

Составляющие электрохимической системы

электрод

электролит

*электронная
проводимость*

*ионная
проводимость*

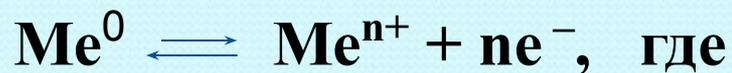
**перенос
электрона**

массоперенос



*межфазная
граница*

Электрохимическая реакция - это разновидность окислительно - восстановительных реакций, в результате которой может происходить как превращение химической энергии в электрическую, так и превращение электрической энергии в химическую.

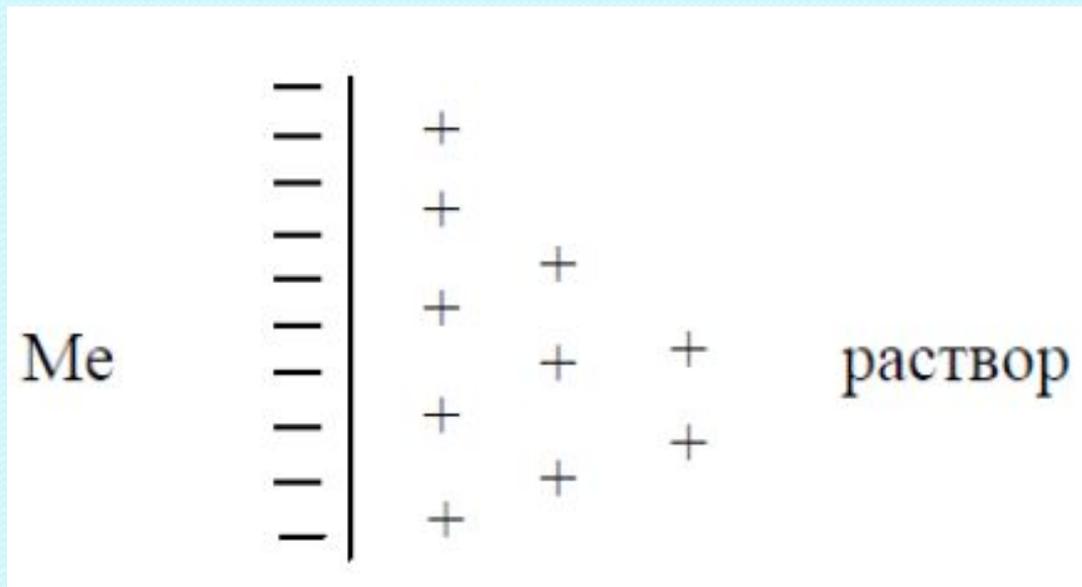


Me^0 – атом металла,

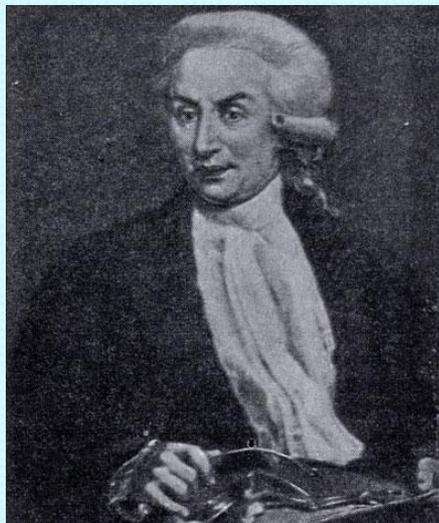
Me^{n+} - ион металла,

n – заряд иона,

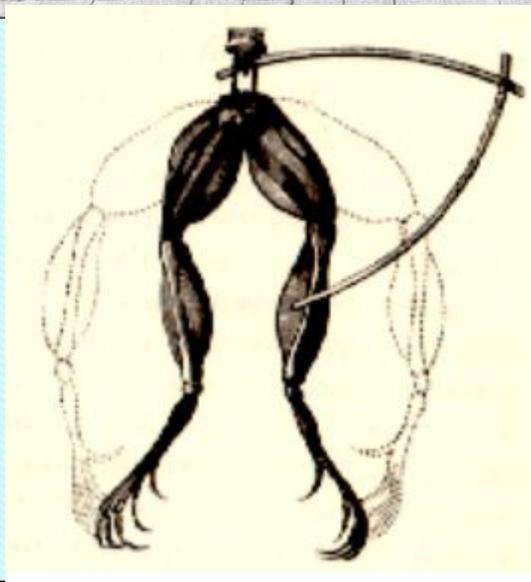
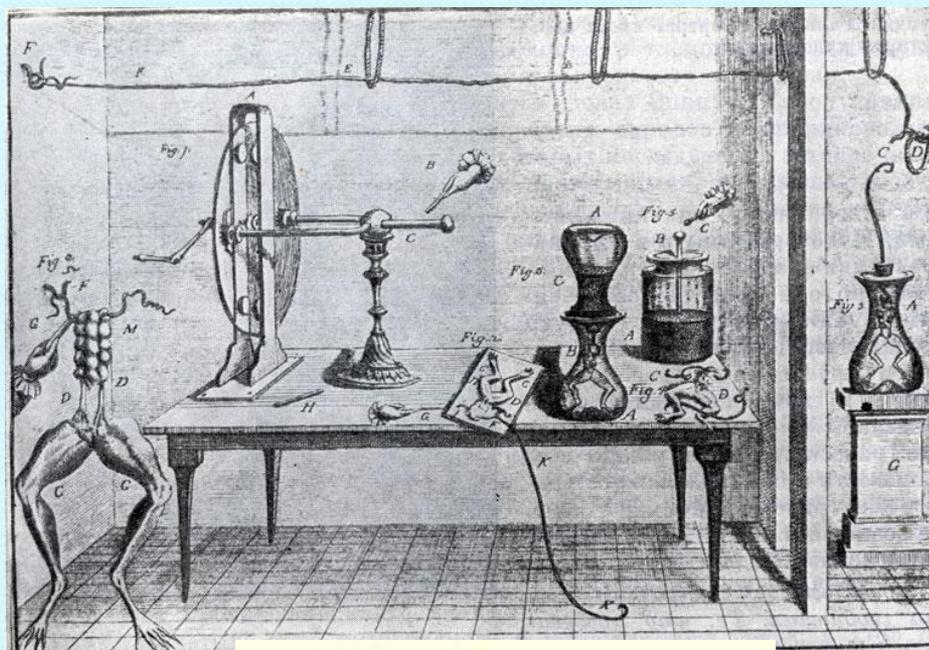
e^- - электрон



«Отцы – основатели» науки «электрохимия»



Луиджи Гальвани



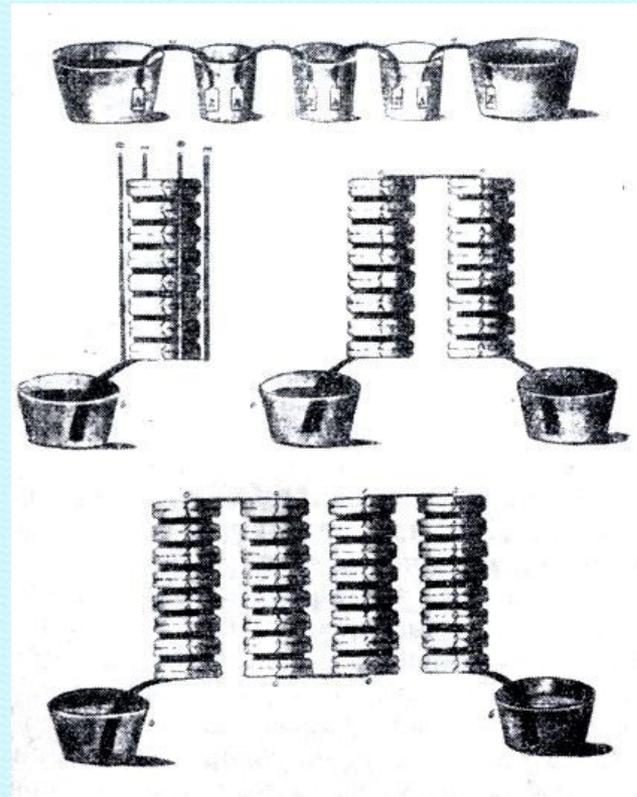
1791

Г.

«Отцы – основатели» науки «электрохимия»



Алессандро Вольта



**«Вольтов столб»
1797-1800 г.г.**

Первые фундаментальные работы в области электрохимии



Х. ДЭВИ

1806 г., электролизом получены щелочные элементы

П-ы	а I	б a II	б a III	б a IV	б a V	б a VI	б a VII	б a VIII	б					
1							H 1 1,00794	He 2 4,00260						
2	Li 3 6,941	Be 4 9,01218	B 5 10,811	C 6 12,011	N 7 14,0067	O 8 15,9994	F 9 18,9984	Ne 10 20,179						
3	Na 11 22,9897	Mg 12 24,305	Al 13 26,9815	Si 14 28,0855	P 15 30,9737	S 16 32,066	Cl 17 35,453	Ar 18 39,948						
4	K 19 39,0983	Ca 20 40,078	Sc 21 44,9559	Ti 22 47,88	V 23 50,9415	Cr 24 51,9961	Mn 25 54,9380			Fe 26 55,847	Co 27 58,9332	Ni 28 58,69		
5	Rb 37 85,4678	Sr 38 87,62	Y 39 88,9059	Zr 40 91,224	Nb 41 92,9064	Mo 42 95,94	Tc 43 97,9072			Ru 44 101,07	Rh 45 102,905	Pd 46 106,42		
6	Cs 55 132,905	Ba 56 137,33	La* 57 138,905	Hf 72 178,49	Ta 73 180,947	W 74 183,85	Re 75 186,207			Os 76 190,2	Ir 77 192,22	Pt 78 195,08		
7	Au 79 196,966	Hg 80 200,59	Tl 81 204,383	Pb 82 207,2	Bi 83 208,980	Po 84 208,982	At 85 209,987	Rn 86 222,017						
8	Fr 87 223,019	Ra 88 226,025	Ac** 89 227,027	Ku 104 [261]	Ns 105 [262]									
9	Ce 58 140,12	Pr 59 140,90	Nd 60 144,24	Pm 61 144,9128	Sm 62 150,36	Eu 63 151,96	Gd 64 157,25	Tb 65 158,925	Dy 66 162,50	Ho 67 164,930	Er 68 167,26	Tm 69 168,934	Yb 70 173,04	Lu 71 174,967
10	Th 90 232,038	Pa 91 231,0369	U 92 238,028	Np 93 237,0482	Pu 94 244,0642	Am 95 243,0614	Cm 96 247,0703	Bk 97 247,0703	Cf 98 251,0796	Es 99 252,0828	Fm 100 257,0951	Md 101 258,0986	(No) 102 259,1009	(Lr) 103 260,1054

