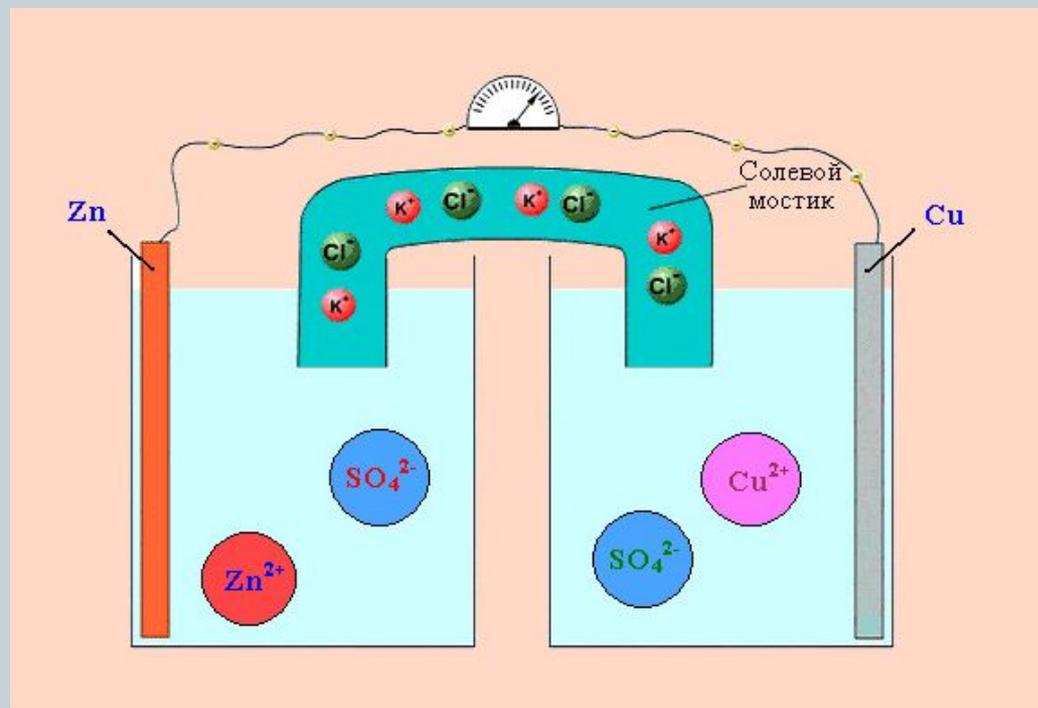
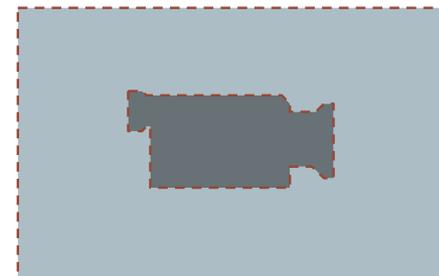


ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



I. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

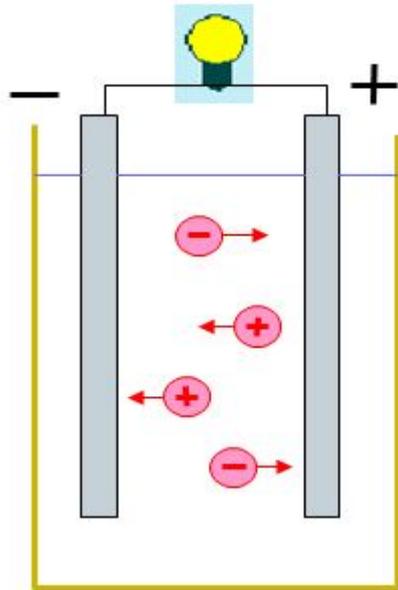


1. Основные положения теории электролитической диссоциации (теория Аррениуса)

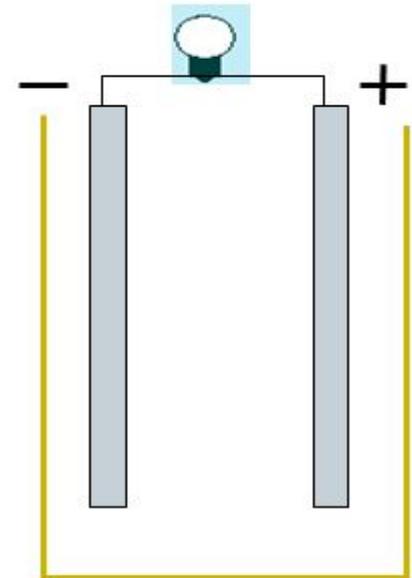
I положение:

все вещества по их способности проводить электрический ток в растворах делятся на:

Электролиты



Неэлектролиты



ЭЛЕКТРОЛИТЫ

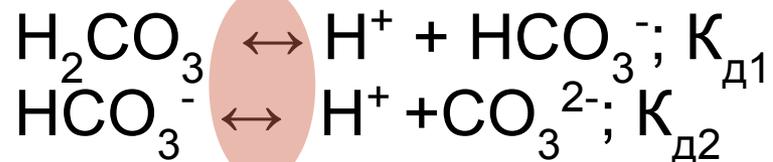
Сильные

(все соли, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH)



Слабые

(HF, H₂CO₃, H₃PO₄, HClO, H₂S, Cu(OH)₂, NH₄OH, H₂O, органические кислоты и основания)



II положение:

диссоциация количественно оценивается величиной степени диссоциации (α).

Степень диссоциации – это отношение числа диссоциированных молекул к их общему числу в растворе.

Для сильных электролитов: $\alpha = 1$

Для слабых электролитов: $0 < \alpha < 1$

Степень диссоциации зависит:

- от температуры
- присутствия других электролитов в растворе
- концентрации

III положение:

к процессу диссоциации применим закон действующих масс, позволяющий записать выражение для константы диссоциации.

Для электролита АВ равновесие при диссоциации имеет вид:



Выражение для константы равновесия (K_d):

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

«Закон разведения» Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

или

$$K_d = C \cdot \alpha^2$$

для слабых электролитов

Константа диссоциации - это величина, характеризующая данный электролит.

K_d **не зависит** от концентрации раствора.

Формула для расчета степени диссоциации **слабого электролита** при заданной концентрации раствора и **известной K_d** :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

2. Электропроводность растворов электролитов

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ - это способность растворов электролитов проводить электрический ток за счет движения ионов, на которые распадается электролит при диссоциации.

v_+ и v_- - скорость движения катиона и аниона
(приведены в справочниках).

Скорость движения ионов зависит от:

- 1. Размеров иона:** чем больше эффективный радиус иона, тем больше скорость (по таблице Менделеева в группах сверху вниз эффективный радиус иона увеличивается) (исключения ионы H^+ и OH^-).
- 2. Заряда иона:** при \uparrow заряда, скорость движения \uparrow
- 3. Природы растворителя:** с \uparrow вязкости растворителя, скорость движения \downarrow .
- 4. Температуры:** с \uparrow T , скорость движения \uparrow

2.1. Удельная электрическая проводимость (κ)

это электрическая проводимость раствора, помещенного между 2 электродами площадью 1 см^2 на расстоянии 1 см .

