

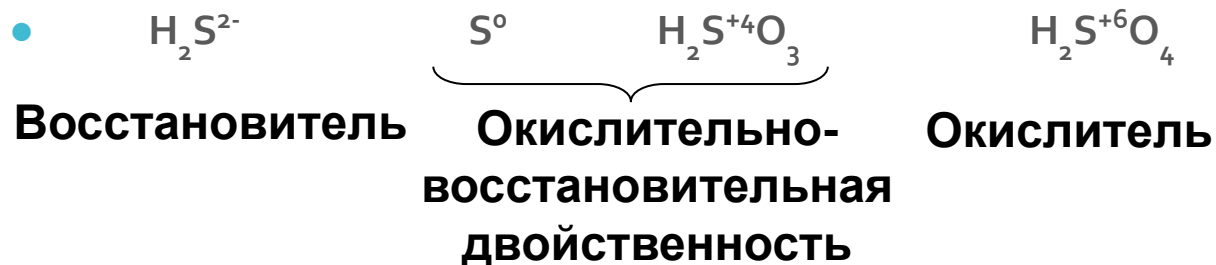
# Основные электрохимические процессы

Окислительно-  
восстановительн  
ые реакции  
(ОВР)

**ОВР** – реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов, образующих молекулы и ионы реагирующих веществ.

- **Процесс окисления** – процесс отдачи электронов
- **Процесс восстановления** – процесс принятия электронов
- **Окислитель** – принимает электроны, восстанавливается и понижает степень окисления
- **Восстановитель** – отдаёт электроны, окисляется и повышает степень окисления

- Вещества, содержащие атомы элементов в максимальной и минимальной степени окисления могут быть только окислителями или восстановителями. Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления могут быть и окислителями, и восстановителями:

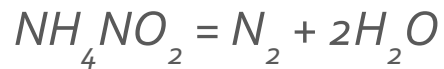
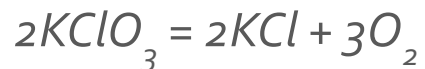


## Типы ОВР

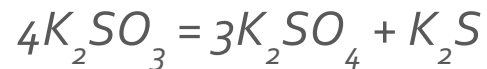
1. **Межмолекулярные** – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя, входят в состав молекул различных исходных веществ.



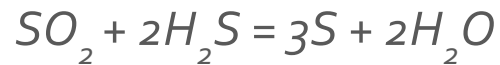
- 2. **Внутримолекулярные** – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя, входят в состав молекулы одного и того же исходного вещества и являются атомами различных элементов или одного элемента, но с различной степенью окисления.



**3. Самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)** – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя входят в состав одного и того же исходного вещества, являются атомами одного и того же элемента и имеют одинаковую степень окисления.



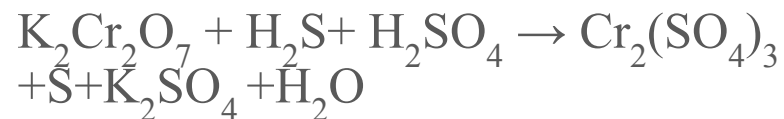
4. **Контрпропорционирования** – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя входят в состав различных исходных веществ, но являются атомами одного элемента в различной степени окисления, при этом образуются молекулы одного и того же продукта.





## Роль окислительно- восстановительн ых реакций

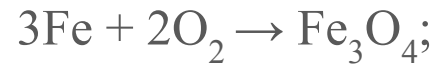
- Окислительно-восстановительные реакции широко используются в добыче нефти и газа. Например, окислители используются для нейтрализации сероводорода, сопутствующего нефтям и природным газам).



- Многие процессы нефтехимического синтеза основаны на окислительно-восстановительных реакциях (получение органических кислот, спиртов, альдегидов).