Первые фундаментальные работы в области электрохимии



Ч. Холл



П. Эру

1886 г., получение алюминия из криолит-глиноземного расплава

Первые фундаментальные работы в области электрохимии

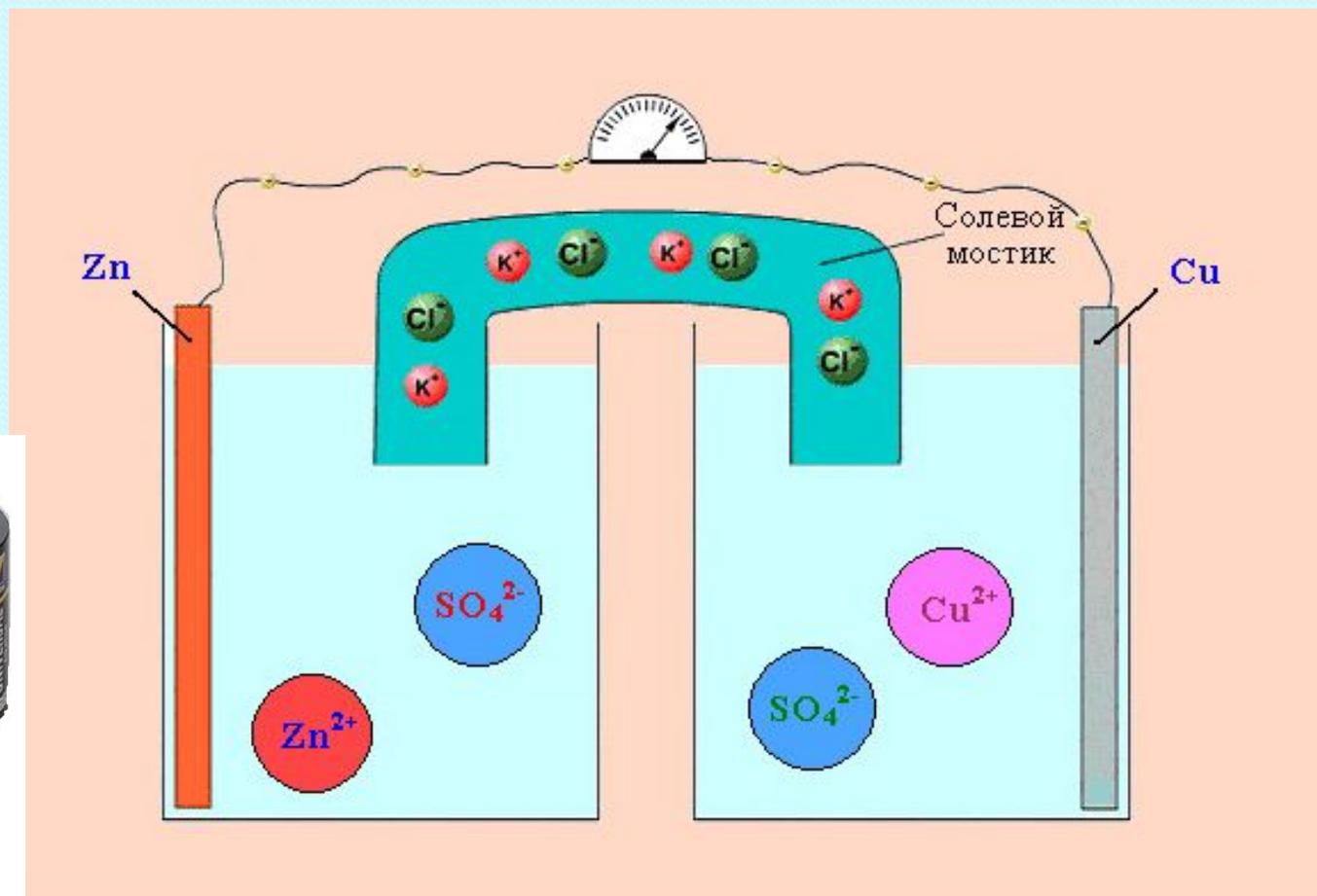


Б.С. Якоби

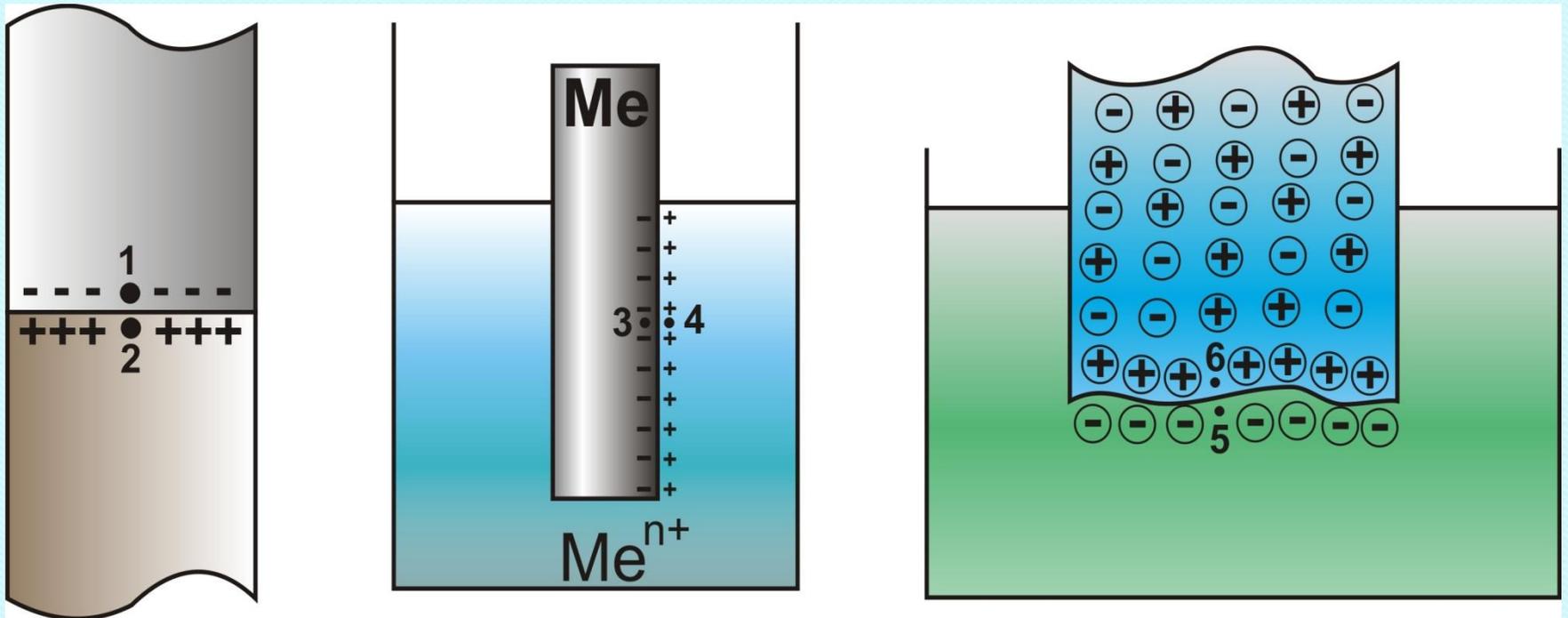
1838 г., гальванопластика, гальваностегия



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



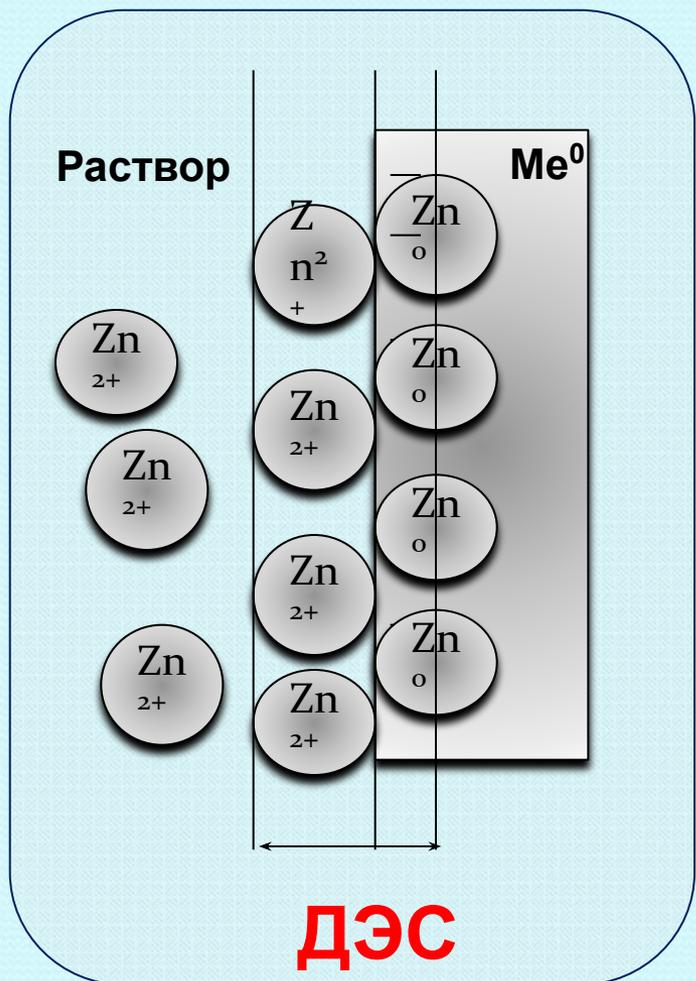
Возникновение скачка потенциала на границе фаз