$$\kappa = K \cdot L, \quad [\text{См}/\text{см}]$$

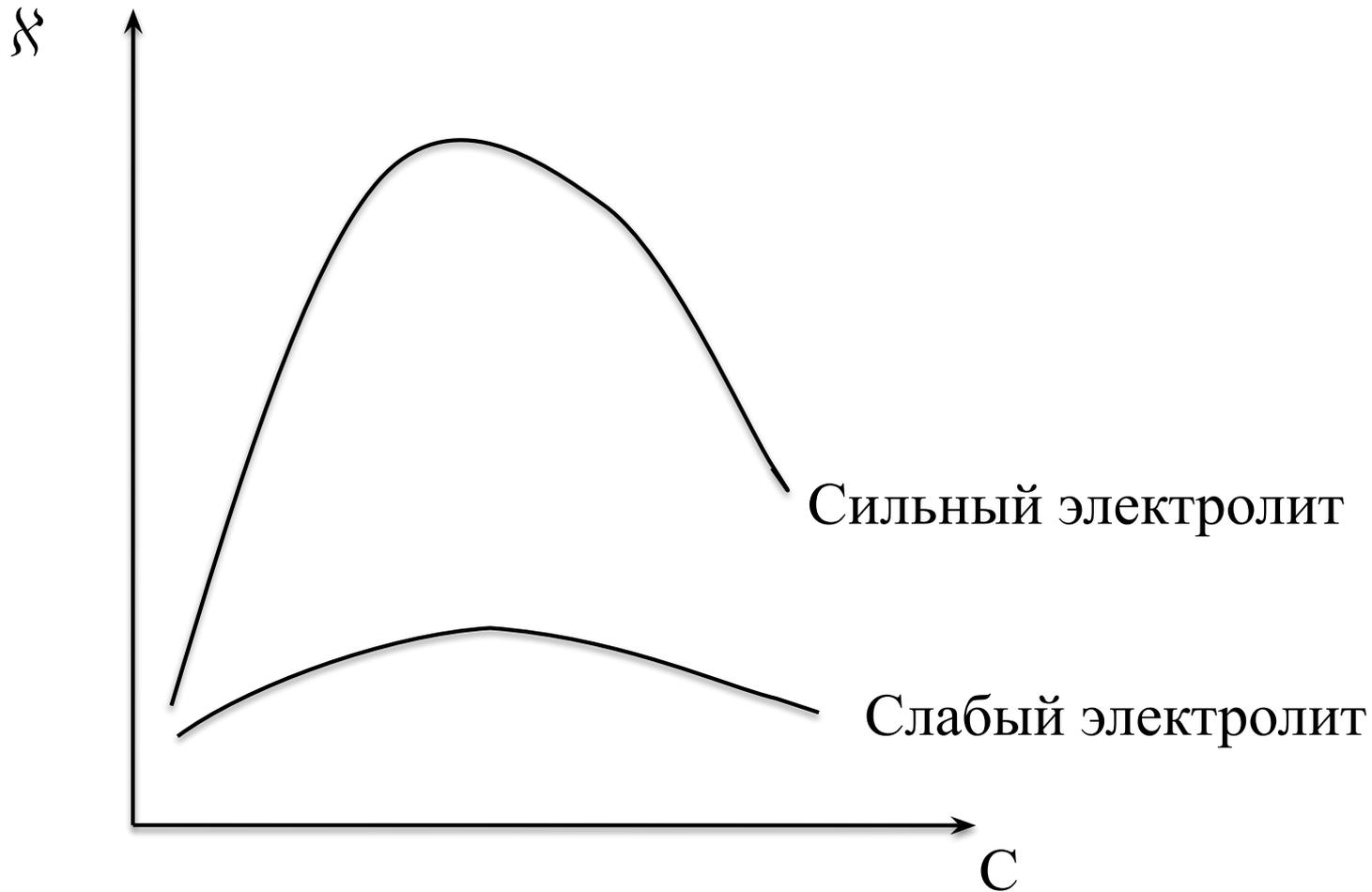
K – константа кондуктометра, см^{-1}

L – электрическая проводимость раствора, См (сименс)

Удельная электрическая проводимость зависит от:

- **температуры:** *при $\uparrow t^0$, $\kappa \uparrow$.*
- **природы растворенного вещества и растворителя:** *при \uparrow концентрации и ν ионов, $\kappa \uparrow$*
- **концентрации:** *в разбавленных растворах \uparrow , в концентрированных \downarrow*

Зависимость удельной электрической проводимости растворов от концентрации



2.2. Молярная (эквивалентная) электропроводность (λ)

это электрическая проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами 1 см.

