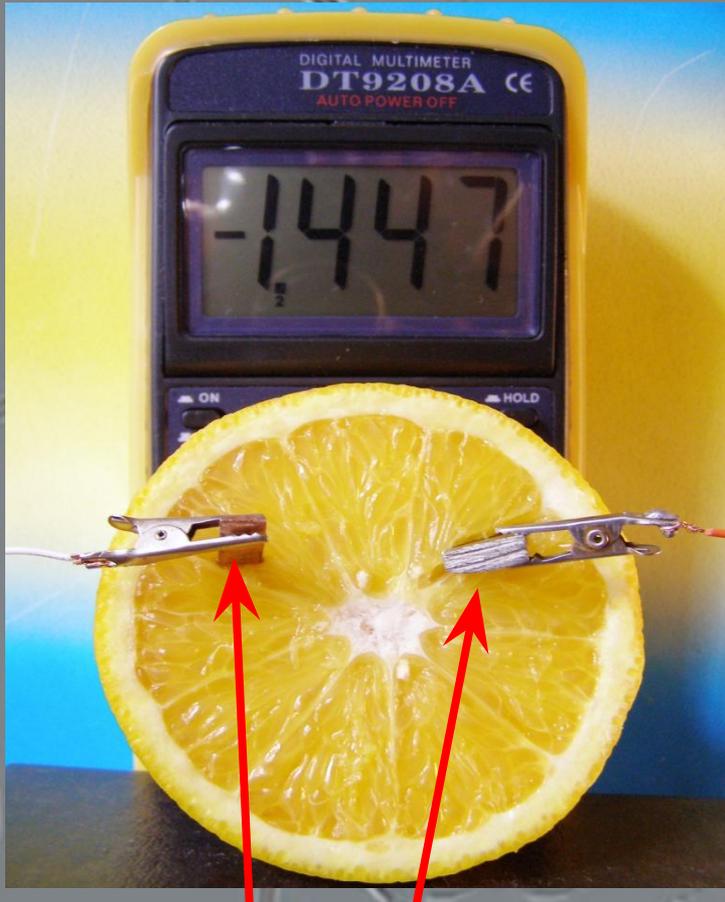


A. Volta (1745 - 1827)

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

**i**

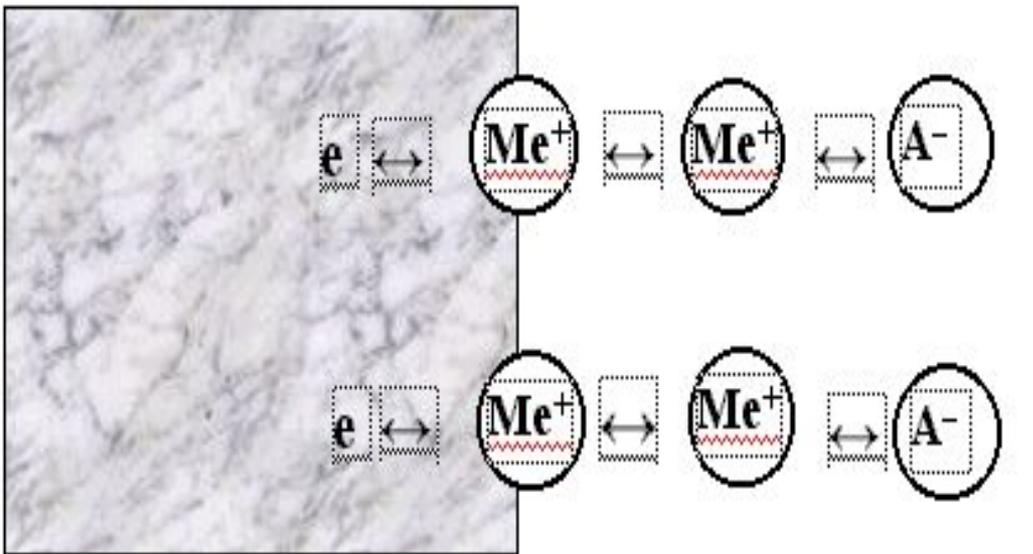
**ЭЛЕКТРОД** - система, состоящая из электронно-проводящей фазы (металлическая пластина), контактирующей с ионным проводником (раствор электролита)



**электроды**

апельсиновая батарейка

при контакте металлической пластины с раствором электролита:



суммарная реакция:



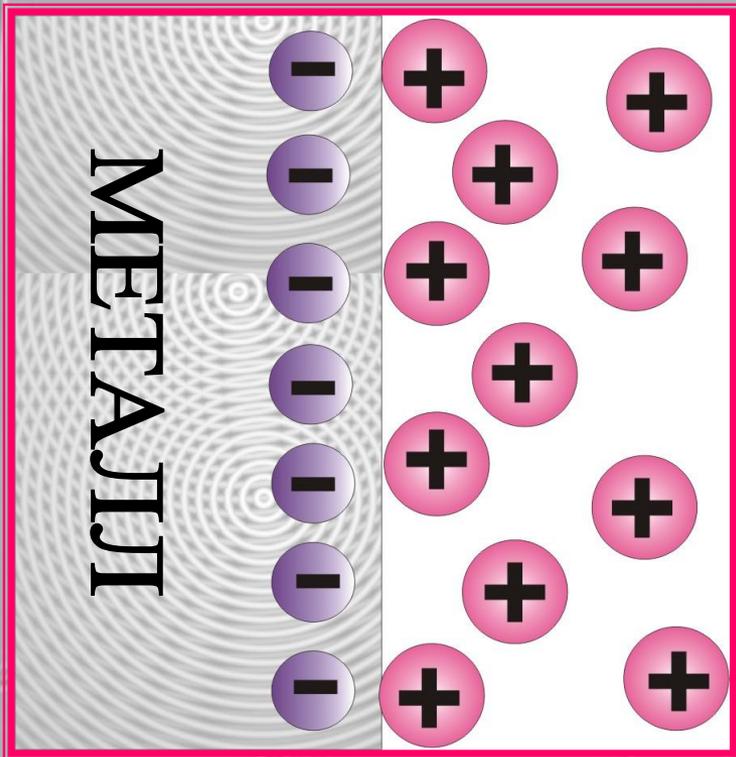
Образуется двойной электрический слой (ДЭС)

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:





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)