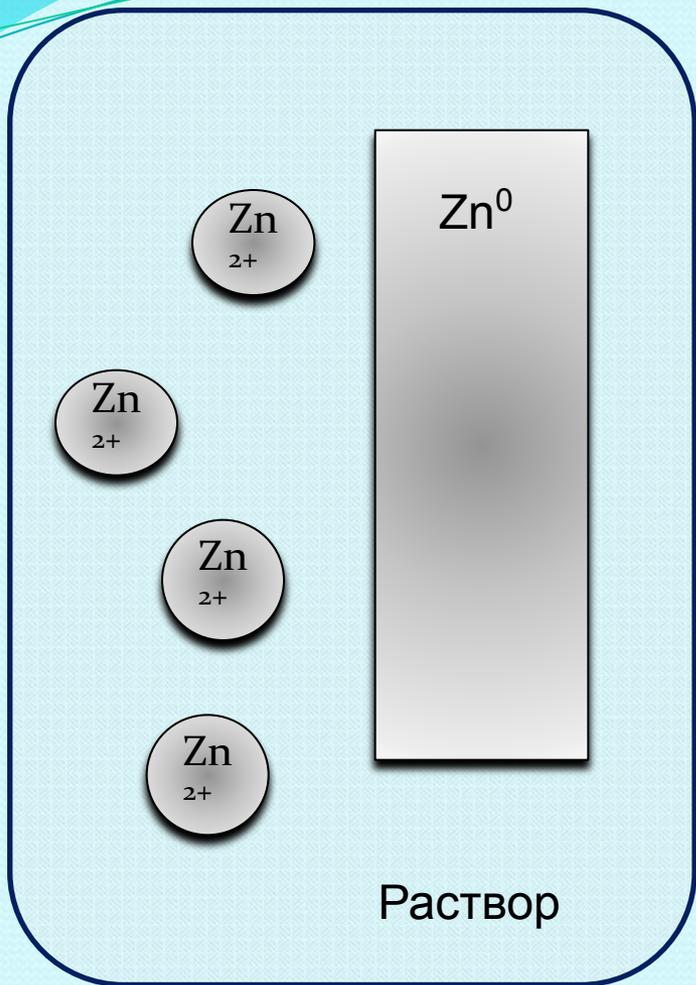
Двойной электрический слой ДЭС на границах:

а) металл / металл; б) металл / раствор; в) раствор / раствор.

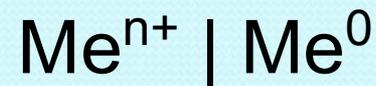
Механизм возникновения электродных потенциалов



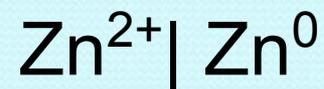
При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется **двойной электрический слой ДЭС** и возникает скачок равновесного потенциала, который называют **электродным потенциалом.**



Полученную систему
(металл + раствор)
называют электродом
и обозначают:



или



Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

Природа металла: чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем *отрицательнее потенциал*

Концентрация ионов металла в растворе: чем больше концентрация катионов в растворе, тем *положительнее потенциал*

Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным*

Уравнение НЕРНСТА

$$\varphi_{\text{Me} | \text{Me}^{n+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me} | \text{Me}^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

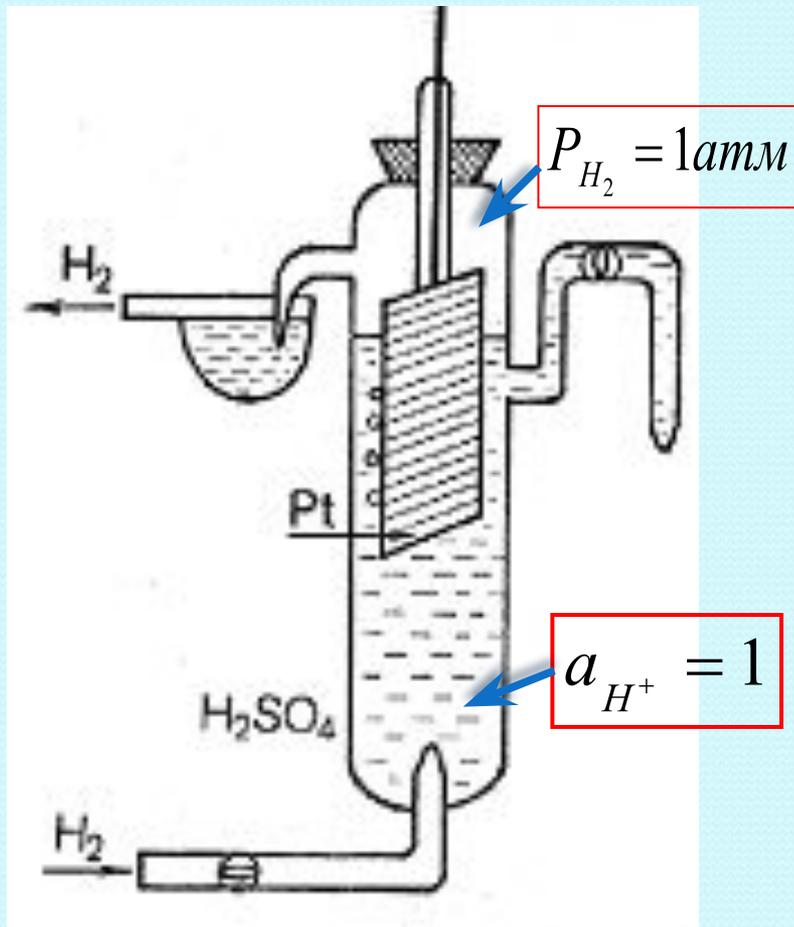
Стандартный электродный потенциал φ°
- это потенциал электрода при стандартных
условиях:

- $T = 298 \text{ K}$;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/л .

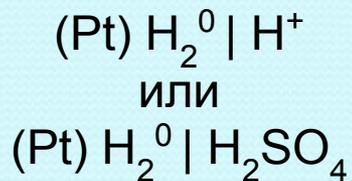
Измерение электродных потенциалов

потенциалов

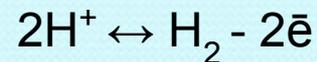
Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.



Условная запись электрода:



Токообразующая реакция:



При стандартных условиях
($t = 298\text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$, $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$)

$$\varphi_{(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+}^0 = 0$$

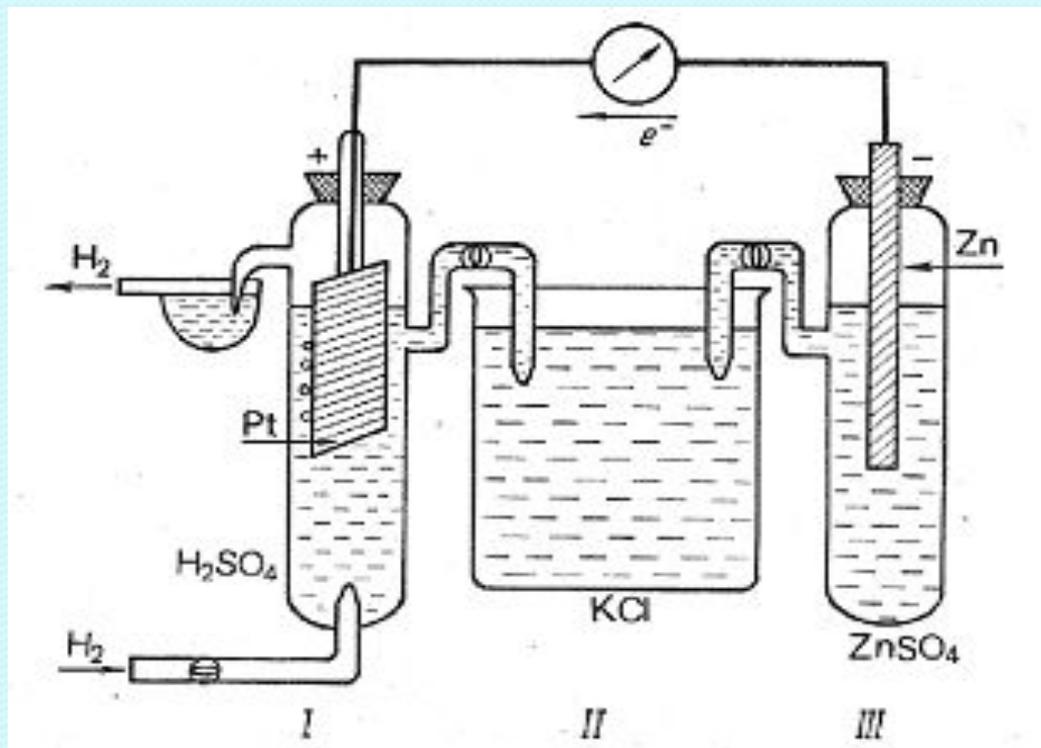
Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = \varphi_{(Pt)H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{H^+}}{P_{H_2}}$$

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = -0,059 \text{ pH}$$

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов



и в результате получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов:

Электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов металлов



**Уменьшение химической активности
металла
Увеличение потенциала
Усиление окислительных
свойств**

Типы электродов

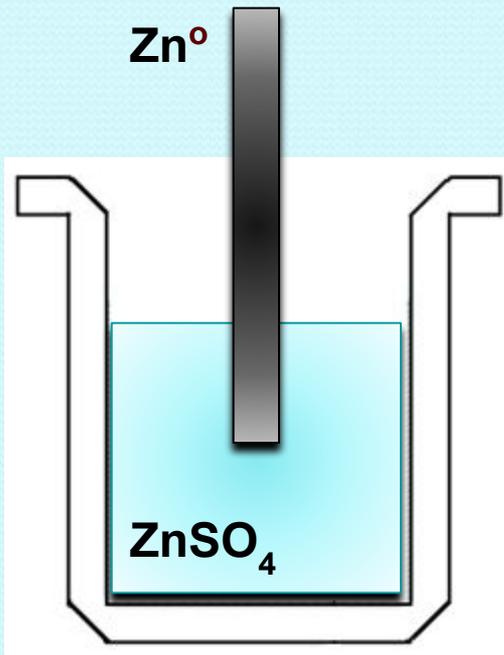
Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-
восстановительны
е электроды

Электрод I рода

представляет собой металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого же металла:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