- Окислительно-восстановительные процессы происходят при сгорании топлива и коррозии металлов.
- При коррозии чаще всего это - окисление металлов



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ Е ПРОЦЕССЫ

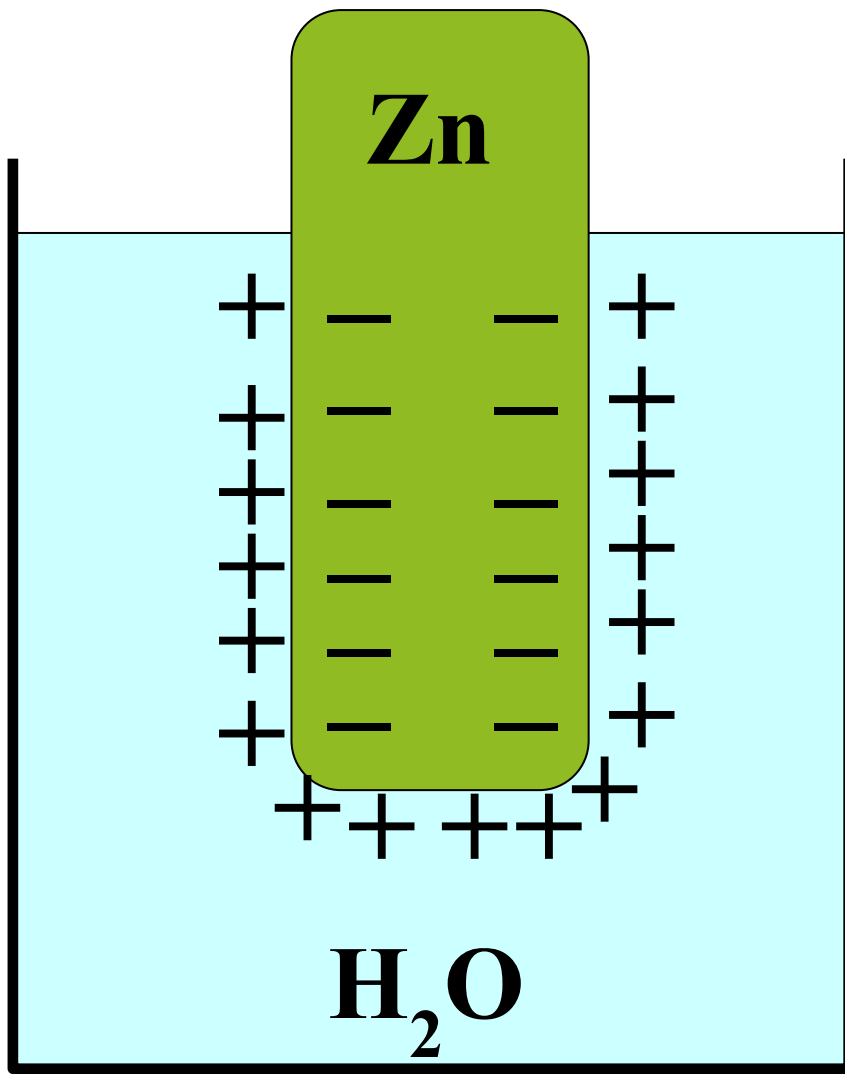
Электрохимические процессы - это окислительно-восстановительные реакции, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызываются электрическим током .

Группы  
электрохимических  
процессов

- процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз);
- процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванические элементы).

## Электродный потенциал

- При погружении в раствор электролита или воды активного металла его поверхностные ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, вступают в различные взаимодействия с компонентами электролита.
- В результате на границе металл – раствор возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*.



Образовани  
е заряда на  
цинковой  
пластине

## Электродный потенциал

- Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно.
- Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, от концентрации ионов металла в растворе, от температуры.
- Поэтому электродные потенциалы измеряют, сравнивая с потенциалом электрода сравнения.
- Обычно применяют газовый *стандартный водородный электрод*, потенциал которого стабилен и принимается равным нулю.



**Стандартный  
электродный  
потенциал  
металла**

потенциал металла, измеренный  
относительно водородного электрода при  
стандартных условиях (  $P=101,3\text{кПа}$ ,  $T=298\text{К}$ ,  
концентрация соли в растворе 1 моль/л)

# Стандартный электродный потенциал

Абсолютное значение  
электродного  
потенциала определить  
невозможно.

