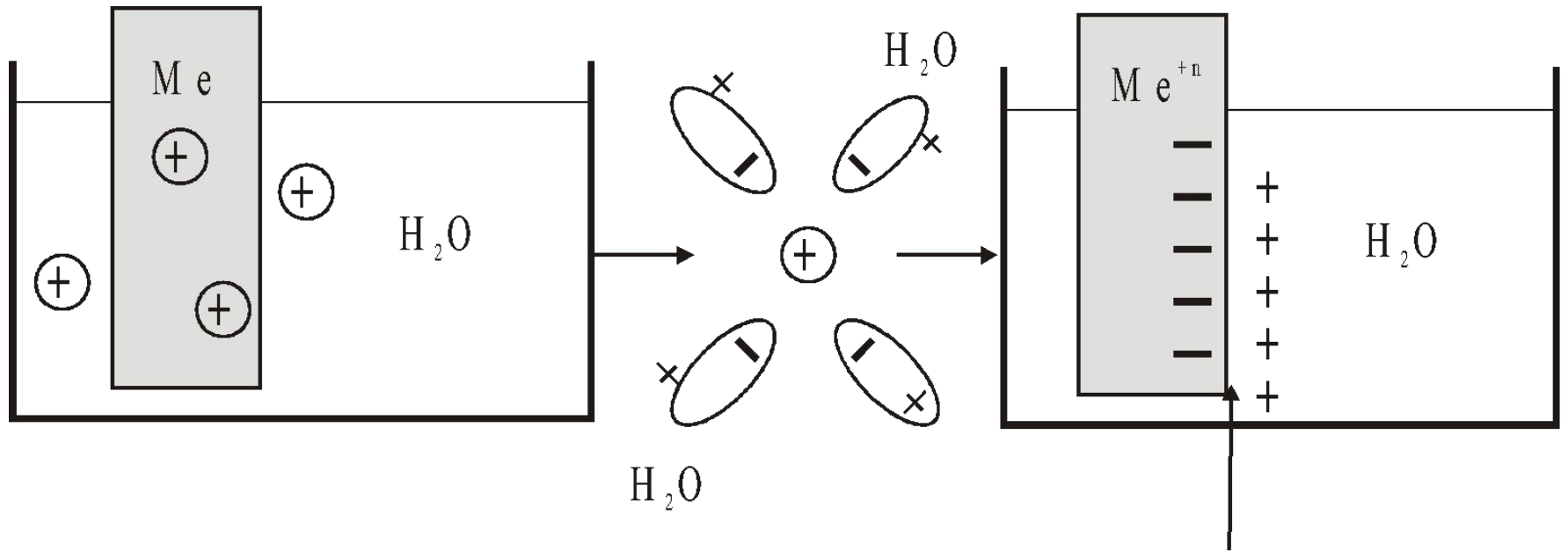


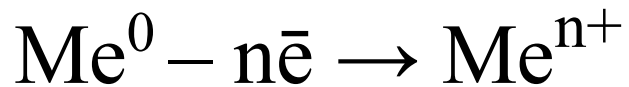
Лекция 7

Электрохимические процессы

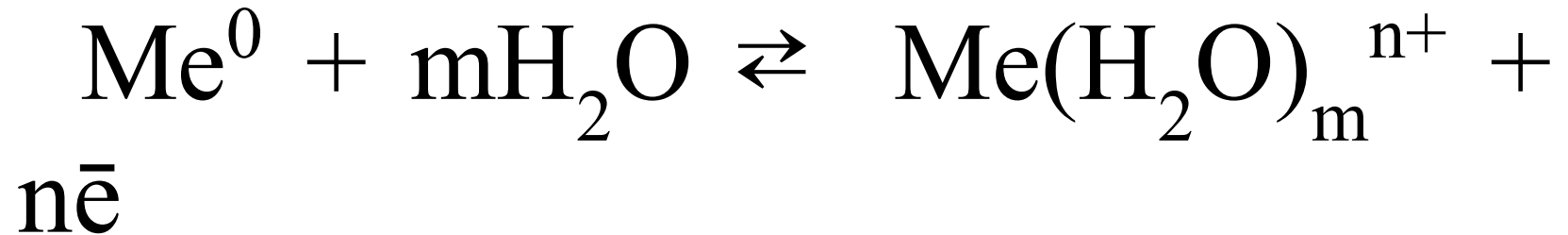
Двойной электрический слой. Электродные потенциалы



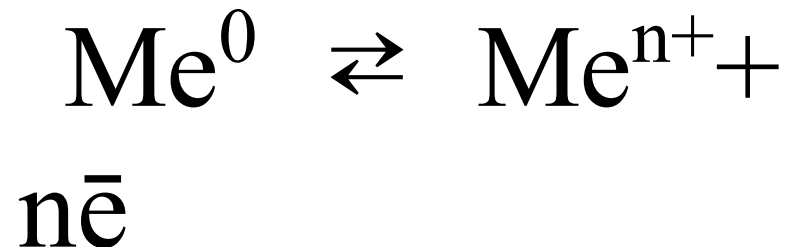
по схеме:



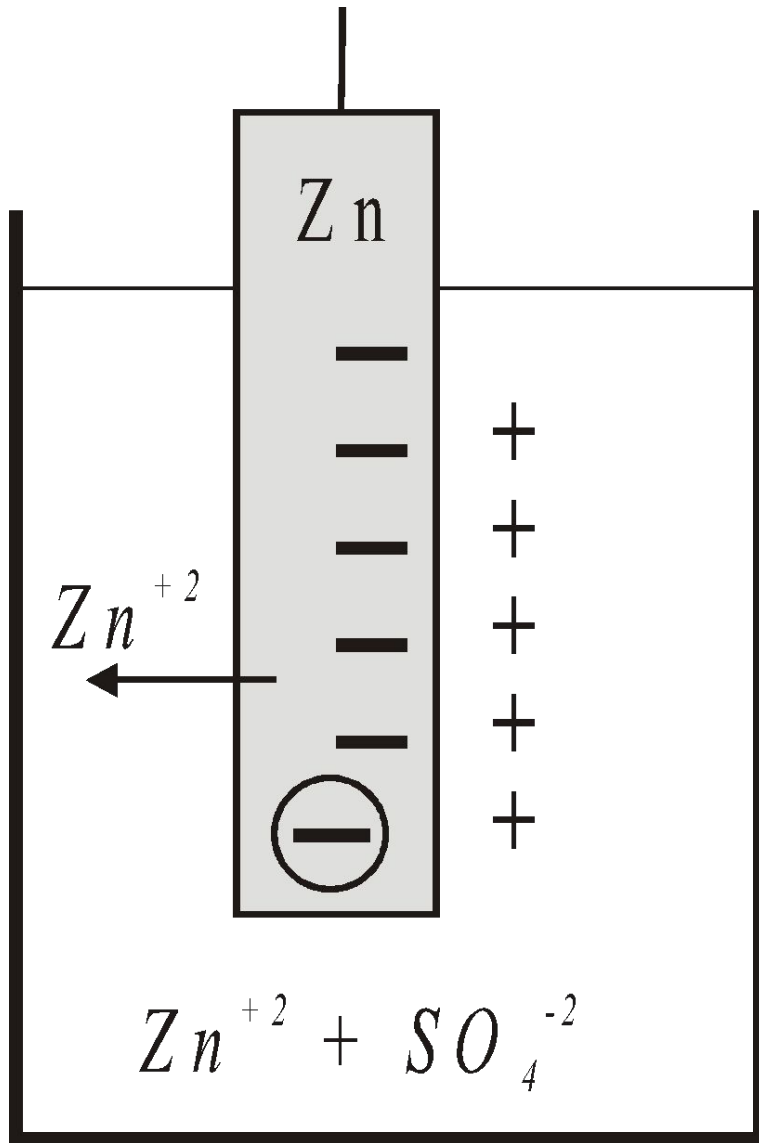
С течением времени устанавливается
равновесие:



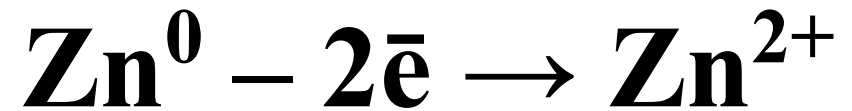
Или упрощенно:



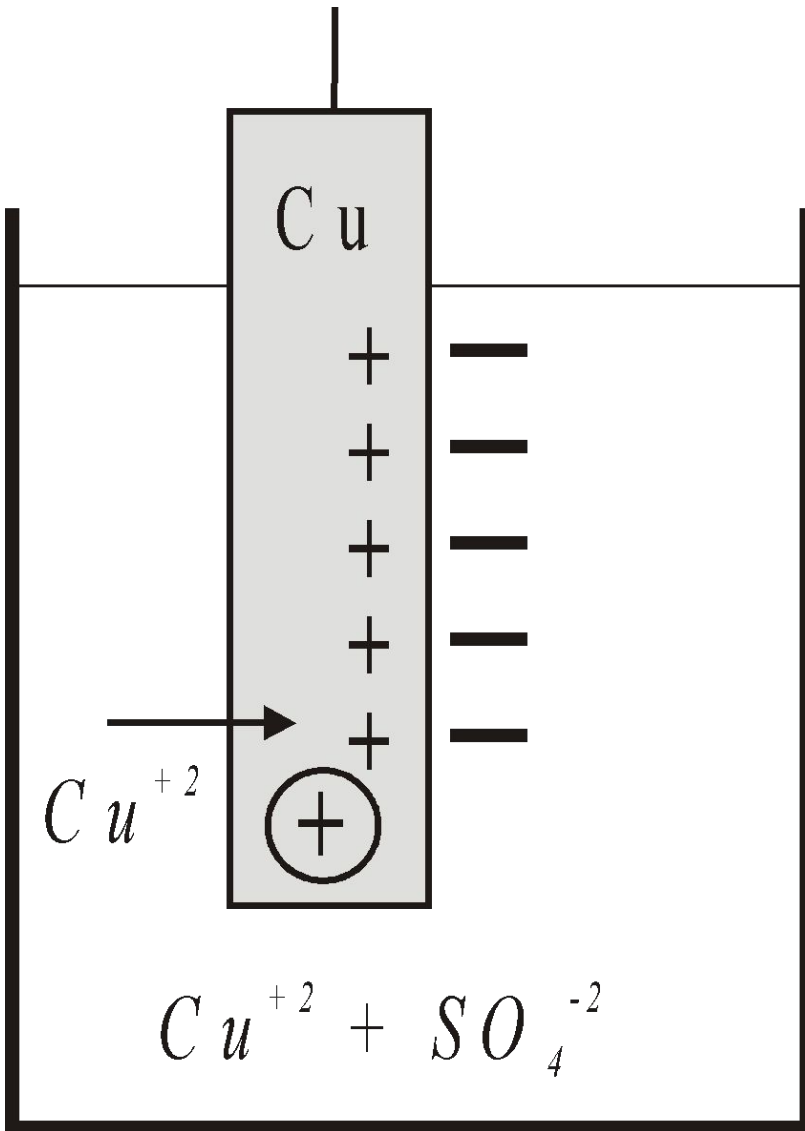
Влияние природы металла



Активные металлы



Малоактивные металлы



Электродный потенциал (E, φ, [В])

Если концентрация ионов равна 1 моль/л при температуре 25°C, то электродный потенциал называют **стандартным электродным потенциалом E°(φ°)**.

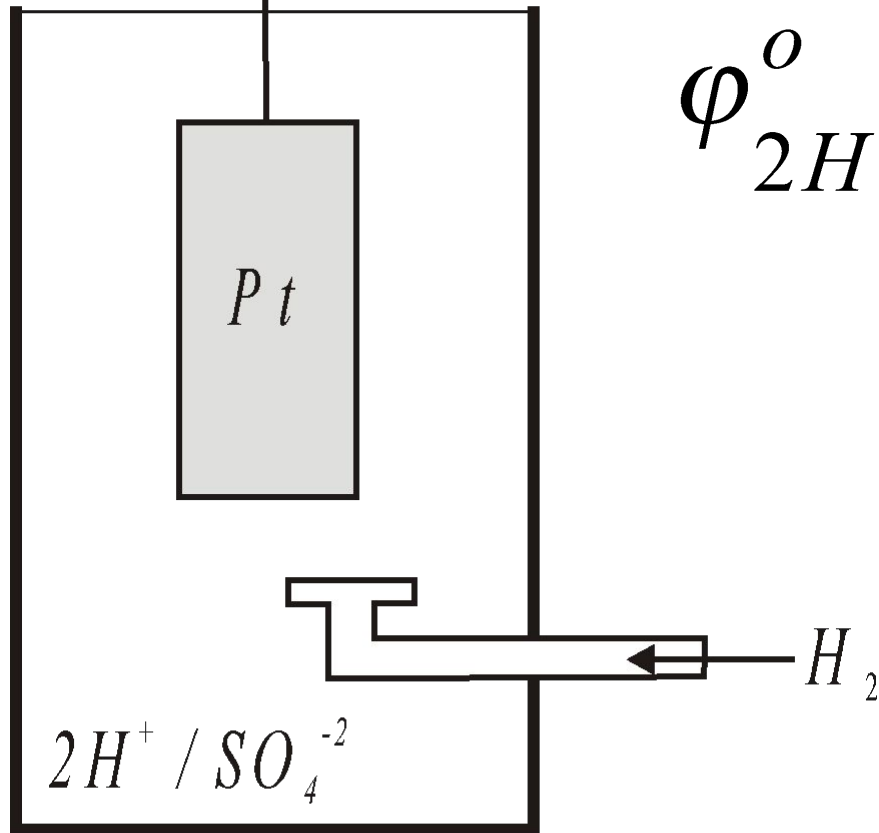
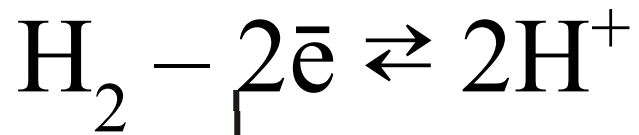
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^{\circ} = -0.76 \text{ В}$$

для полуреакции $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$

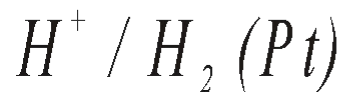
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} = +0.34 \text{ В}$$

для полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

Водородный электрод



$$\varphi^{\circ}_{2H^+ / H_2} = 0.00V$$



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности



РЯД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

H, As, I, Si, P, Se, C, S, Br, Cl, N, O, F

усиление электроотрицательности



Пример:

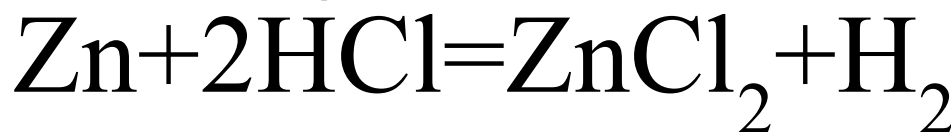
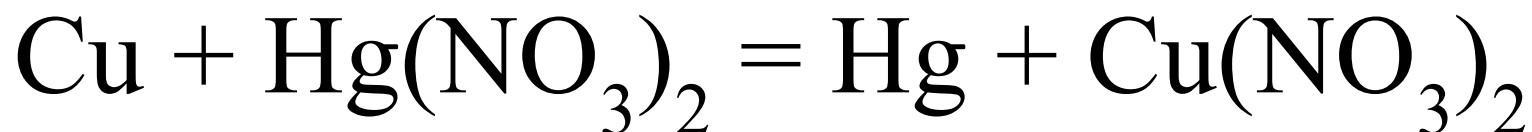
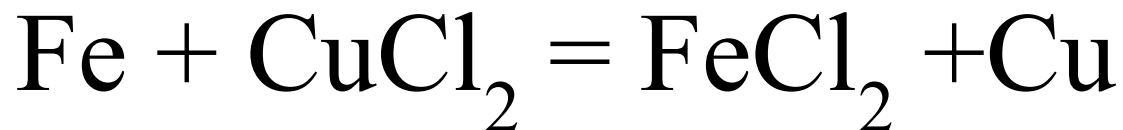


Таблица стандартных электродных потенциалов характеризует химическую активность металлов.

1. чем меньше электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность и тем активнее металл
2. металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал и стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных растворов кислот (кроме азотной кислоты);
3. каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые в ряду напряжений стоят после него.