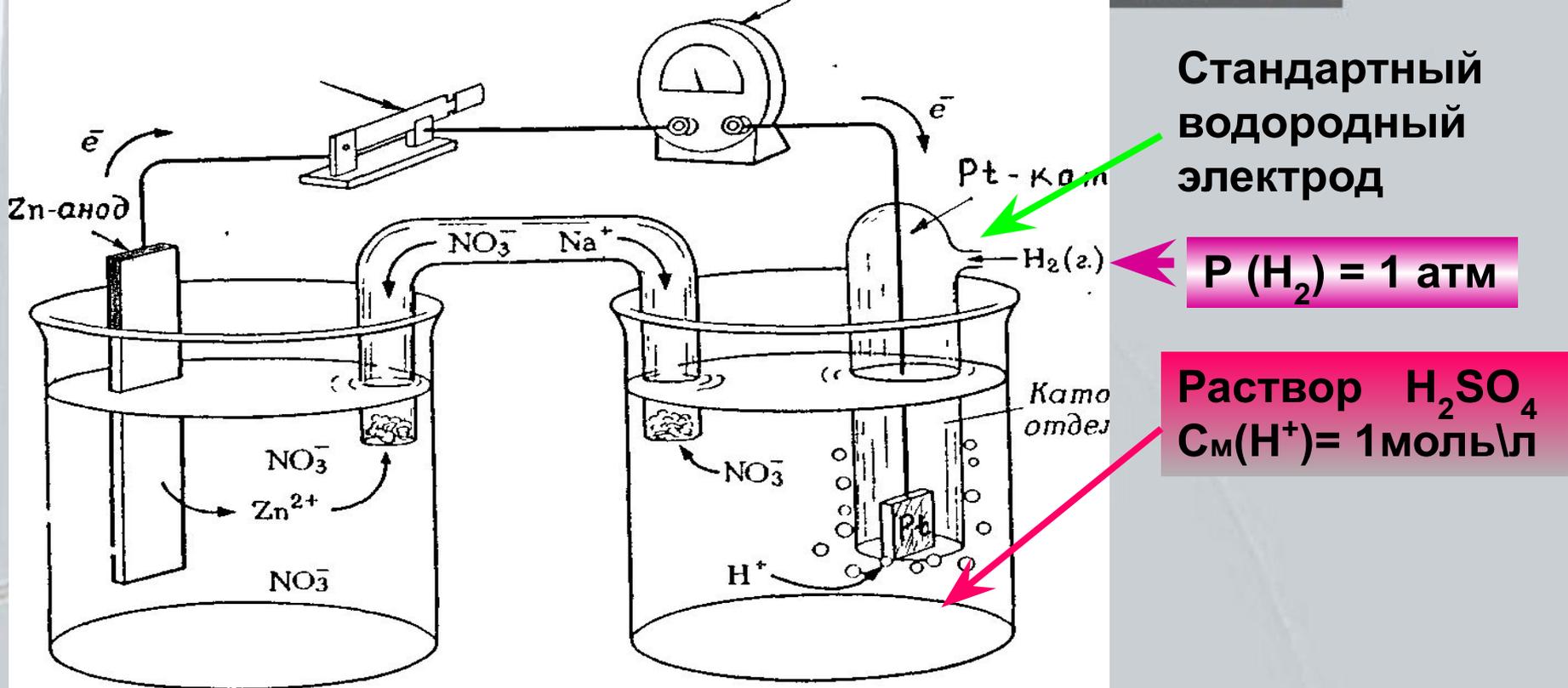


Схема ГЭ:  $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt}, \text{H}_2$   
 цинковый электрод      водородный электрод

**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
<p><b>Положительный потенциал</b> показывает, что вещество окисляется легче, чем водород; отрицательный потенциал – вещество окисляется труднее, чем водород.</p>		<p><b>Отрицательный потенциал</b> показывает, что вещества восстанавливаются труднее, чем водород; положительный – ве-ва восстанавливаются легче, чем водород.</p>	

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

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



W. Nernst (1864 - 1941)

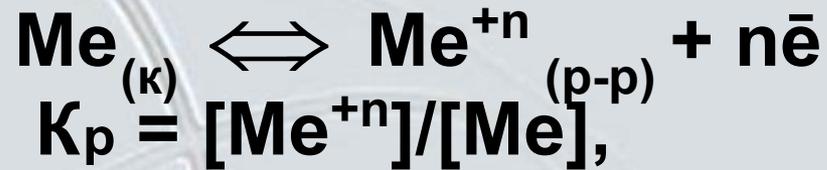
Вальтер Фридрих Герман  
Нернст

уравнение Нернста:

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

где  $\varphi$  – потенциал электрода в нестандартных условиях;  $\varphi^0$  – 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

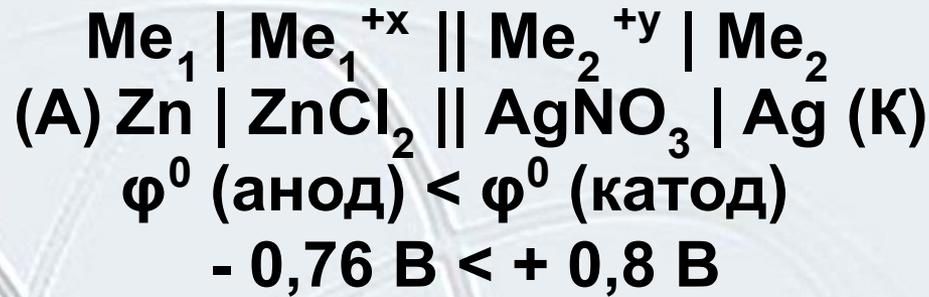
$$\varphi = \varphi^0 + RT/(nF) \cdot \ln [\text{Me}^{+n}]$$

Подставляя значения  $R = 8,314$  Дж/(К·моль) и  $F = 96500$  Кл/моль при температуре  $T = 298$  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:

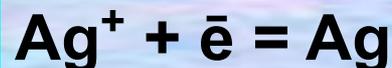


Один из электродов ГЭ называют анодом, другой катодом.