Поэтому измеряют  
относительную  
величину потенциала в  
стандартных условиях.

# Схема водородного электрода

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В.}$$

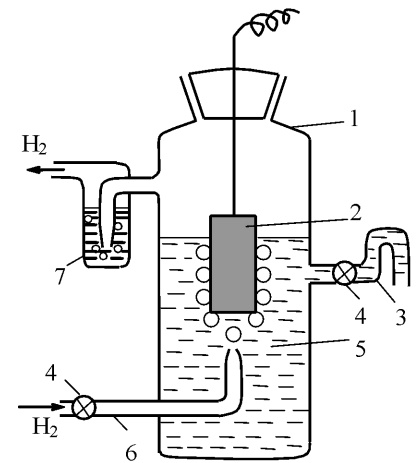
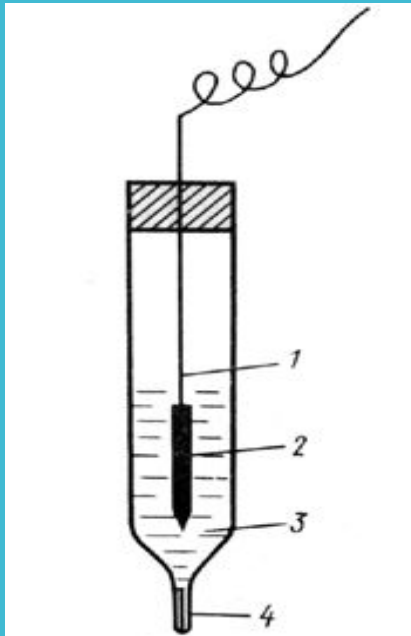


Рис. 21. Схема стандартного водородного электрода

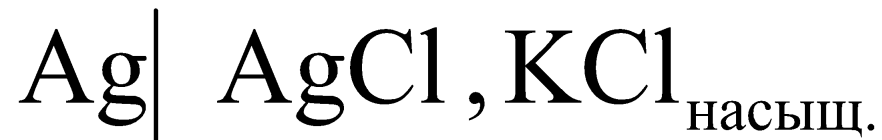
# Электроды сравнения



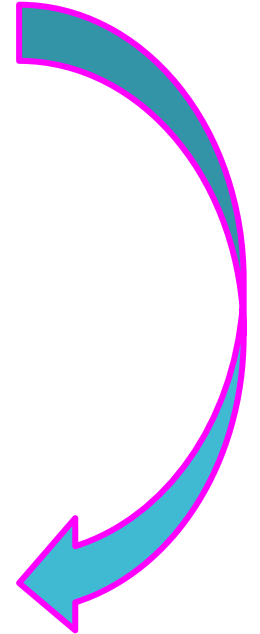
Хлорсеребряный электрод:  
1 — серебряная проволока; 2 — слой AgCl; 3 — раствор KCl; 4 — микрощель

- Металл, на который нанесён слой плохо растворимой соли, погружён в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же (одноимённый) ион.
- Потенциал зависит от концентрации аниона !

Хлорсеребряный электрод



$$\varphi(\text{AgCl}) = +0,197 \text{ В}$$



# Ряд напряжений металлов

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ (ЭХРН)

Ряд активности металлов

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----



Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается

## Уравнение Нернста

Электродные потенциалы зависят от природы веществ, участвующих в электродном процессе, от соотношения между активностями этих веществ и температуры. Для разбавленных растворов, эта зависимость выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

# Уравнение Нернста

Где:

- $\varphi^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал данного процесса,
- $R = 8,31$  Дж/(мольК) - универсальная газовая постоянная,
- $T$ - абсолютная температура раствора,
- $n$ - число молей электронов передаваемых в процессе,
- $F = 96500$  Кл/моль - постоянная Фарадея,
- $[Ox]$  и  $[Red]$  – произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах