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{C},$$

$$\left[\frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}} \right]$$

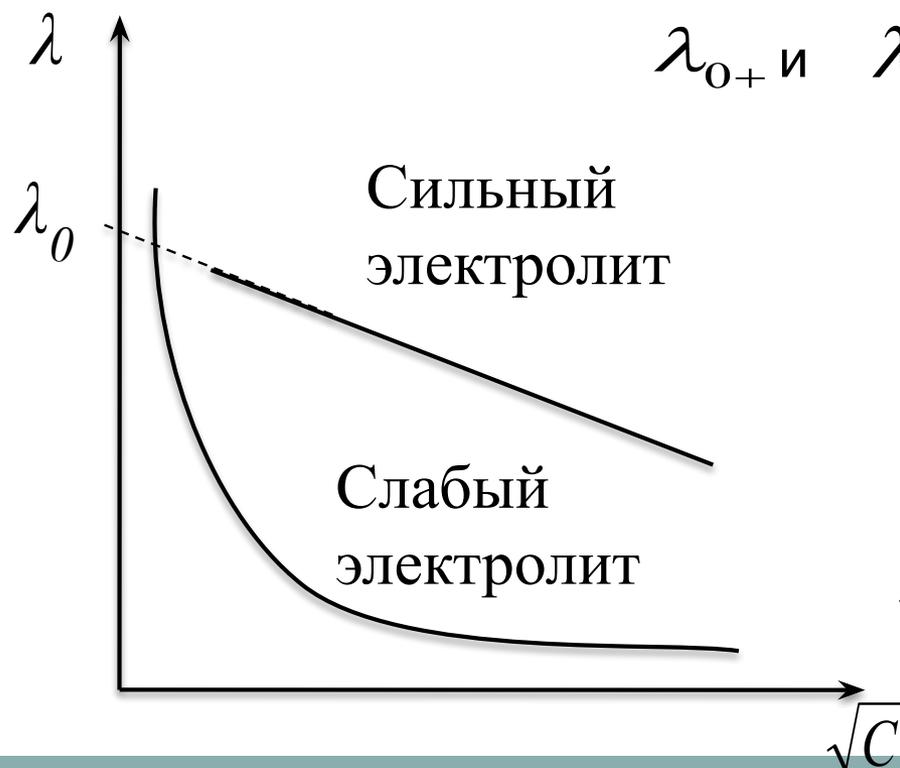
Зависимость λ от концентрации описывается з. Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

λ_0 – предельная молярная проводимость электролита или проводимость при бесконечном разбавлении, $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$

A – эмпирический коэффициент.

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$



λ_{0+} и λ_{0-} – предельная подвижность катиона и аниона, $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$,

1. Для **сильных** электролитов: λ_0 можно определить по графику или рассчитать;
2. Для **слабых** электролитов λ_0 только рассчитывается.

Для слабых электролитов:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0$$

Для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_0$$

Электрохимические процессы



Общие сведения



- **Электрохимическими процессами** называются процессы взаимного превращения **химической** и **электрической** форм энергии.
- Эти реакции **гетерогенные** и характеризуются переносом заряда и вещества через границу раздела фаз:

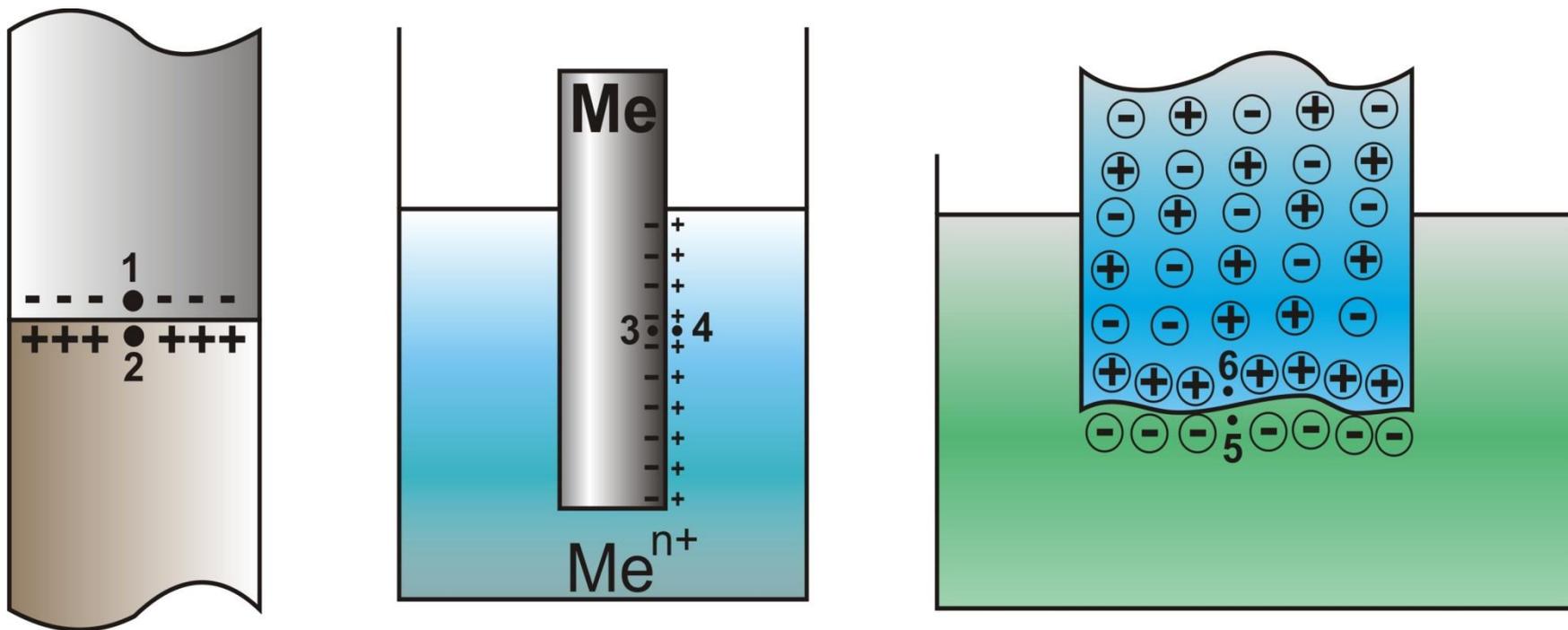
**твердое
вещество**

ЖИДКОСТЬ



- Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – **электрохимией**.

Возникновение скачка потенциала на границе фаз



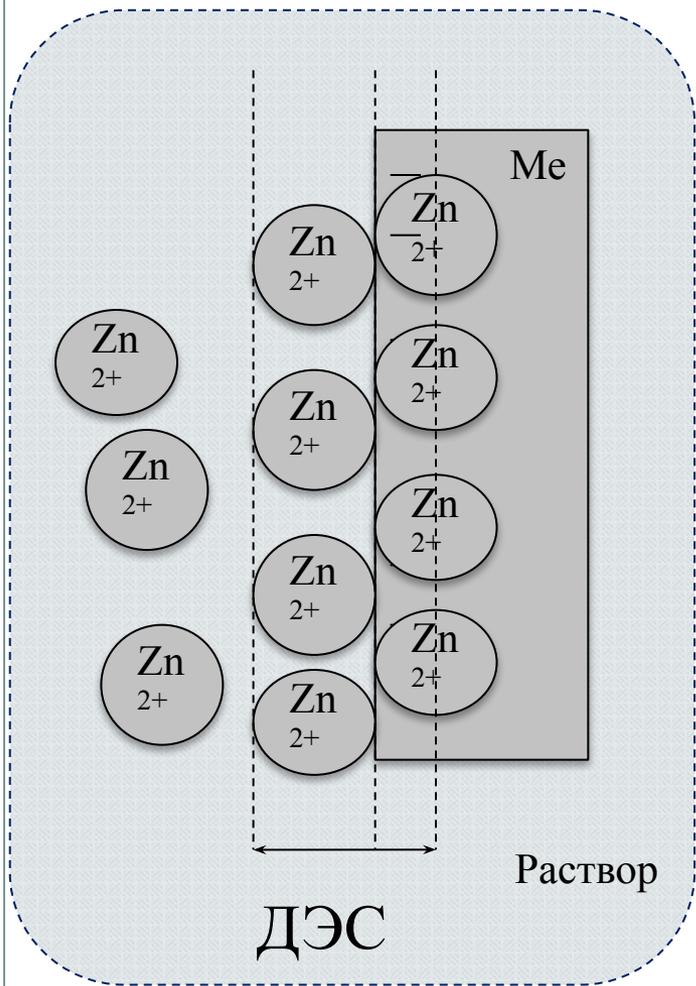
Двойной электрический слой на границах:

а) металл / металл;