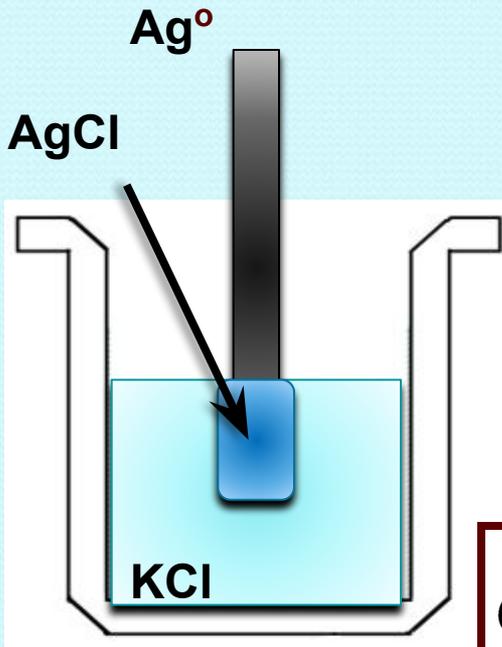


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Электрод II рода

система, в которой металл покрыт слоем труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы этой соли:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

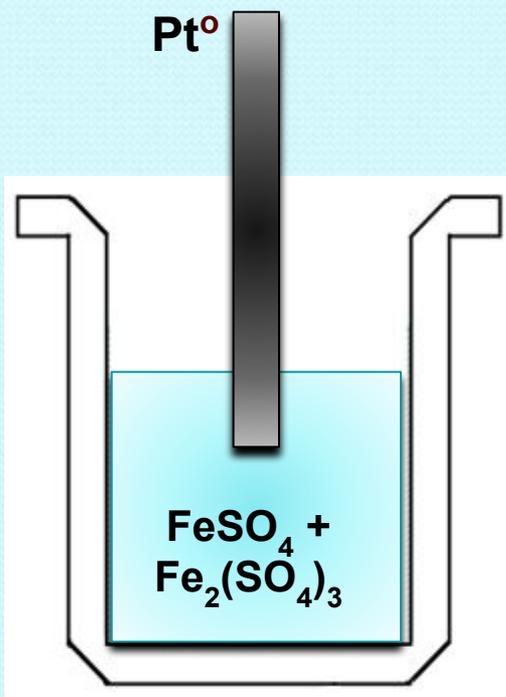


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

Окислительно-восстановительный электрод

система, в которой инертный металл (Pt^0 , Au^0) погружен в раствор, содержащий ионы в разных степенях окисления:



- Условная запись:
 $\text{Pt}^0 \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- Электродная реакция:
 $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n \text{ в о с с}} \cdot \lg \frac{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+})}{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{2+})}$$

Гальванический элемент

Гальванический элемент - это электрохимическая система, состоящая из двух электродов любого типа и в которой самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция, энергия которой преобразуется в электрическую энергию.

**Гальванические элементы –
это химические источники тока!**

Гальванические элементы (ГЭ):

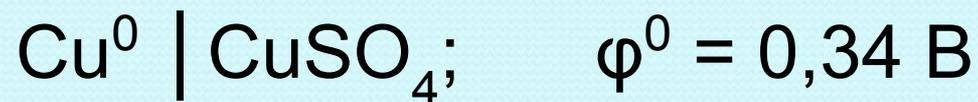
- ✓ **электрохимические** - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ **концентрационные** - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

Слева всегда пишется электрод с **меньшим** стандартным потенциалом, этот электрод называется **АНОДОМ** (А) и на нем происходит процесс **окисления** (-e).

Справа пишется электрод с **большим** стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс **восстановления** (+e).

Например: Привести схему ГЭ, составленного из двух электродов I рода:
цинкового и медного.



АНОД

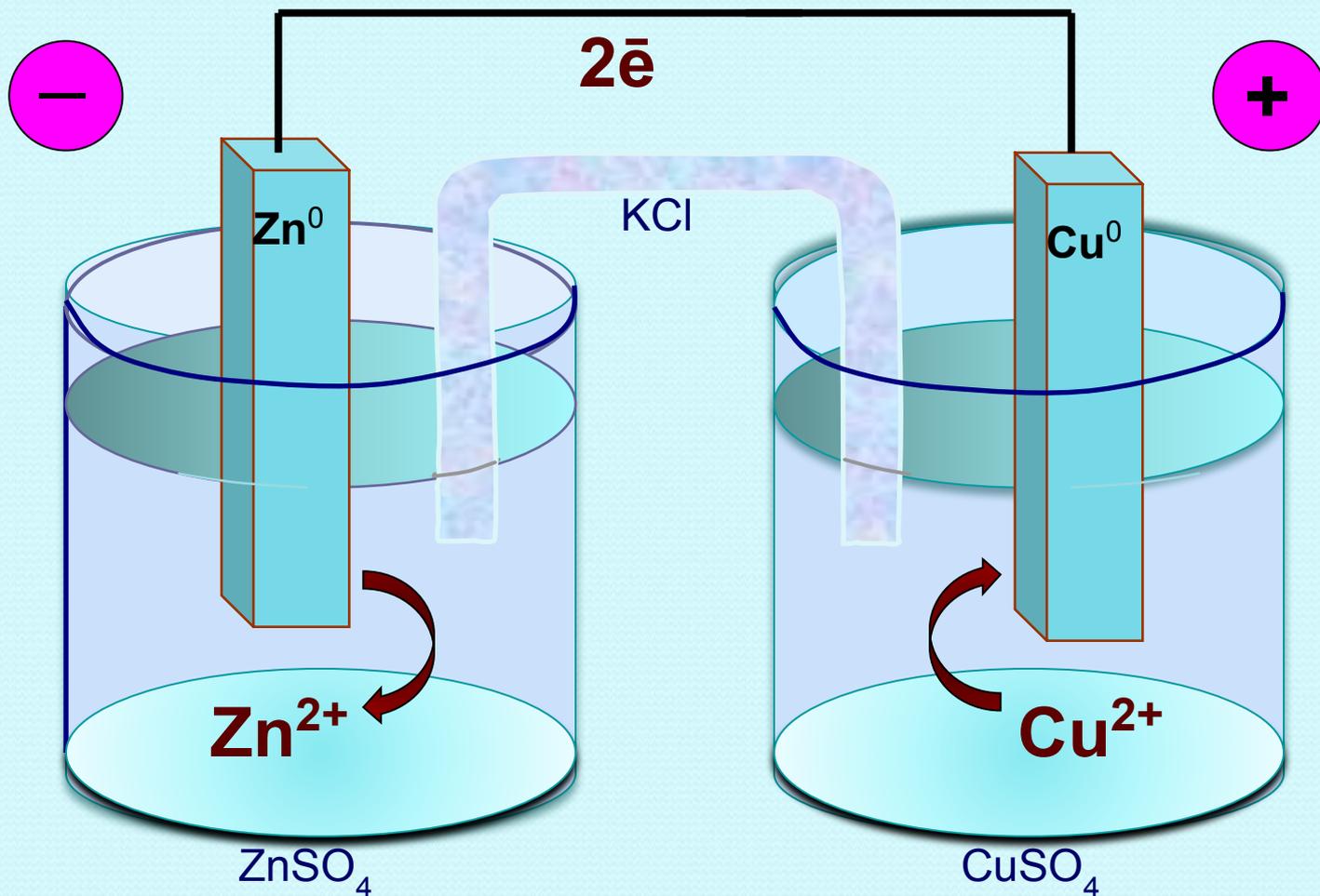


КАТОД

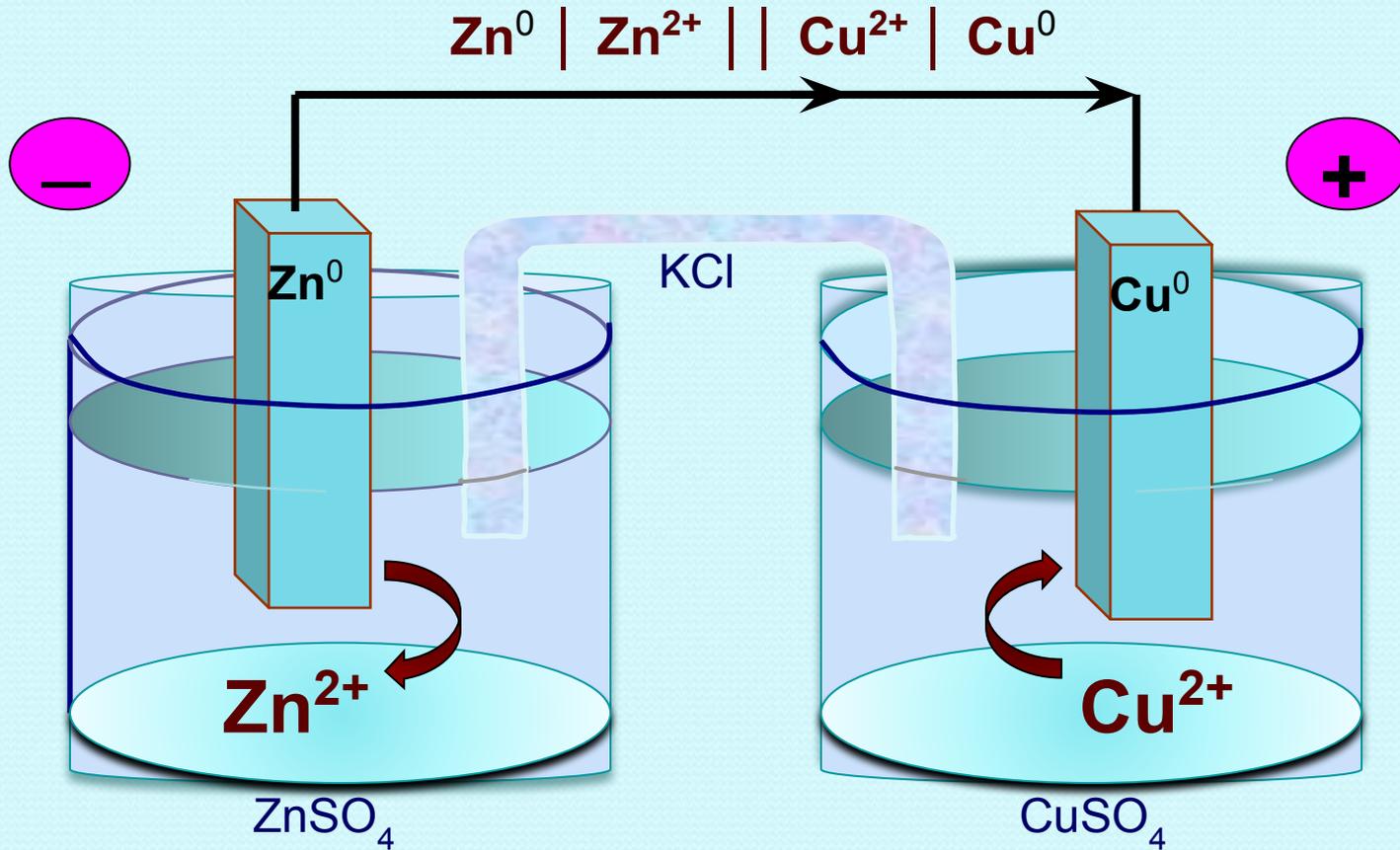
Электрохимические ГЭ

Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Роль солевого мостика (р-р KCl) - препятствует смешению растворов;
-способствует сообщению растворов.