Уравнение  
Нернста для  
стандартных  
условий

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{298Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$



## Гальванические элементы

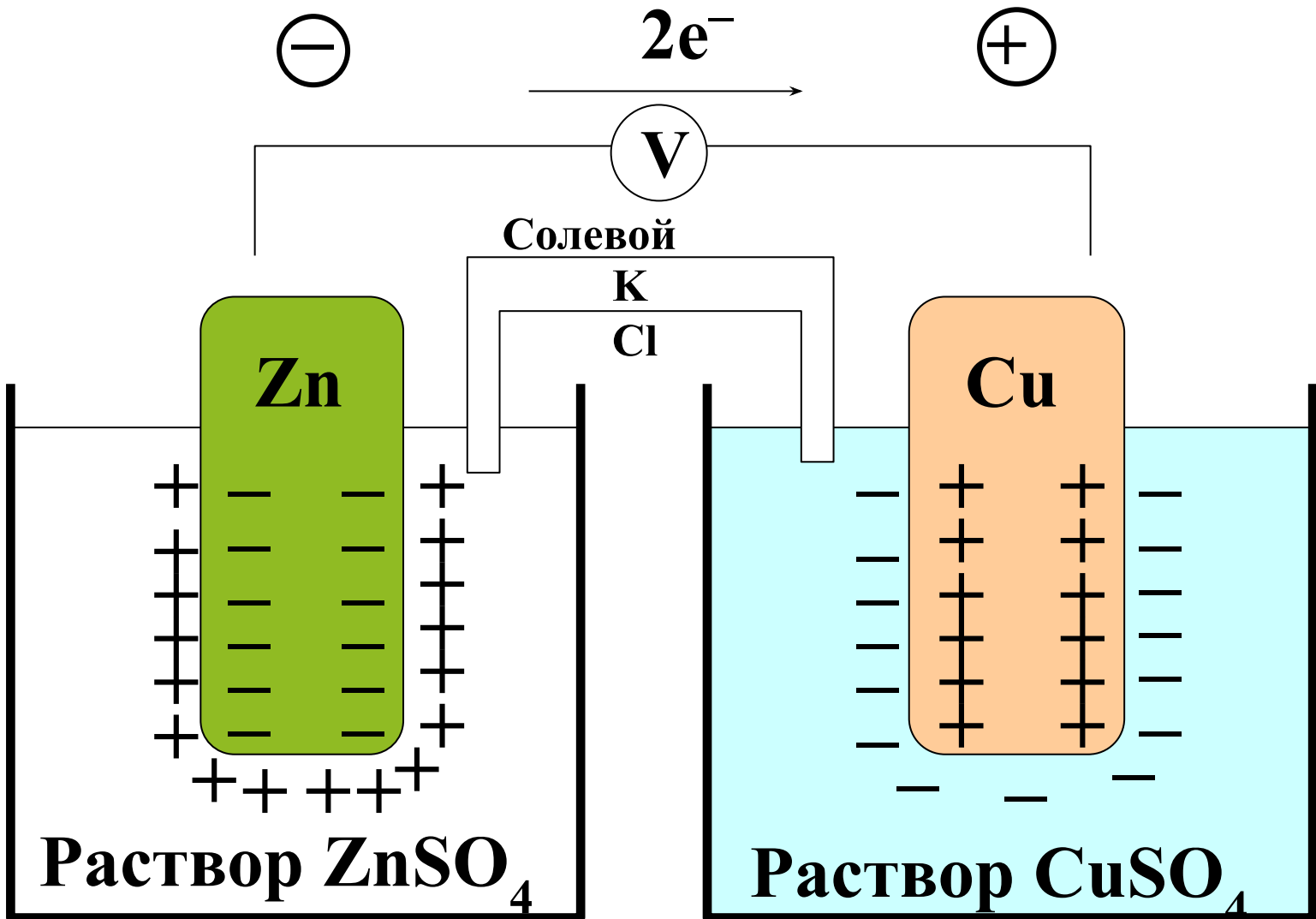
- *Гальванические элементы* или *химические источники электрической энергии* это устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую

# Гальванический элемент

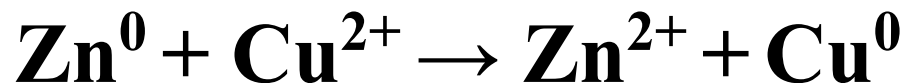
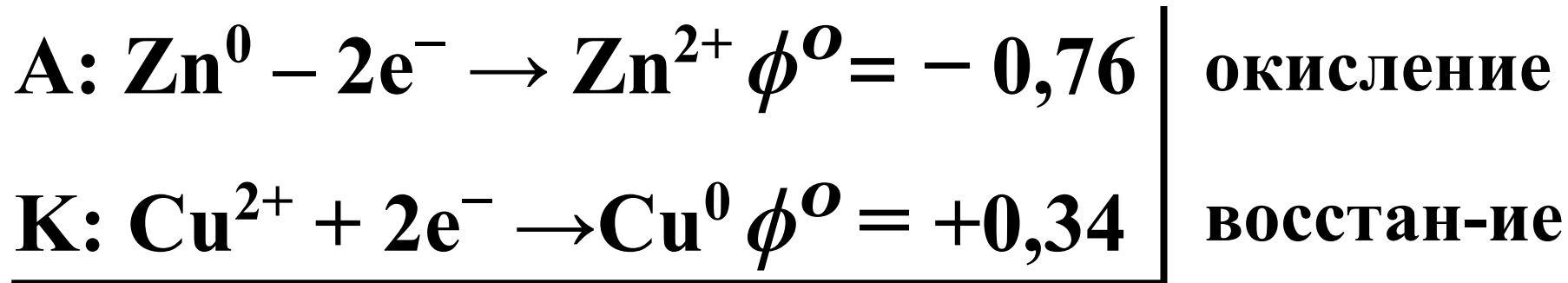
- Простейший гальванический элемент – элемент Даниэля-Якоби
- **Анод** – электрод на котором происходит окисление (более активный металл)
- **Катод** – электрод на котором происходит восстановление (менее активный металл)

- Движение электронов во внешней цепи.
- Более активный металл отдает электроны менее активному
- Движение ионов в растворе: анионов к аноду, катионов к катоду.
- Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

Схема гальванического элемента



# Процессы на аноде и катоде



**Анод заряжен отрицательно,  
катод положительно**

# ЭДС

Эффективность работы гальванического элемента оценивается величиной электродвижущей силы гальванического элемента.

*Электродвижущая сила* – максимальное напряжение, возникающее при работе гальванического элемента. Обозначение -  $E^0$ .