формула Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}]$$

φ° – стандартный электродный потенциал (В);

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/экв);

R – универсальная газовая
постоянная (8,314 Дж/моль);
 T – фактическая температура (298 К);
 n – число электронов, принимающих
участие в процессе;

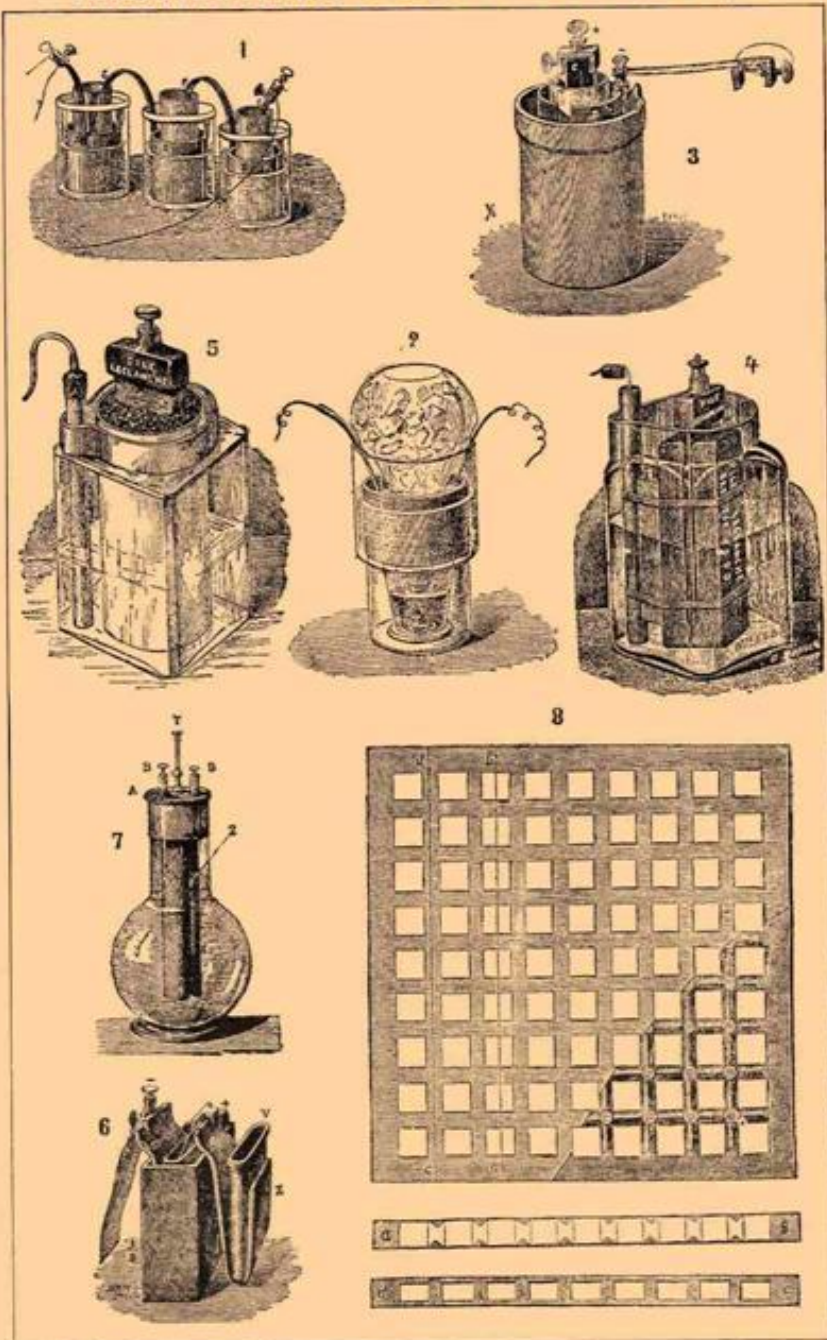
$[Me^{n+}]$ – концентрация
(активность) ионов
металла в растворе
(моль/л)

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Цинковая пластинка погружена в 0,01 М раствор её соли

$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^o}^o = -0.76V \quad \varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

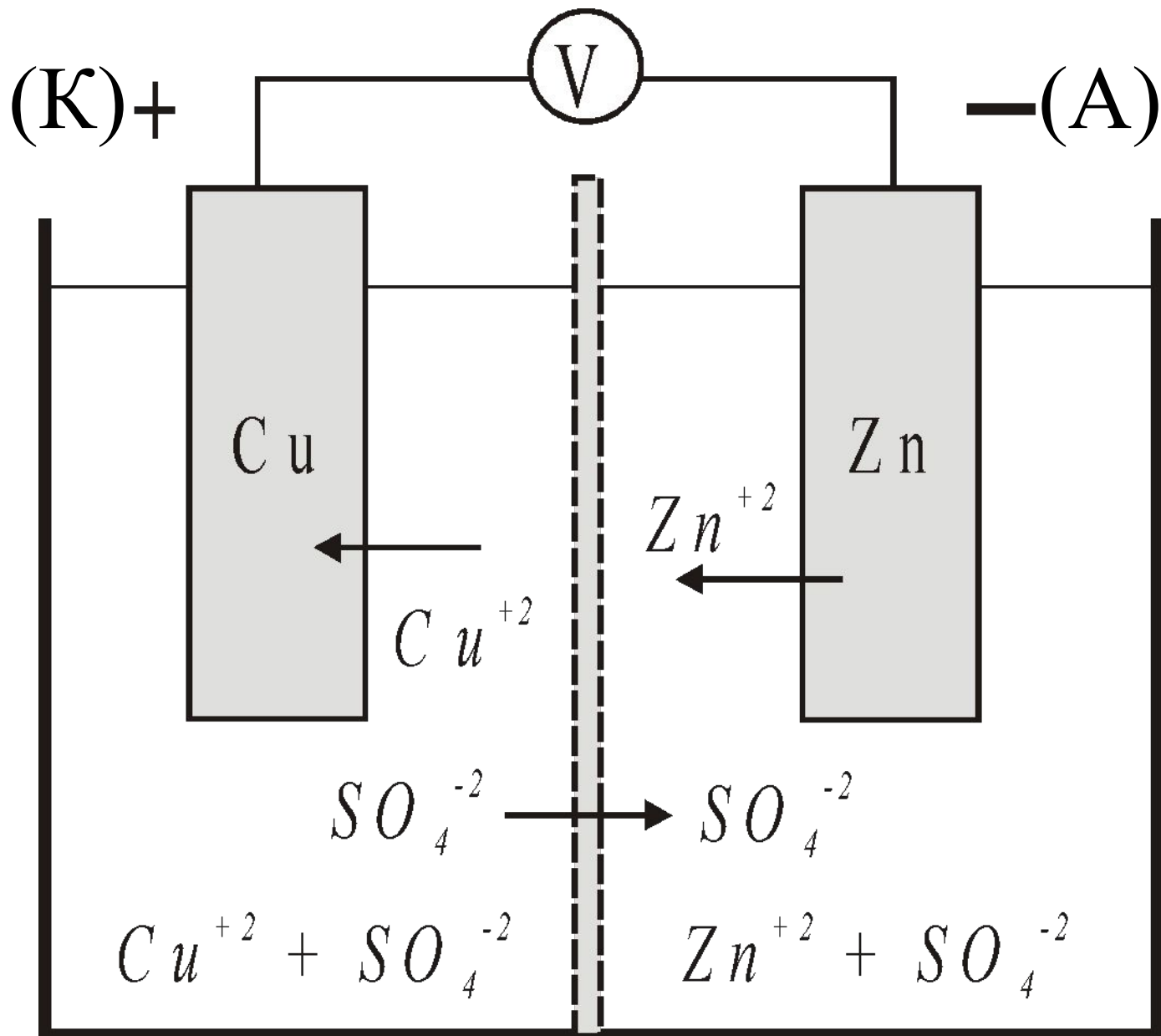
$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^o} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0.819V$$