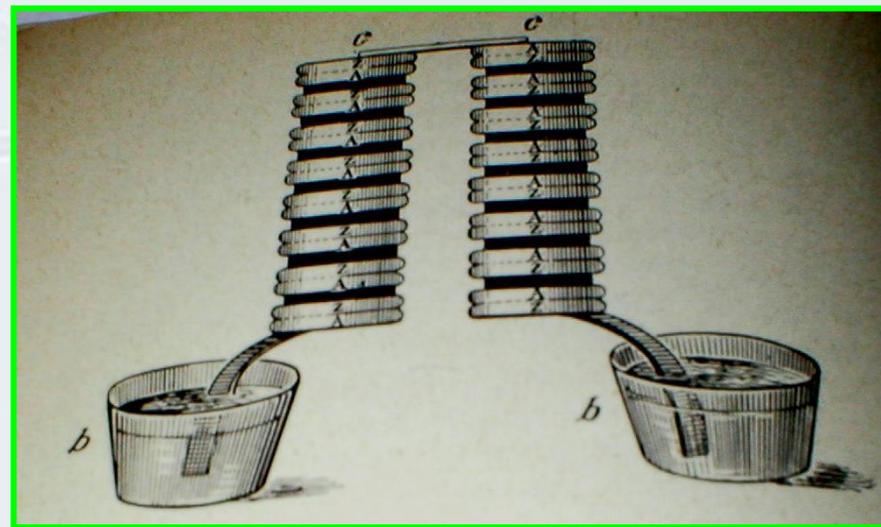
Электрод называется *анодом*, если на его поверхности преобладает реакция генерирования электронов, т.е. происходит окисление металла, из которого изготовлен электрод.



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



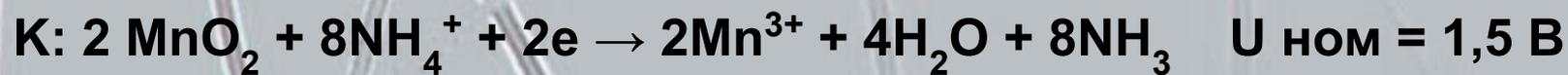
# Вольтов столб, Zn и Ag



# 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:

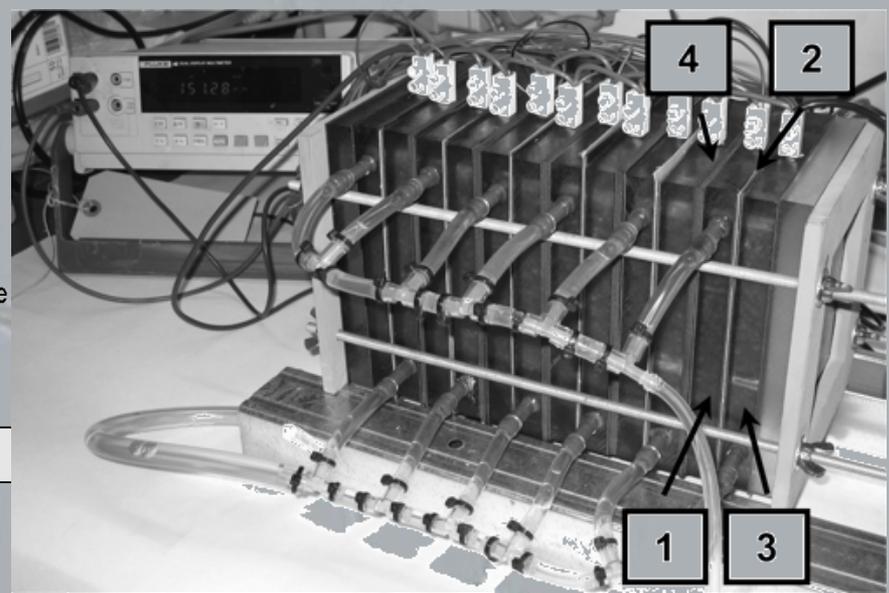
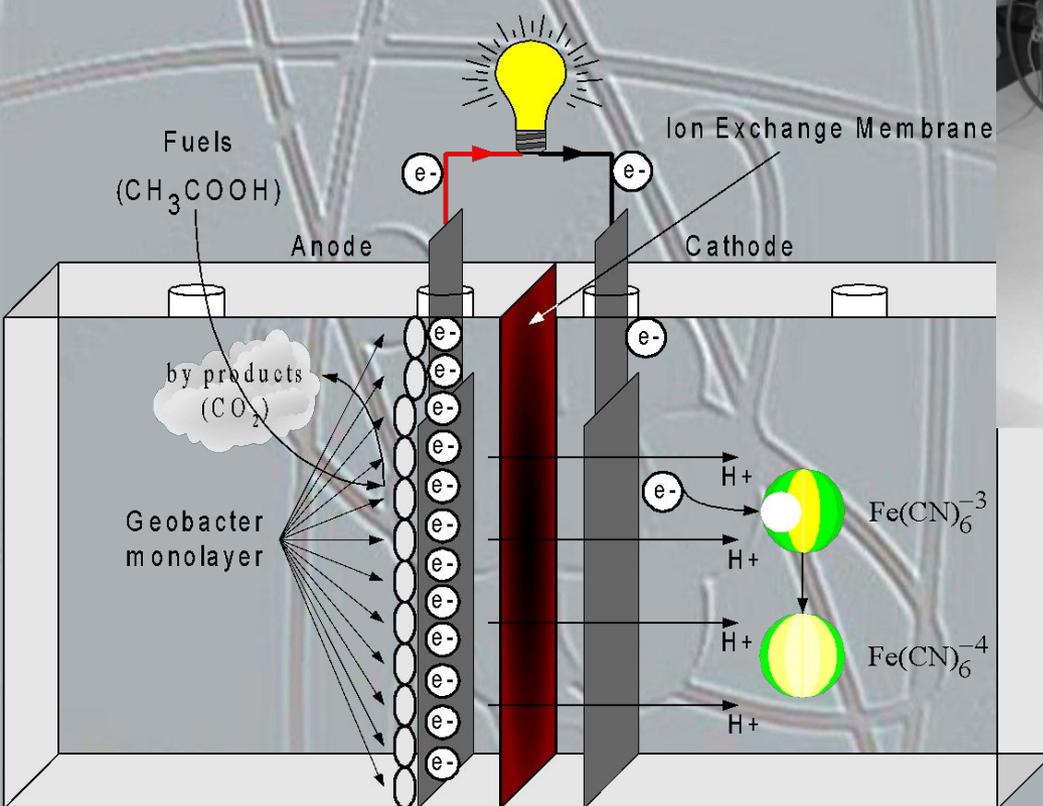
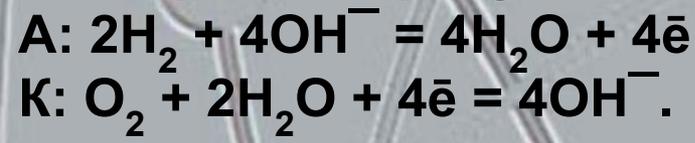