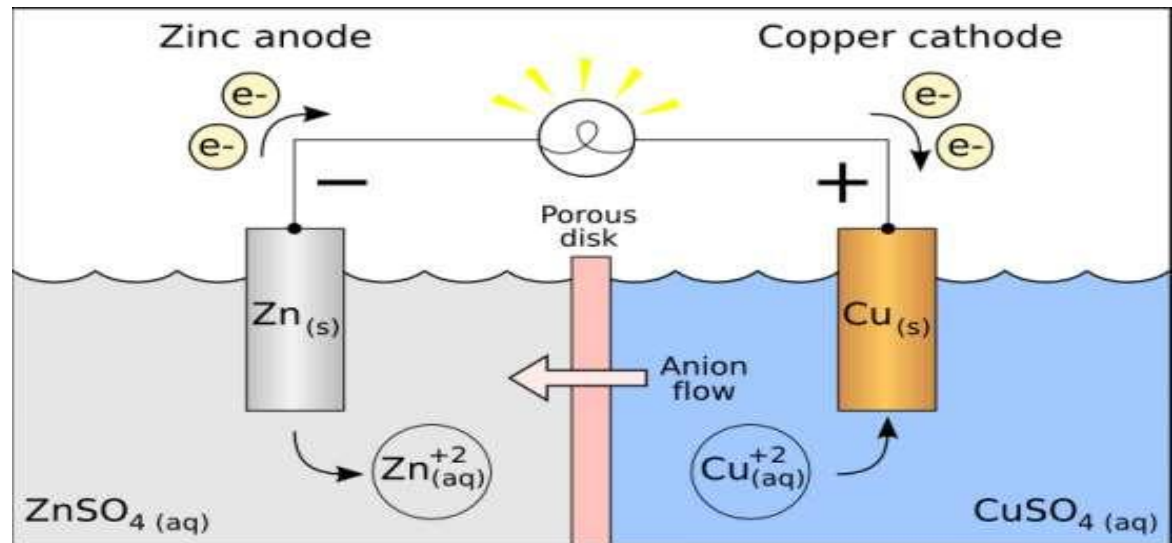
Размерность - В

$$E^0 = \phi^0_{\text{К}} - \phi^0_{\text{А}}$$

$$E^0_{\text{Cu-Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

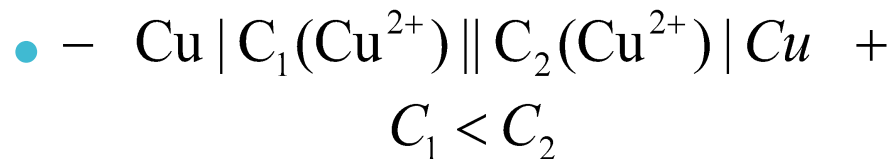
# Типы гальванических элементов

- **БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ** - два разных металлических электрода погружены в растворы собственных солей

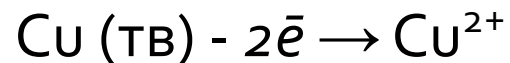


Концентрационные  
(изометаллические)

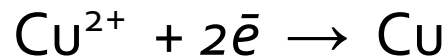
- – два одинаковых электрода погружены в растворы солей разных концентраций.



- на аноде – окисление



- на катоде – восстановление





# Химические источники тока

- Электрохимический способ преобразования химической энергии в электрическую с помощью химических источников обладает рядом достоинств по сравнению с другими способами.
- Он обладает высоким КПД, бесшумностью, безвредностью, возможностью использования в космосе и под водой, в переносных устройствах и на транспорте.
- Электрохимические источники тока делят на три группы:
  1. Гальванические первичные элементы;
  2. Вторичные источники тока (аккумуляторы);
  3. Электрохимические генераторы (топливные элементы).

# Электролиз

- *Электролиз* - это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролитов.
- Для осуществления электролиза применяют устройства, называемые *электролизерами*. В зависимости от вида получаемого продукта (металл, газ, раствор) применяют различные конструкции электролизеров. В простейшем случае электролизер состоит из двух электродов, погружаемых в электролит.

# Электролиз

8

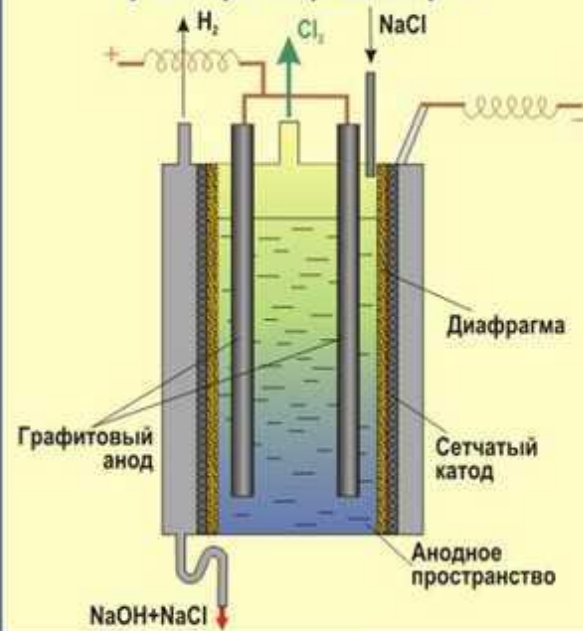
ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО. МЕТАЛЛУРГИЯ