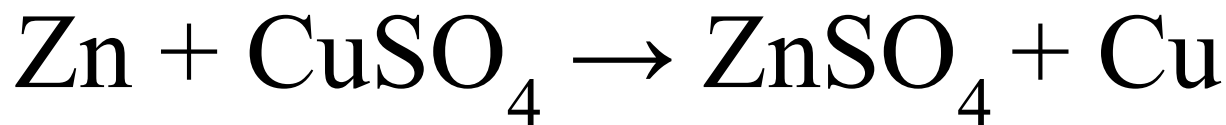
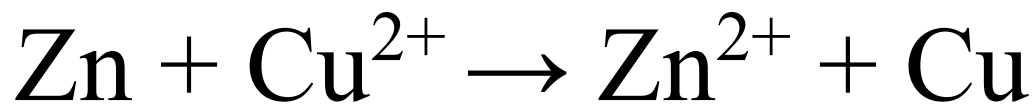
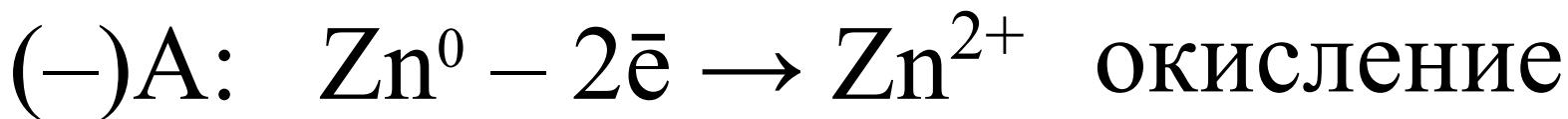
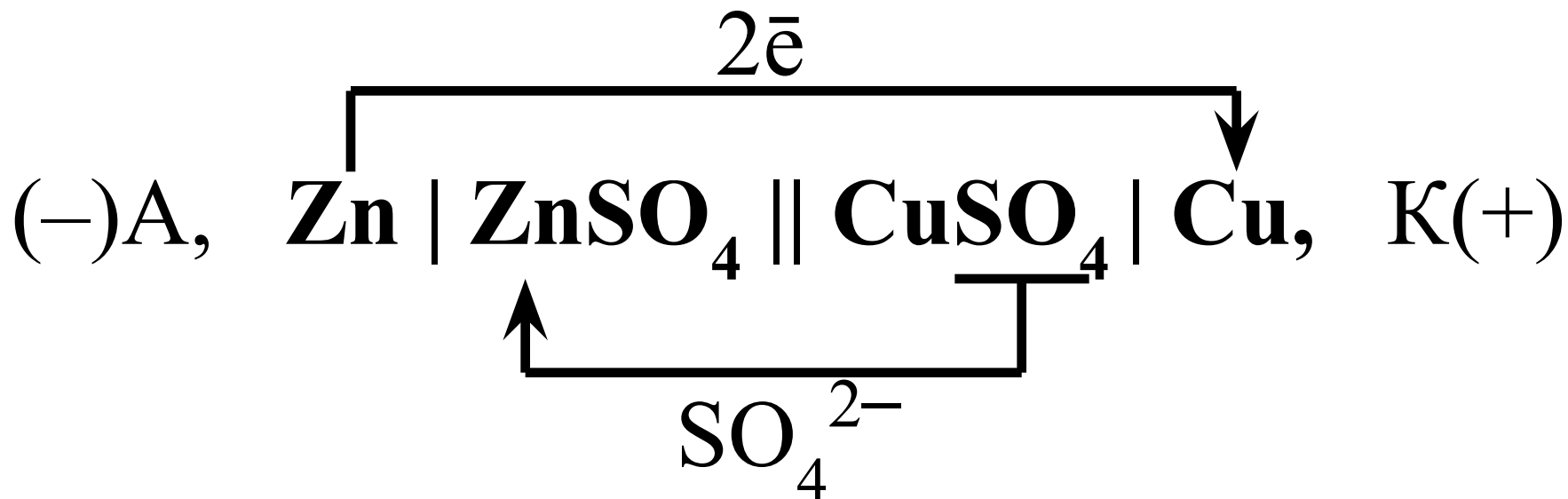


Гальванически е элементы (ГЭ)

*) Описание см. в тексте.

Элемент Даниэля-Якоби





ЭДС при стандартных условиях:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{катода}}^{\circ} - \varphi_{\text{анода}}^{\circ}$$

Для элемента Даниэля-Якоби:

$$\begin{aligned}\text{ЭДС} &= \varphi_{\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}}^{\circ} = \\ &= 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В}\end{aligned}$$

Формула Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

φ° – стандартный электродный потенциал (В);

n – число отданных или принятых электронов;

$[Me^{n+}]$ – концентрация ионов металла в растворе (моль/л).

Пример:

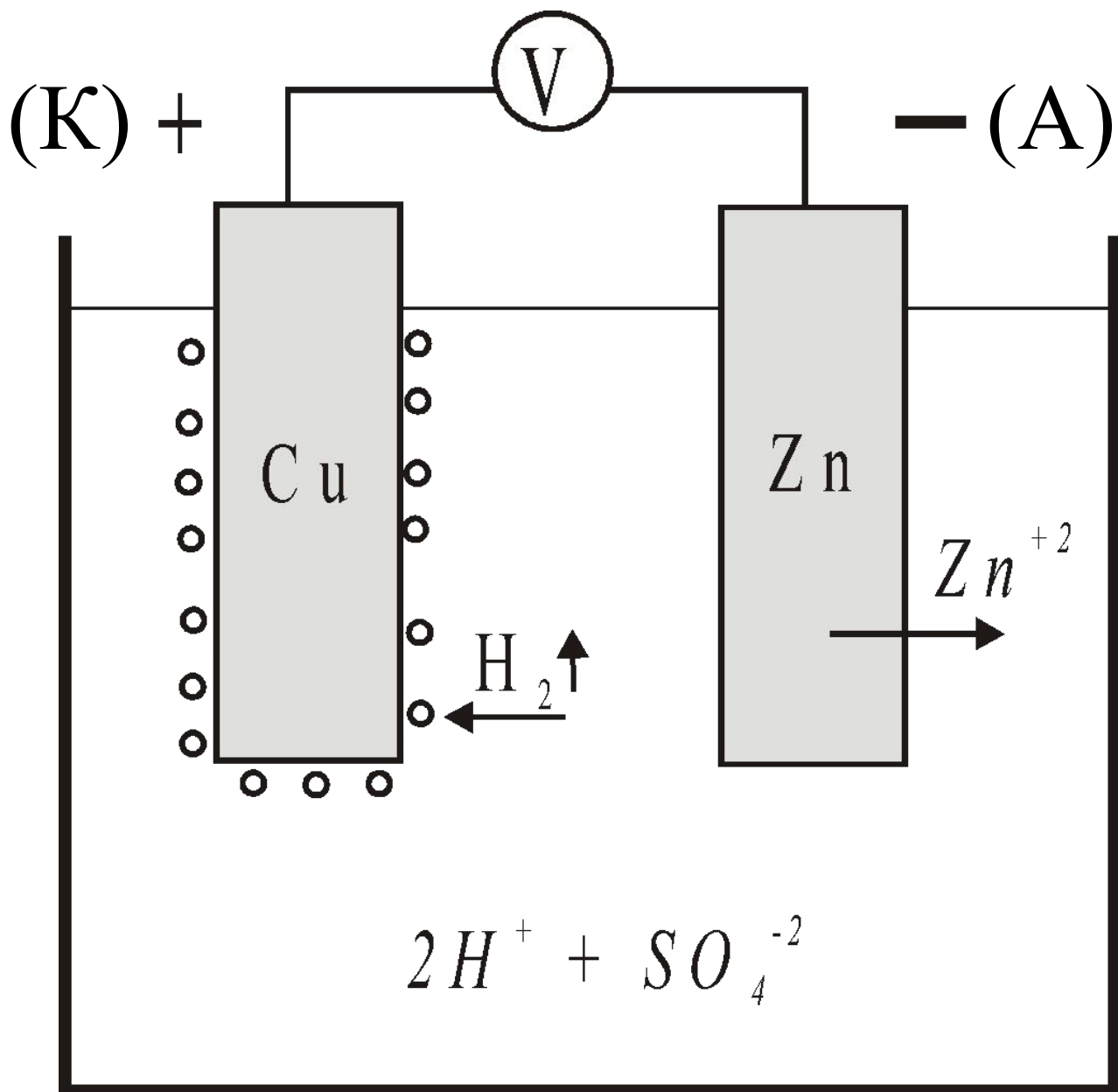
Цинковая пластинка погружена в 0,01 м раствор её соли.