Условная запись ГЭ:



Суммарная токообразующая реакция:



Расчет ЭДС гальванического элемента

Электродвижущая сила (ЭДС) –

это разность электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ

$$\mathbf{ЭДС = \Delta\varphi = \varphi_{ок(+)} - \varphi_{вос(-)}}$$

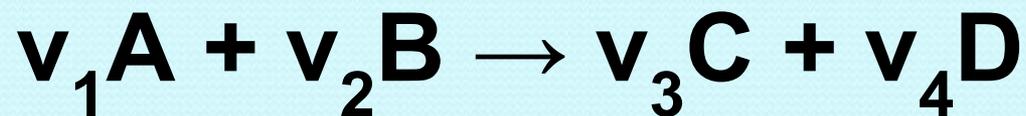
$$\mathbf{ЭДС > 0}$$

Расчет ЭДС гальванического элемента можно выполнить 2-мя путями:

1. Рассчитать по уравнению Нернста электродные потенциалы **каждого электрода**, входящего в ГЭ. Затем вычислить ЭДС по формуле: $\Delta \varphi = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$
2. Рассчитать ЭДС по уравнению Нернста **для суммарной токообразующей реакции**, протекающей при работе ГЭ.

Уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента

Пусть в ГЭ протекает токообразующая реакция:



Уравнение Нернста для токообразующей реакции:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

где n – число электронов, участвующих в работе ГЭ
(наименьшее общее кратное электронов в электродных процессах).

E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента

$$\Delta \phi^0 = \phi^0_{(+)} - \phi^0_{(-)}$$

Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

$$\ln K_a = \frac{n \cdot F \cdot \varphi^0}{R \cdot T}$$

или упрощенно:

$$\lg K_a = \frac{n \cdot \varphi^0}{0,059}$$

$$K_a = 10^{\frac{n \cdot \varphi^0}{0,059}}$$

n – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции,

φ^0 – стандартная ЭДС, *Вольт*

Концентрационные ГЭ

- это система из двух одинаковых электродов с разными активностями (концентрациями) растворов.



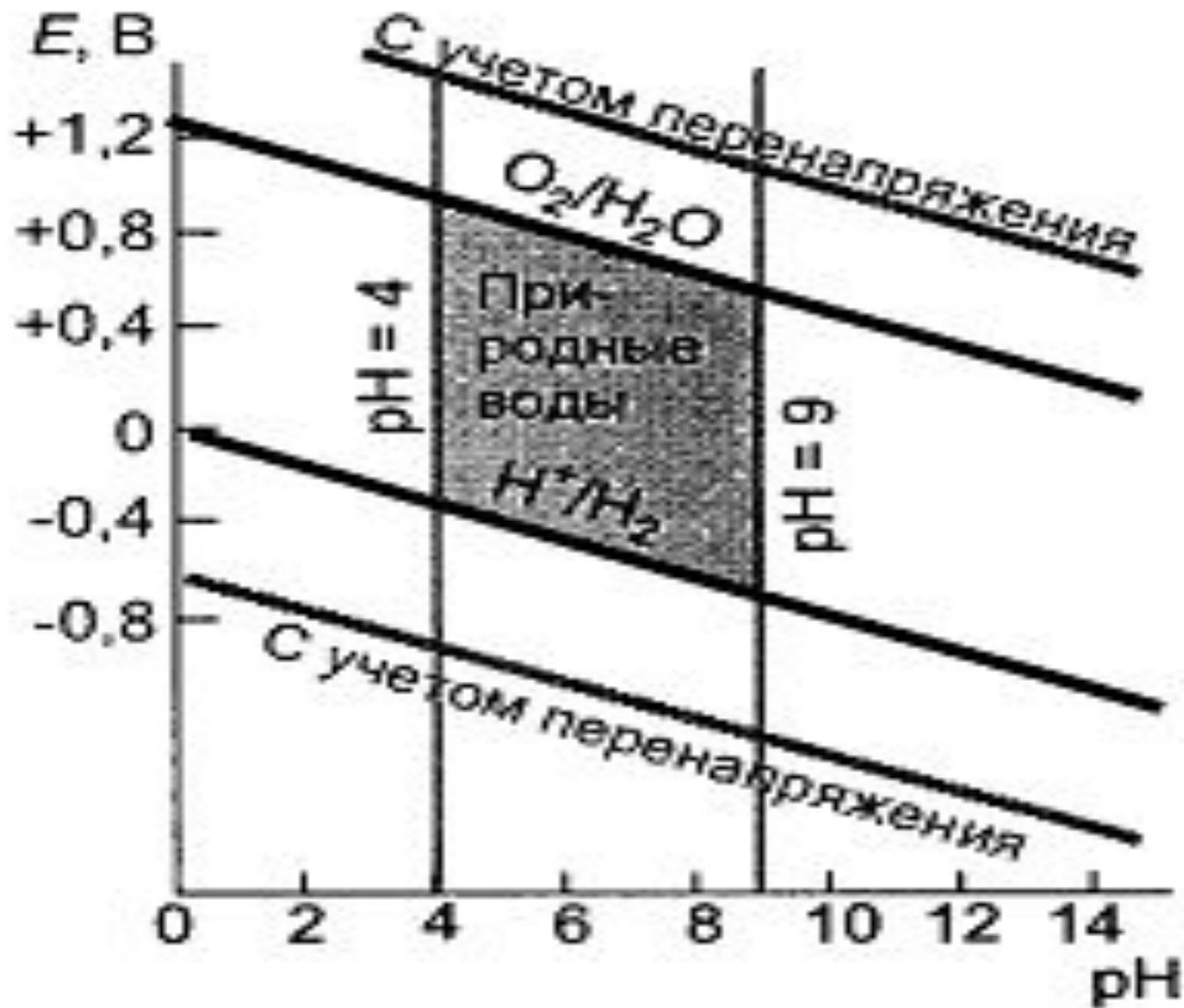
$$a_1 < a_2$$

ЭДС зависит от разности активностей растворов:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\text{т.к. } \varphi^0 = 0$$

Окислительно-восстановительные свойства воды



КОРРОЗИЯ

- **самопроизвольный** ($\Delta G < 0$) процесс разрушения металлов и сплавов под действием агрессивной окружающей среды.

КОРРОЗИЯ

(по механизму протекания)

химическая

электрохимическая

Механизм коррозии

АНОД (-)

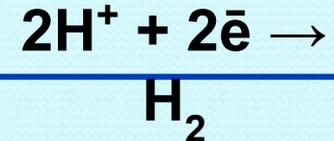
Более активный Me,
 ϕ° меньше,
отдает(-e) - окисление

КАТОД (+)

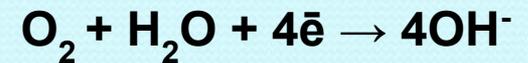
Менее активный Me,
 ϕ° больше, принимает
(+e) - восстановление