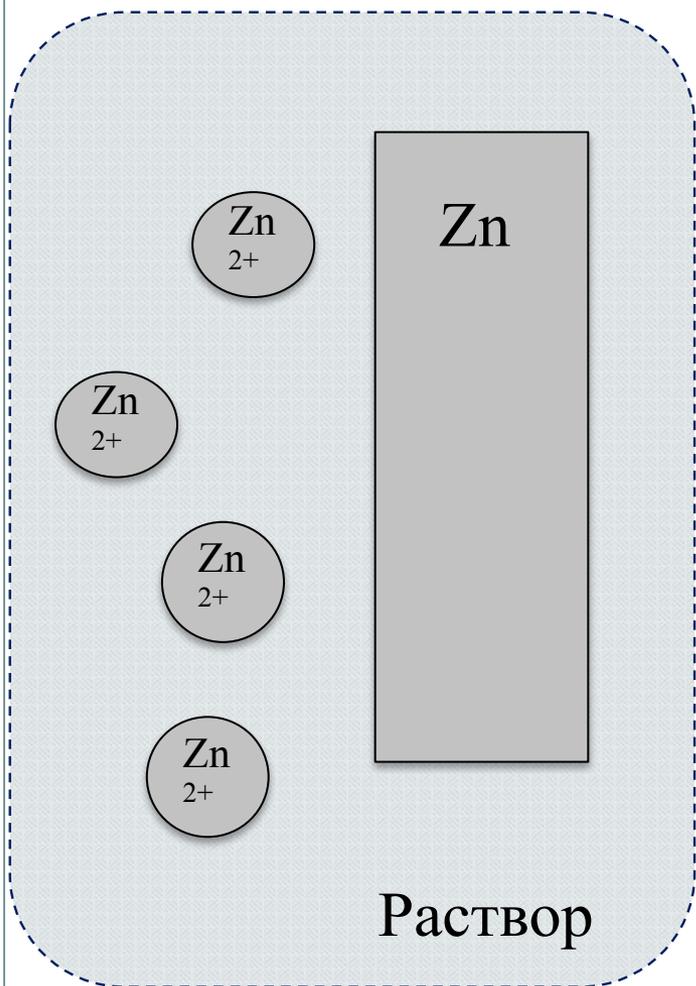
б) металл / раствор;

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* 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

$$\varphi_{Me^{n+}|Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{n+}|Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

$\varphi (Me^{n+}, Me)$ – электродный потенциал металла Me в растворе, содержащем катионы Me^{n+} , **Вольт**

$\varphi^{\circ} (Me^{n+}, Me)$ – стандартный электродный потенциал, **Вольт**

R – универсальная газовая постоянная, Дж\моль·К

T – абсолютная температура, К

n – число электронов, участвующих в электродном процессе,

F – постоянная Фарадея,

a – активность ионов металла в растворе (для разбавленных растворов ее заменяют на концентрацию c), **моль/дм³**