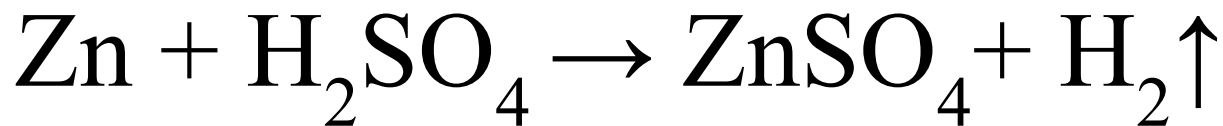
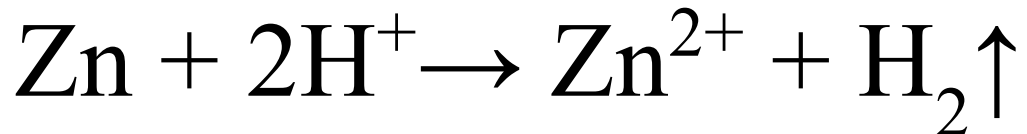
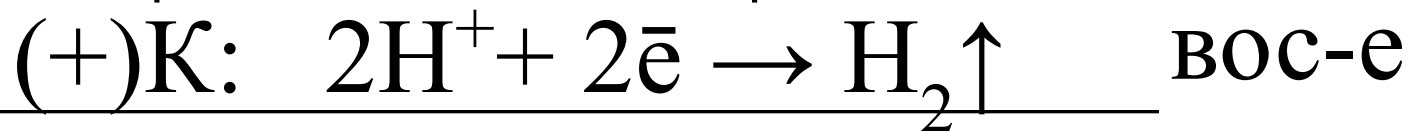
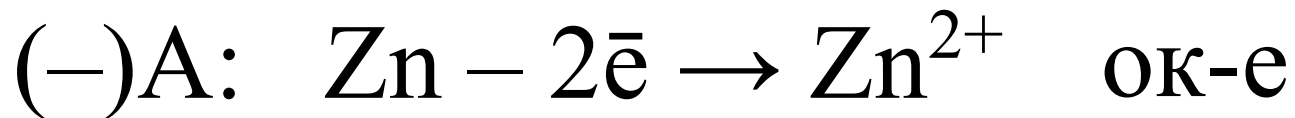
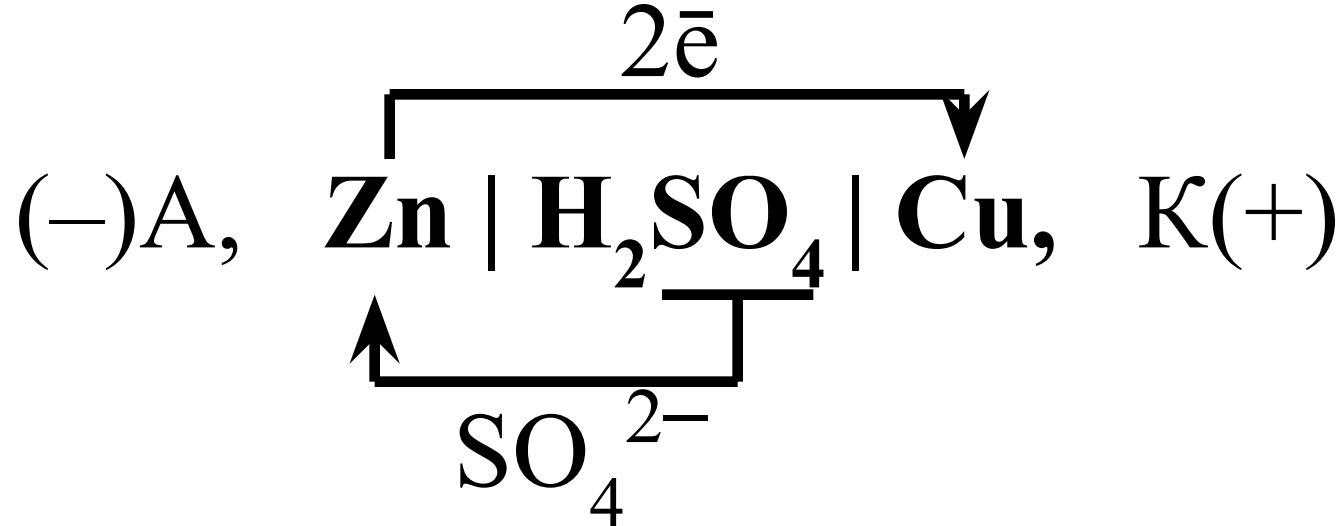
$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^0}^0 = -0.76B$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

$$\varphi_{Zn^{+2} / Zn^0} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0.819B$$

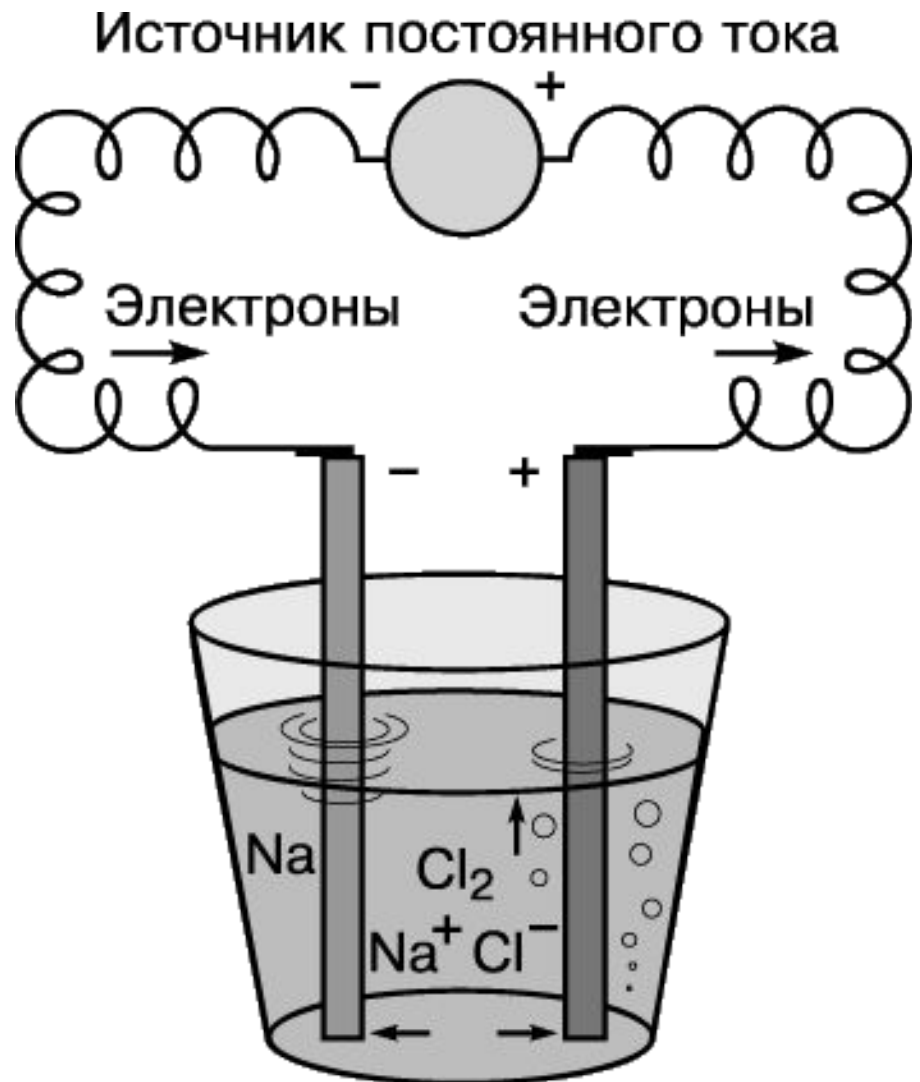
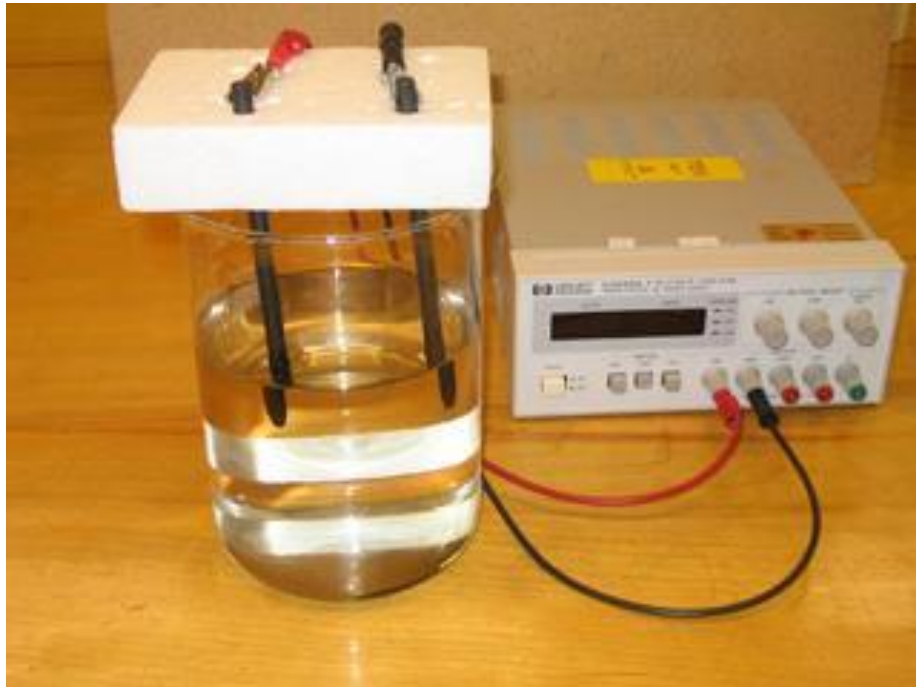
Элемент Вольта