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ

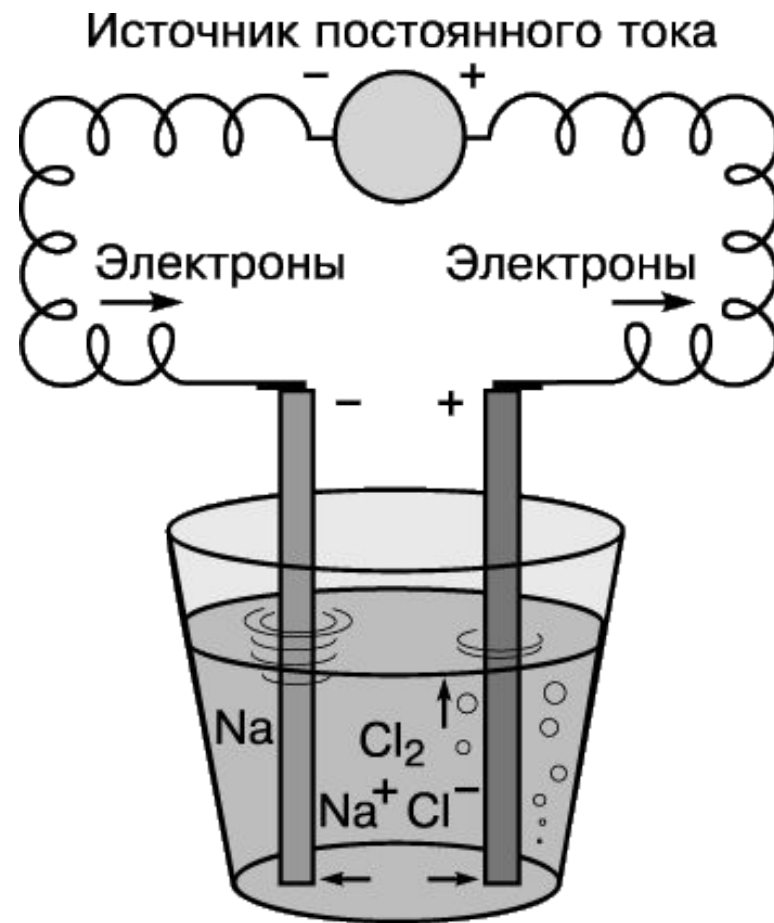
Схема установки для получения металлического натрия



Схема установки для электролиза раствора хлорида натрия



# Электролиз в расплава хлорида натрия



# Электролиз. Правила составления уравнений электролиза

- Электролиз – окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.
- АНОД – электрод на котором протекает окисление (отдача электронов восстановителем в электрическую цепь)
- КАТОД - электрод на котором протекает восстановление (присоединение электронов окислителем из электрической цепи)
- Образование продуктов электролиза зависит от материала из которого изготовлены электроды и от процессов протекающих на электродах.
- В свою очередь процессы на электродах зависят от величины потенциала окислителя и восстановителя по сравнению с ОВ потенциалами для воды.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ  
(ЭХРН)  
Ряд активности металлов

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается

**Расплавы электролитов:**



Анод (+):

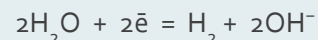
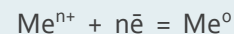
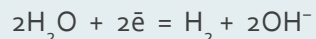
Анионы бескислородных кислот:



Кислородсодержащие анионы:



Катод (-):



Анод (+):

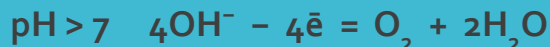
**Растворы электролитов:**

анионы бескислородных кислот:

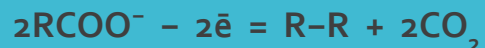


(кроме F<sup>-</sup>, выделяется O<sub>2</sub>)

кислородсодержащие анионы:



анионы органических кислот:



Спасибо за  
внимание!