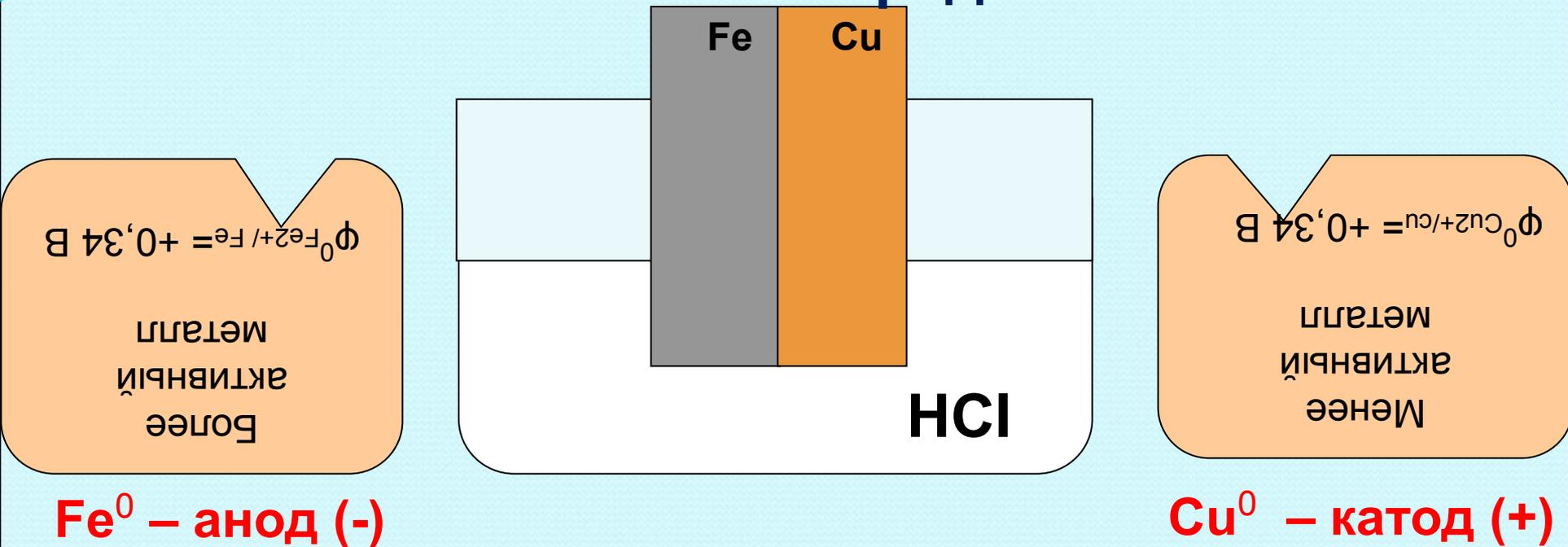
*Кислая
среда*



*Нейтральная и
щелочная
среда*

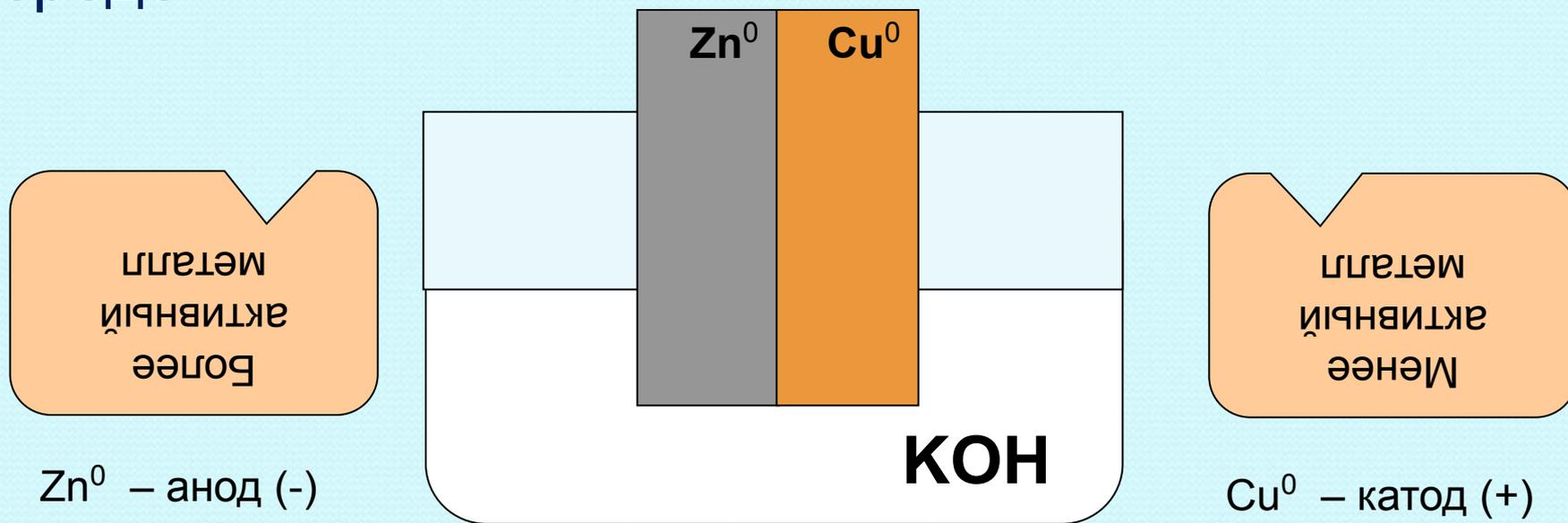


Коррозия гальванической пары $Fe^0 - Cu^0$ в кислой среде



- Анодный процесс: $(-) Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$
- Катодный процесс: $(+) 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$

Коррозия пары Zn – Cu в щелочной среде

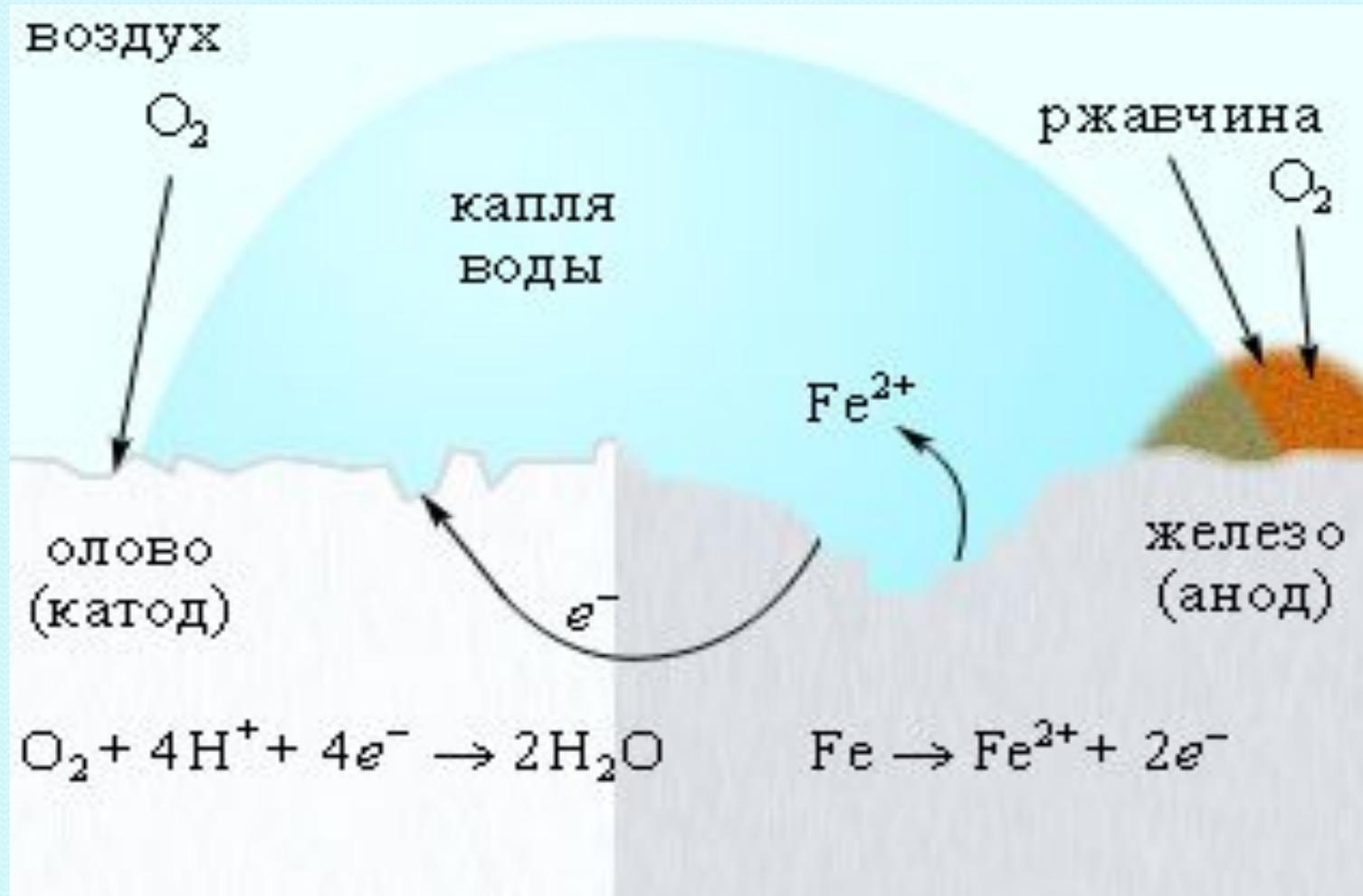


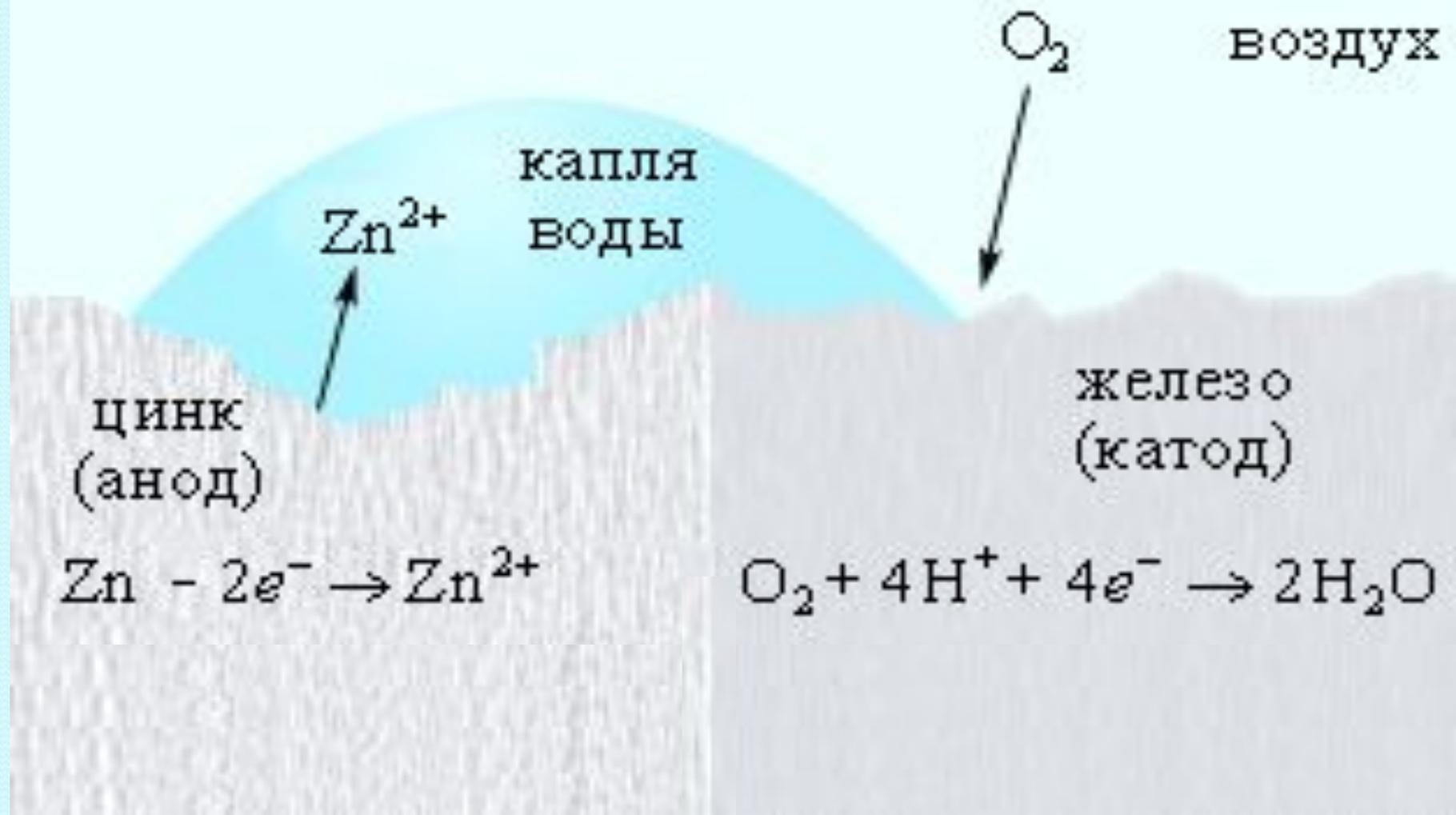
$$\varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76V$$

$$\varphi_{Cu|Cu^{2+}}^0 = +0,34V$$

- Анодный процесс: (-) $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$
- Катодный процесс: (+) $O_2^0 + H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$

КОРРОЗИЯ





Коррозия процесс нежелательный,
приносящий большие убытки

Методы защиты от коррозии

- Окраска
- Оксидирование
- Нанесение металлических покрытий:
 - анодных
 - катодных
- Протекторная защита
- Электрозащита
- Применение ингибиторов коррозии

Нанесение катодных покрытий

Катодные покрытия – это покрытия защищаемого металла менее активным металлом.