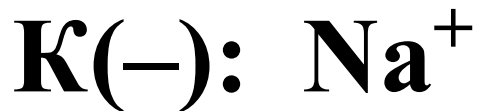
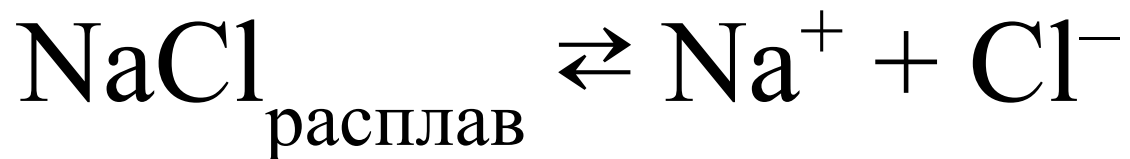


$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= \varphi_{\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}^0}^0 = \\ &= 0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В} \end{aligned}$$

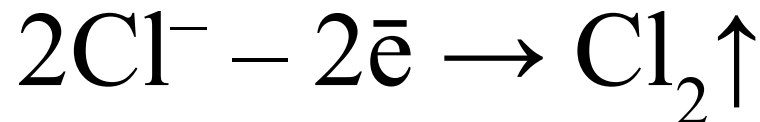
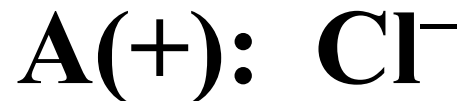
ЭЛЕКТРОЛИЗ



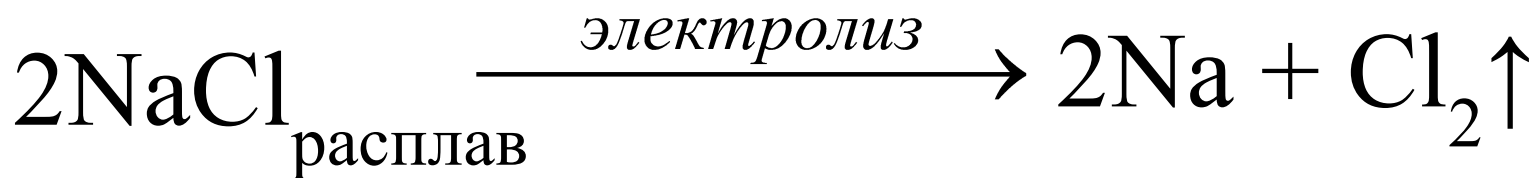
Электролиз расплава

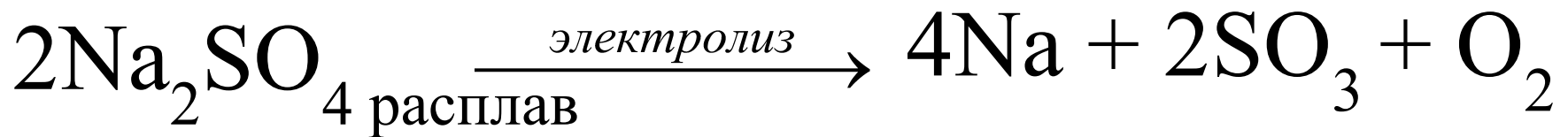
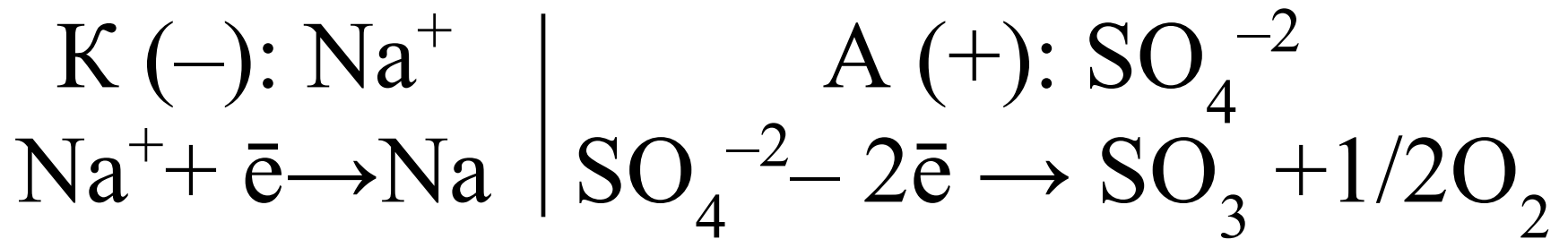
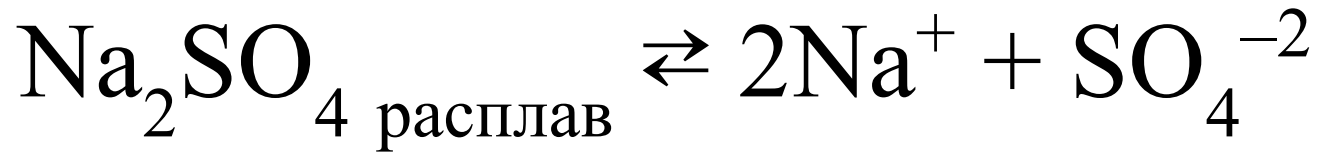


ВОССТАНОВЛЕНИЕ



ОКИСЛЕНИЕ





Электролиз водных растворов

Последовательность разрядки ионов и молекул на электродах

1) На катоде: в первую очередь разряжается (восстанавливается) ион металла, имеющий **большой потенциал**.

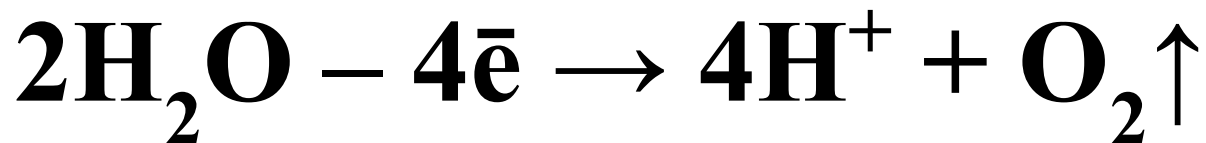
	Zn^{2+}	Ag^{+}	Cu^{2+}
$\phi^{\circ}, \text{В}$	-0.76	+0.85	+0,34
	3	1	2



Металл ϕ^0, В	Процесс восстановления
Li ... Al	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ $\phi^0 = -0.41 \text{ В}$ <p>В <u>кислой</u> среде:</p> $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow \quad \phi^0 = 0 \text{ В}$
Mn ... Pb	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ <p>восстановление и металла, и воды.</p>
Cu ... Au	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$

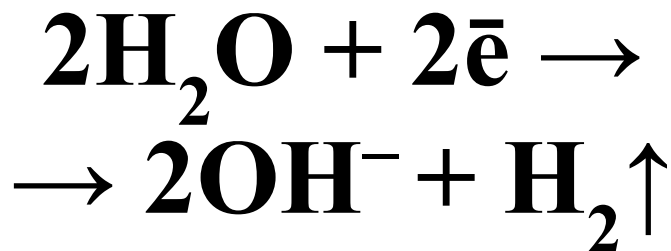
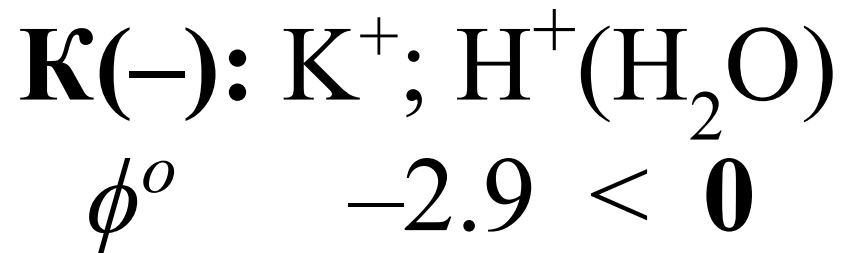
2) На аноде: окисляются более сильные восстановители – вещества, имеющие **меньшее значение потенциала.**

	SO_4^{2-}	$\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$	Cl^-
$\phi^0, \text{В}$	+2.05	+1.4	+1,36
	3	2	1



Анод	As^{m-}	
	бескислородных кислот	кислородсодержащих кислот
Растворимый	$Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$	
Инертный	$As^{m-} - m\bar{e} \rightarrow As^0$ (кроме F^-)	<p>В <u>кислой</u> и <u>нейтральной</u> среде:</p> $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow$ $\phi^0 = +1,23 \text{ В}$ <p>для прямой полуреакции</p> <p>В <u>щелочной</u> среде:</p> $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$ $\phi^0 = -0.401 \text{ В}$ <p>для прямой полуреакции</p>