U ном = 1,59В.

### 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  $\Delta G_f^0$  - 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  при  $1000^\circ\text{C}$



Вещество	$\Delta G^0_f$ Дж/моль	n	$\varphi^0$ разл., В	Примеси сырья $\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ необходимо удалять, иначе они будут подвергаться электролизу вместе с $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1580000	6	2,73	
$\text{AlF}_3$	-1420000	3	4,92	
$\text{NaF}$	- 536000	1	5,61	
$\text{SiO}_2$	- 873000	4	2,21	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	- 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:  $\text{Na}^+$  - к катоду (-), анионов  $\text{Cl}^-$  - к аноду (+)**

**3) разрядка ионов**

**катод K(-) :  $\text{Na}^+$**



**анод A(+):  $\text{Cl}^-$**



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

электролиз раствора NaCl на инертных электродах:

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

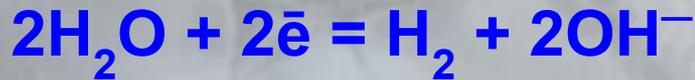
2) движение ионов в электрическом поле:  $\text{Na}^+$  - к катоду,  
 $\text{Cl}^-$  - к аноду

3) разрядка ионов

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

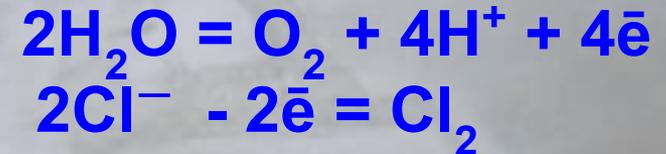
катод К(−):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

$\varphi^0, \text{В}: -2,71 < -0,413$



анод А(+):  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

$1,36 > 1,23$



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/см<sup>2</sup> перенапряжение может составить:

на платине гладкой – 0,09 В

на железе – 0,65 В

на ртути – 1,23 В, вместо H<sup>+</sup> можно восстановить Zn, Fe, Ni

на кадмии – 1,26 В.

# Применение электролиза:

1. Получение  $\text{Al}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , щелочных и щелочно-земельных металлов, некоторых органических соединений, тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$  (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.