При этом:

- **анод** – более активный металл (защищаемый металл),
- **катод** – менее активный металл.

Электрохимическая коррозия железа, покрытого оловом

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44V < \varphi_{Sn|Sn^{2+}}^0 = -0,14V$$

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

ОКИСЛИТЕЛЬ

Анодный процесс (-): $Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$

Катодный процесс (+): $O_{2(r)} + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

Нанесение анодных покрытий

Анодные покрытия – это покрытия защищаемого металла более активным металлом.

При этом:

- **анод** – более активный металл,
- **катод** – менее активный металл (защищаемый).

Электрохимическая коррозия железа, покрытого цинком

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44B > \varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76B$$

ОКИСЛИТЕЛЬ

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Анодный процесс (-): $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Катодный процесс (+): $O_{2(r)} + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

Протекторная защита

К защищаемому металлу крепится металл потенциал которого меньше. Этот металл называют протектором.

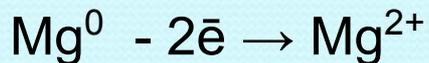
При этом:

- **анод** – более активный металл (протектор),
- **катод** – менее активный металл (защищаемый).

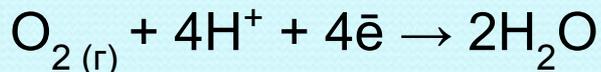
Электрохимическая коррозия пары железо - магний

$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44B < \varphi_{Mg|Mg^{2+}}^0 = -2,38B$$

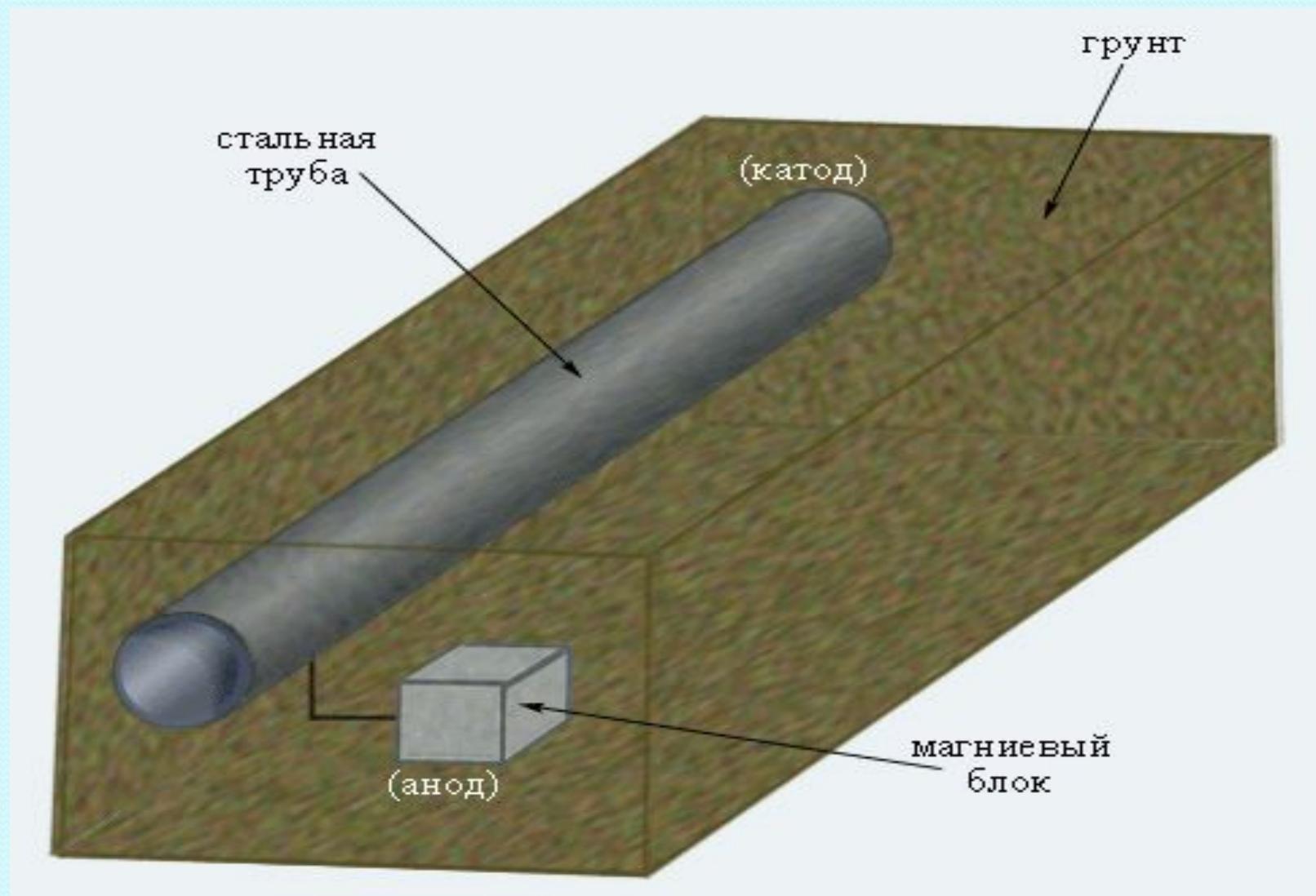
Анодный процесс (-):



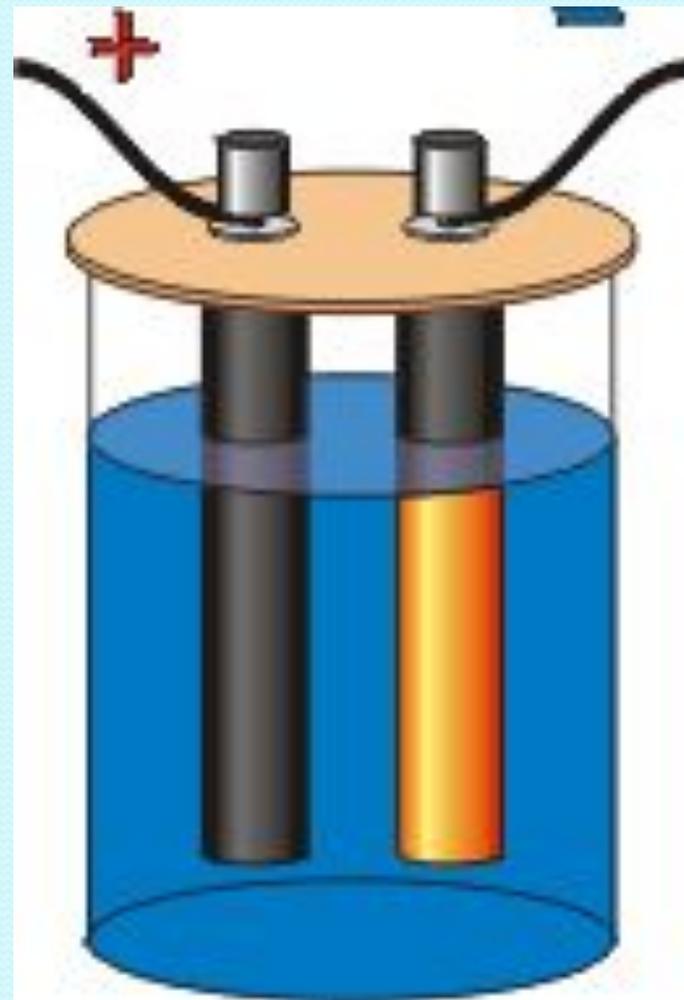
Катодный процесс (+):