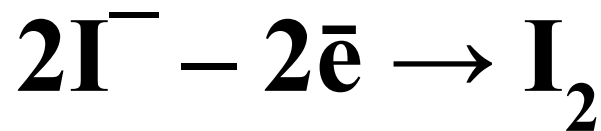
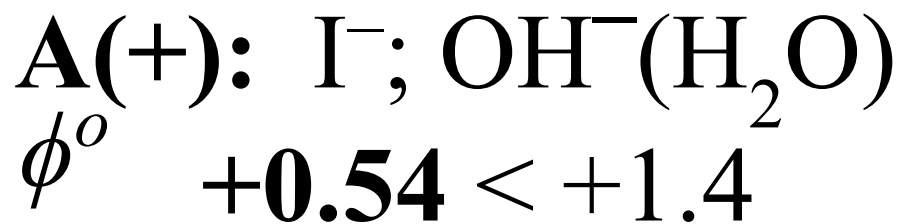
Электролиз водного раствора йодида калия с инертными электродами



вторичный процесс:



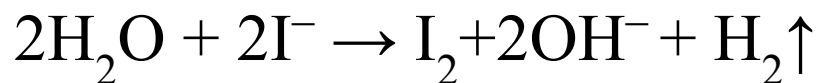
pH > 7



Электролиз водного раствора иодида калия с инертными электродами



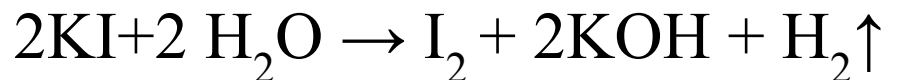
Суммарный процесс (сокращенный ионный вид) представляет собой сумму полуреакций окисления и восстановления с учётом коэффициентов домножения (см. лекцию «ОВР» – метод полуреакций) :



Добавляем противоионы:



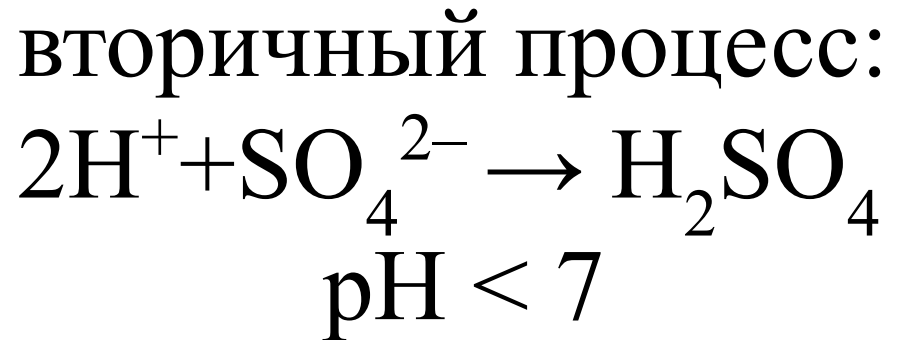
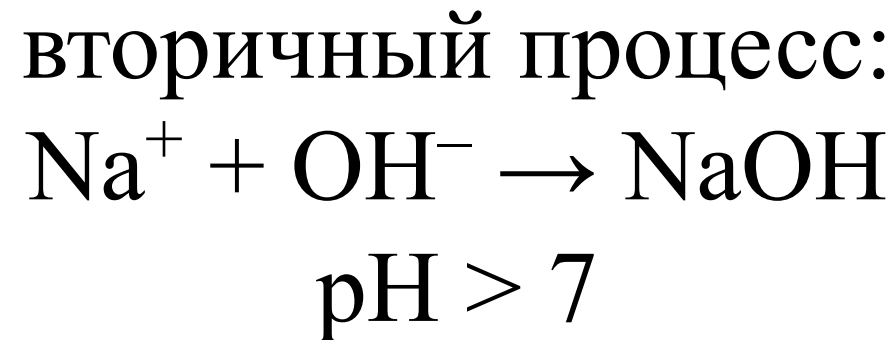
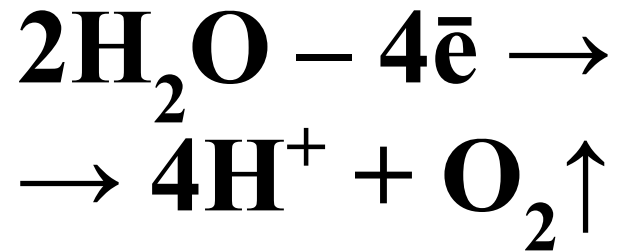
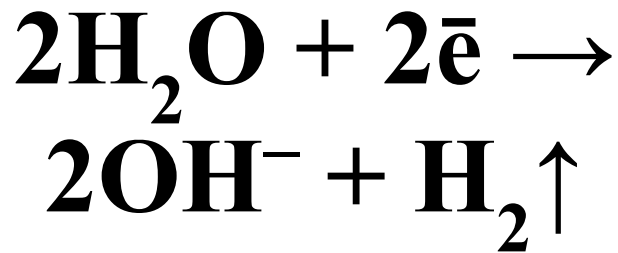
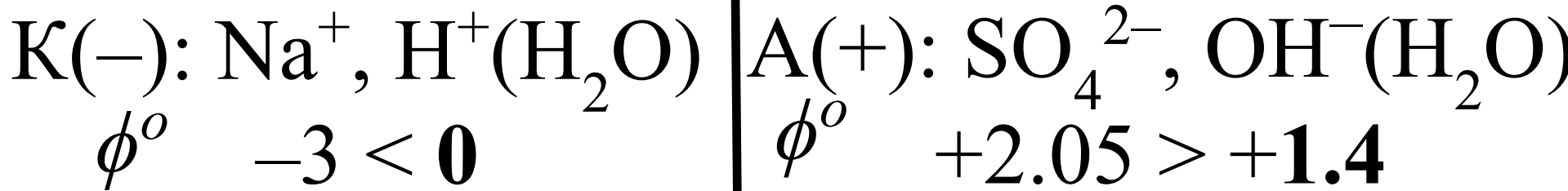
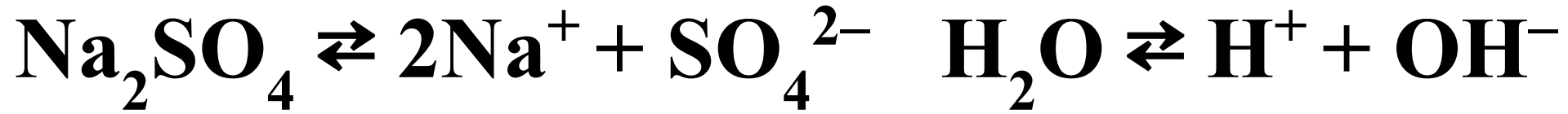
В итоге имеем суммарное уравнение реакции электролиза водного раствора йодида калия:



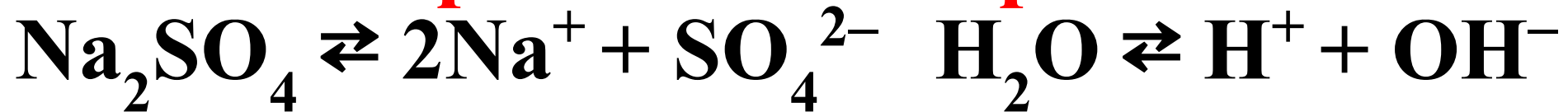
анод

катод

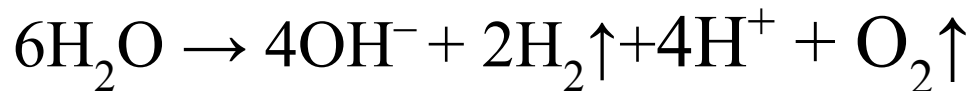
Электролиз водного раствора Na_2SO_4 с инертными электродами



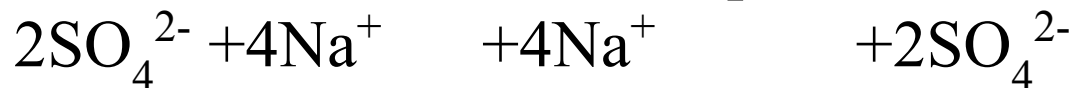
Электролиз водного раствора Na_2SO_4 с инертными электродами



Суммарный процесс (полуреакцию восстановления умножаем на два и складываем с полуреакцией окисления):



Добавляем противоионы:



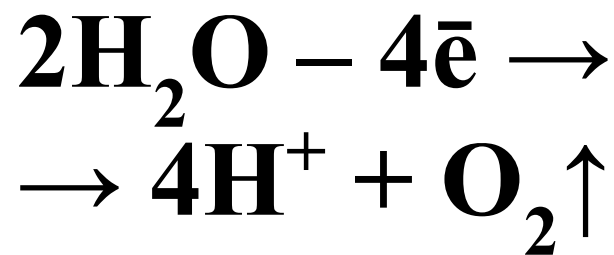
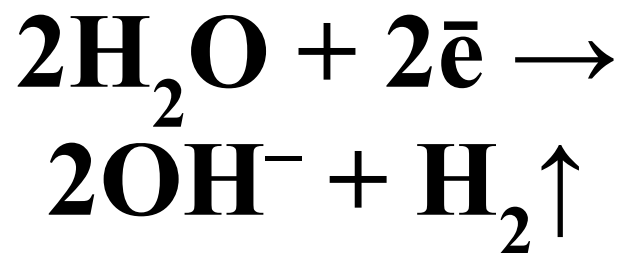
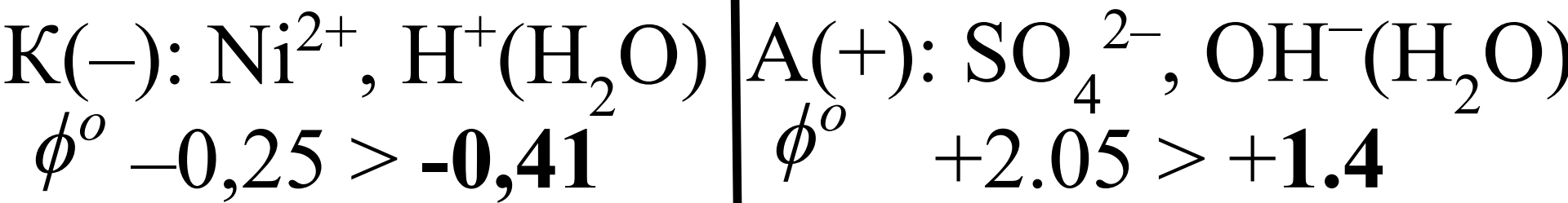
В итоге имеем суммарное уравнение реакции электролиза водного раствора йодида калия:



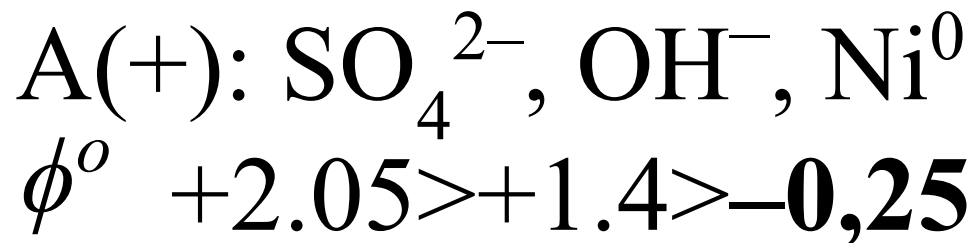
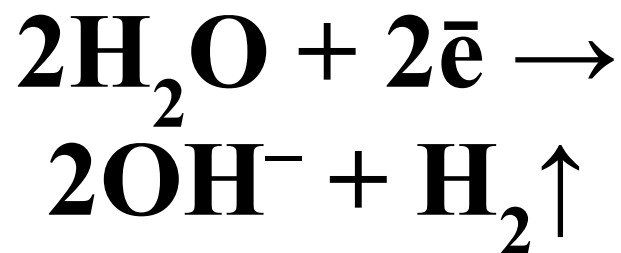
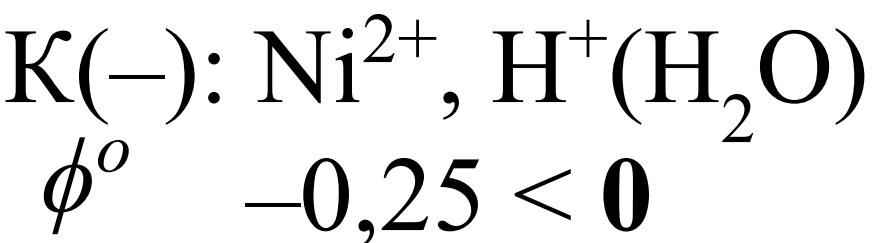
катод

анод

Электролиз водного раствора NiSO_4 с инертными электродами



Электролиз водного раствора NiSO_4 с никелевым анодом



Законы электролиза

I закон Фарадея

$$m = kQ$$

m – количество вещества, г;

k – электрохимический эквивалент, г/Кл;

Q – количество электричества, Кл.

$$Q = I\tau$$

I – сила тока, А;

τ – время, с.

$$m = kI\tau$$

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента
металла, г/моль;

I – сила тока, А;

F – число Фарадея (96500 Кл).

τ – время, с.

$$m = \frac{\mathcal{E}_M Q}{F} = \frac{M_{\mathcal{E}}}{96500} I \tau$$

для газов: $V = \frac{V_{\mathcal{E}}}{96500} I \tau$

$$V_{\mathcal{E}}(\text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}$$

$$V_{\mathcal{E}}(\text{H}_2, \text{Cl}_2) = 11,2 \text{ л/моль}$$

II закон Фарадея

$$m_1 : m_2 : \dots : m_n = \mathcal{E}_{M1} : \mathcal{E}_{M2} : \dots : \mathcal{E}_{Mn}$$

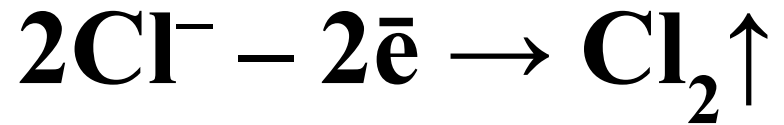
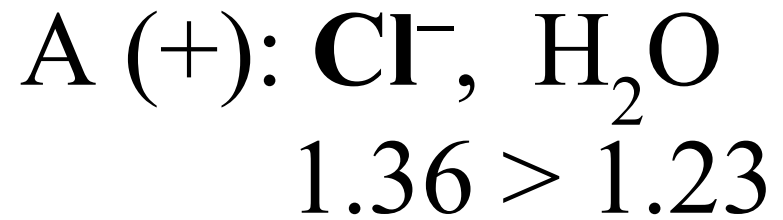
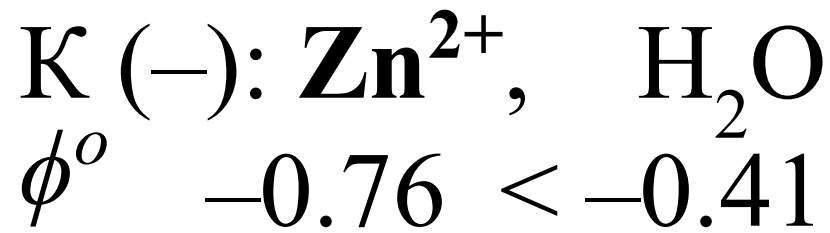
\mathcal{E}_m – химические эквиваленты веществ.

Другими словами, эквивалентное количество некоторого вещества A , выделившееся на электроде в процессе электролиза, определяется, как:

$$n_{\text{э}}(A) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F} \equiv \frac{m(A)}{M_{\text{э}}(A)} = \frac{V(A)}{V_{\text{э}}(A)}$$

Причём эквивалентные количества веществ, образующихся при протекании одного процесса электролиза, одинаковы, поскольку одинаково количество прошедшего через электроды и сам раствор электричества. По сути, это следствие из закона эквивалентов для процесса электролиза.

Пример:



$$m_{Zn} = \frac{M_{\text{Э}}_{Zn}}{96500} I \cdot \tau \Rightarrow$$

$$M_{\text{Э}}_{Zn} = \frac{m_{Zn} \cdot 96500}{I \cdot \tau} = \frac{3.6 \cdot 96500}{3 \cdot 3600} = 32.5 \text{ г / моль}$$

$$\frac{m_{Zn}}{V_{Cl}} = \frac{M_{\text{Э}}_{Zn}}{V_{\text{Э}}_{Cl}}$$

$$V_{\text{Э}}_{Cl} = \frac{22.4 \cdot M_{\text{Э}}_{Cl}}{M_{Cl}} = \frac{22.4 \cdot 35.5}{71} = 11.2 \text{ л / моль}$$

$$M_{Cl_2} = \frac{n_{Zn} \cdot V_{Cl}}{M_{\text{Э}}_{Zn}} = \frac{3.6 \cdot 11.2}{32.5} = 1.24$$