Защита стальных труб, помещенных в грунт - катодная защита



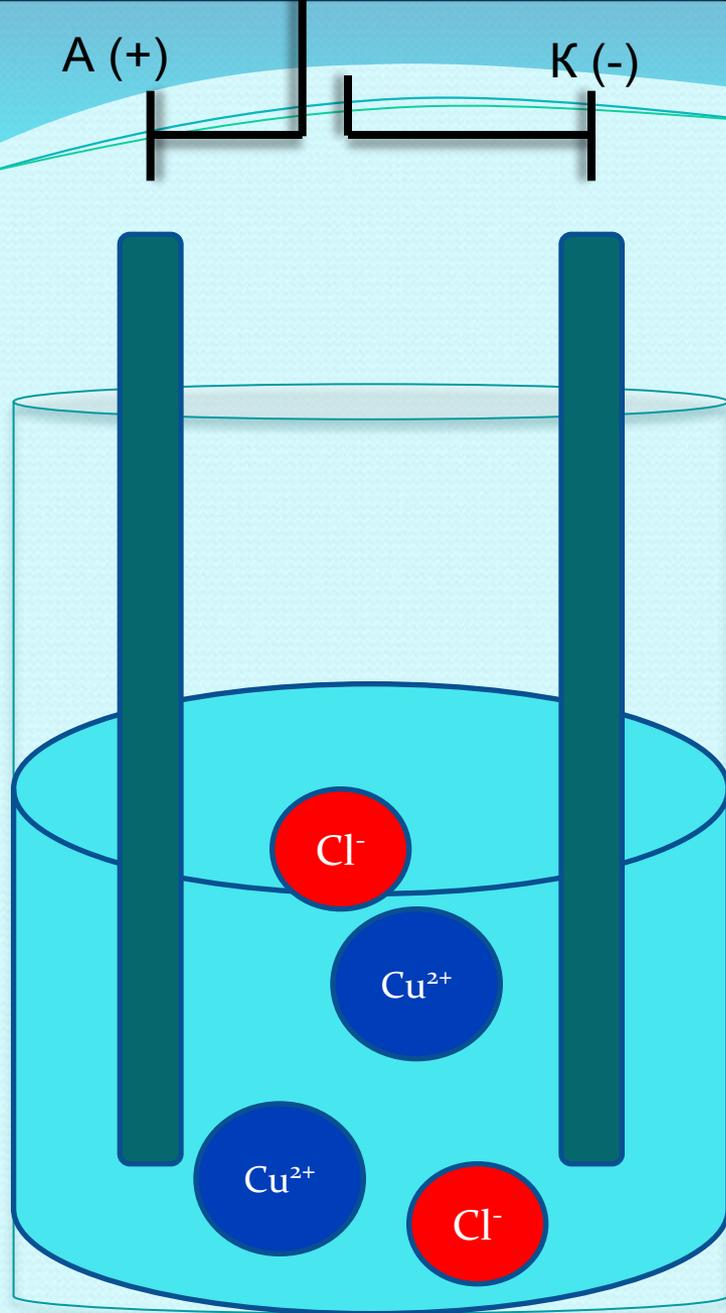
Электролиз



Электролиз –

окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиз – процесс несамопроизвольный,
т.е. $\Delta G > 0$



- ✓ В стакан налит раствор CuCl_2 , который диссоциирует на беспорядочно движущиеся ионы Cu^{2+} и Cl^- .
- ✓ В раствор CuCl_2 погружили 2 графитовых электрода и к ним присоединили источник тока:
отрицательный полюс – КАТОД;
положительный полюс – АНОД.
- ✓ Движение ионов в растворе станет упорядоченным:
 Cu^{2+} движется к **КАТОДУ**,
ион меди – катион.
 Cl^- движется к **АНОДУ**,
ион хлора – анион.

- При электролизе:
 - ✓ на *отрицательном* электроде (**катоде**) идет процесс **восстановления**,
 - ✓ а на *положительном* электроде (**аноде**) идет процесс **окисления**.

- Анодные и катодные процессы зависят от природы электролита (раствор или расплав) и материала, из которого изготовлены электроды (инертный или растворимый электрод).

Анодные процессы при электролизе

**АНОД (+),
- e (окисление)**

С растворимым анодом
(если электрод изготовлен из Me,
ионы которого есть в растворе)

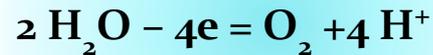


С инертным электродом
(C, Pt, графит)

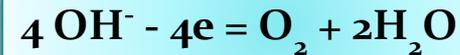
*В растворе есть
галогенсодержащие ионы
(Cl⁻, Br⁻, I⁻, кроме F⁻)*



*В растворе есть анионы
кислородсодержащих кислот
(SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ и F⁻)*



Растворы щелочей



Катодные процессы при электролизе

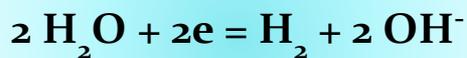
**КАТОД (-),
+ e (восстановление)**

Расплавы



Растворы

*Солей Me,
стоящих в
РСЭП до Al
(включительно)*



*Солей Me,
стоящих в РСЭП
после Al*



*Растворы сильных
кислот*



Законы электролиза

● Первый закон Фарадея:

Масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор.

$$q = I \cdot \tau$$

где q – количество электричества, Кл

I – сила тока, А

τ – продолжительность пропускания тока

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$$

Если время выражено в часах, то

$$1 \text{ А} \cdot \text{час} = 3600 \text{ Кл}$$

● Второй закон Фарадея:

Для разряда одного моль ионов на электроде через раствор необходимо пропустить столько Фарадеев электричества, сколько элементарных зарядов имеет данный ион.

Фарадей – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц)

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$$

Для выделения 1 моль вещества надо пропустить $e \cdot F$ (А·час) электричества, т.е.:

- ✓ для выделения 1 моль Ag^+ необходимо пропустить 26,8 (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль Cu^{2+} необходимо пропустить $2 \cdot 26,8$; т.е. $2e \cdot F$ (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль Br_2 необходимо пропустить $2 \cdot 26,8$; т.е. $2e \cdot F$ (А·час) электричества.
- ✓ если выделяется газ, то в расчеты берется эквивалентный объем (22,4 л).

- **Выход по току** – это отношение массы практически выделенного вещества к массе, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}) \cdot 100\%$$

Пример.

Рассчитайте массу меди, которая выделится на катоде при пропускании через раствор CuSO_4 постоянного электрического тока силой 10 ампер в течение 5 часов.

Дано:

CuSO_4 (раствор)

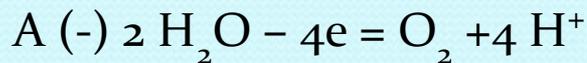
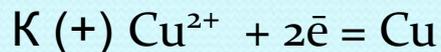
$I = 10 \text{ A}$

$t = 5 \text{ часов}$

Найти:

$m(\text{Cu}) - ?$

Решение:

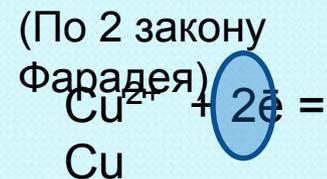


$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

Составляем пропорцию:

$$64 \text{ г меди} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2 F$$

$$X \text{ г меди} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad I \cdot t$$



(По 1 закону
Фарадея)

$$X = \frac{64 \text{ г} \cdot I \cdot t}{2F} = \frac{64 \text{ г} \cdot 10 \text{ А} \cdot 5 \text{ часов}}{2 \cdot 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}} = 59,7 \text{ г}$$

Электрод I рода

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(Zn^{2+})$$

Электрод II рода

$$\varphi_{Ag,AgCl/KCl} = \varphi_{Ag,AgCl/KCl}^0 - 0,059 \cdot \lg c(Cl^-)$$

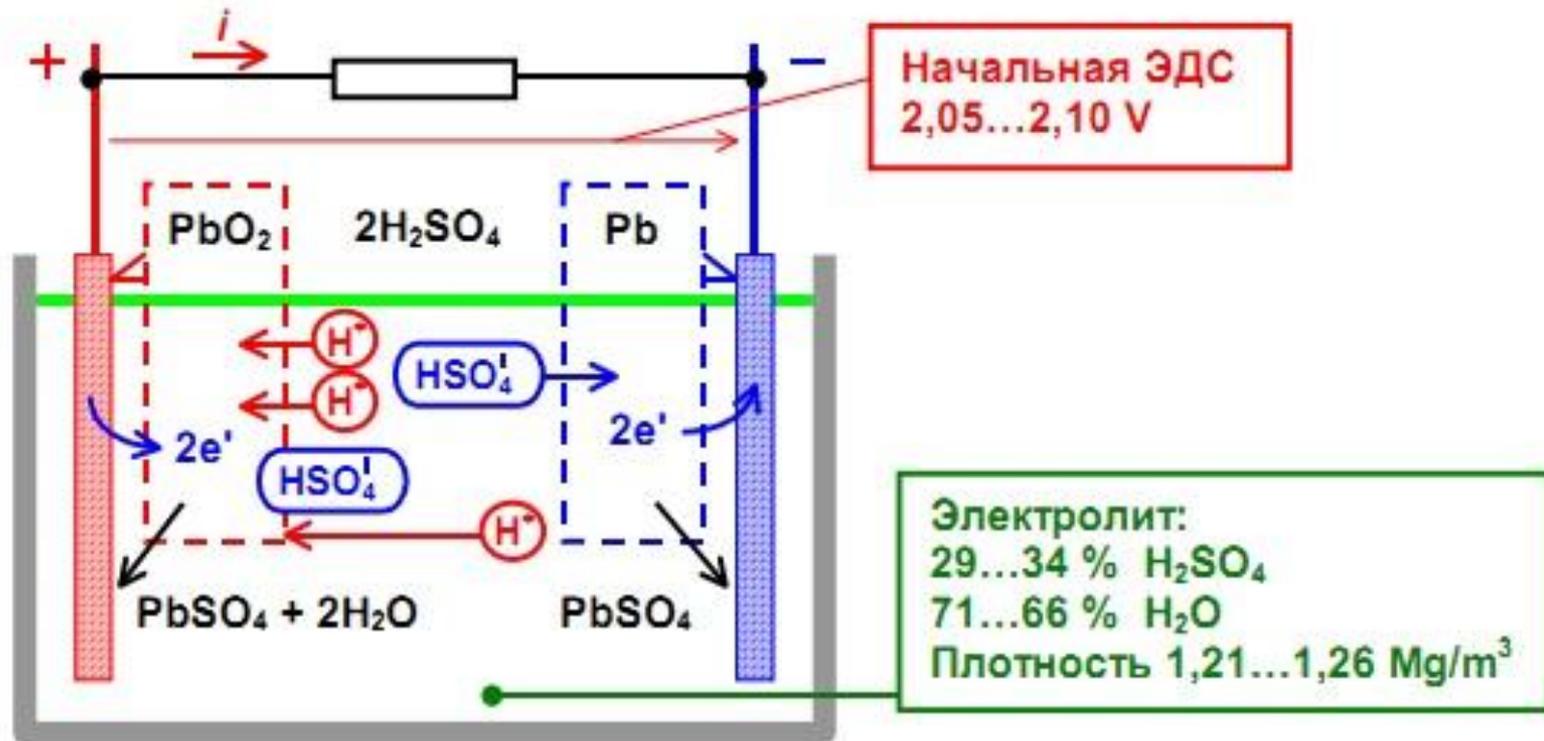
Окислительно-восстановительный электрод

$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{\text{окисл.}}{\text{восст.}}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$



Свинцовый кислотный аккумулятор



Химические реакции при заряде и разряде аккумулятора представляются формулой