Уравнение НЕРНСТА

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

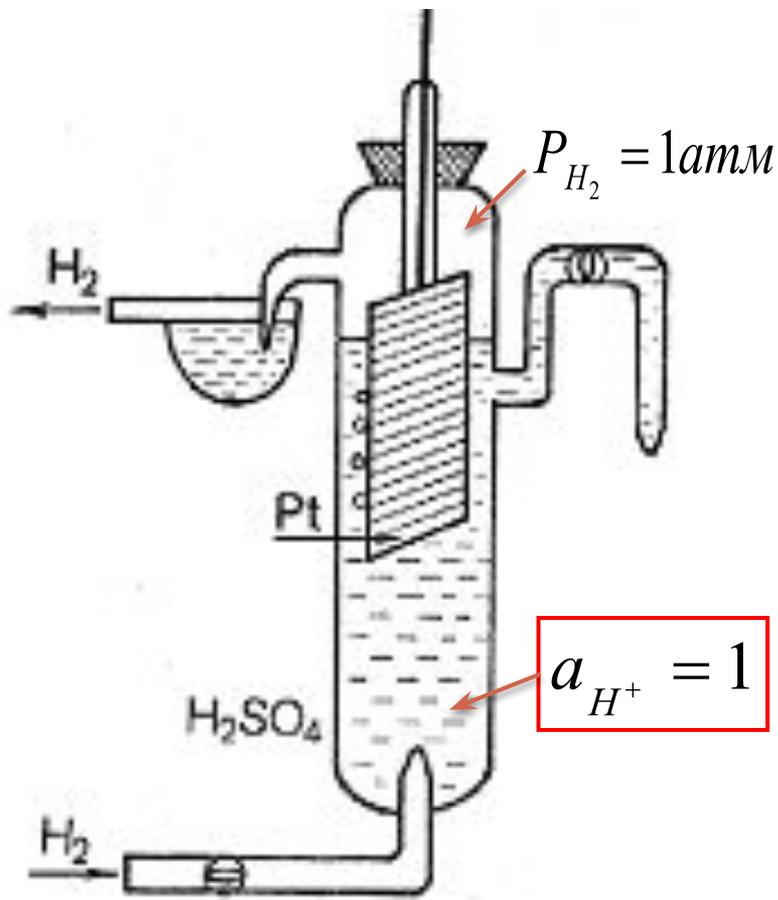
Стандартный электродный потенциал φ°

- это потенциал электрода при стандартных условиях:

- $T = 298 \text{ K}$;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/дм^3 .

Измерение электродных потенциалов

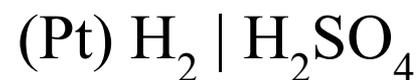
Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.



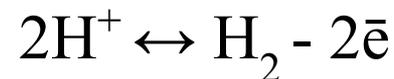
Условная запись электрода:



или



Токообразующая реакция:



При стандартных условиях
($t = 298\text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$, $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$)

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

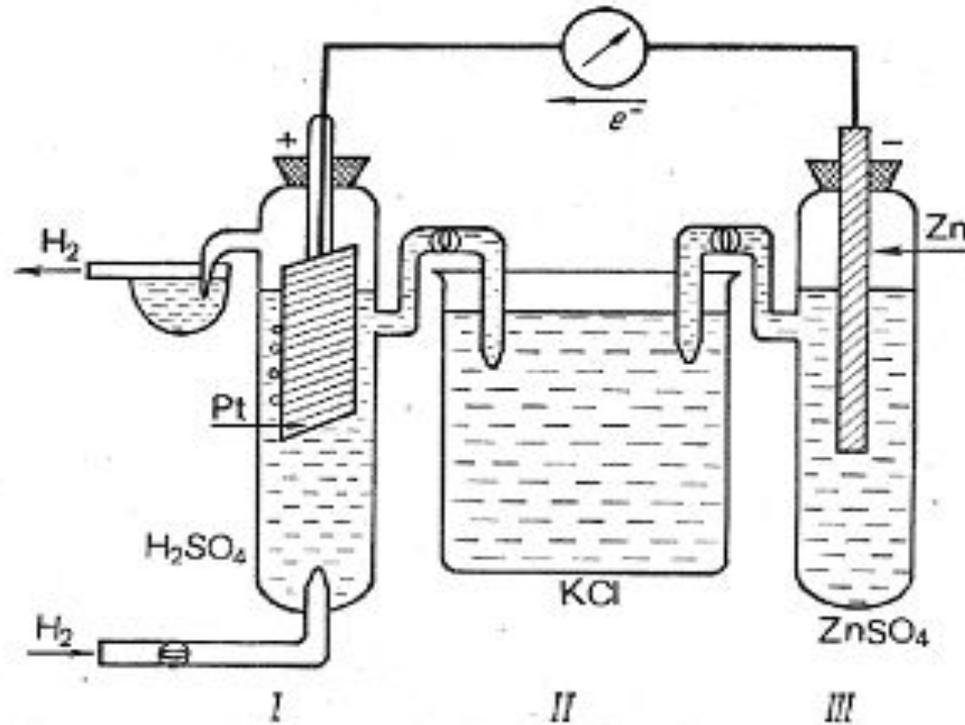
Уравнение Нернста для водородного электрода:

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

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

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

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов



и в результате получают ряд напряжений металлов:

Электрохимический ряд напряжений металлов

$-e$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
	-3,02	-2,91	-2,84	-2,84	-2,38	-1,05	-0,74	-0,40	-0,23	-0,13									+0,34	+0,85	+1,50		
	-2,93	-2,89	-2,71	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,14	0,00	+0,80	+1,20												
	Активные							Средней активности											Благородные				

Уменьшение химической активности металла

Увеличение потенциала

Усиление окислительных свойств

Типы электродов

```
graph TD; A[Типы электродов] --- B[Электроды I рода]; A --- C[Электроды II рода]; A --- D[Окислительно-восстановительные электроды];
```

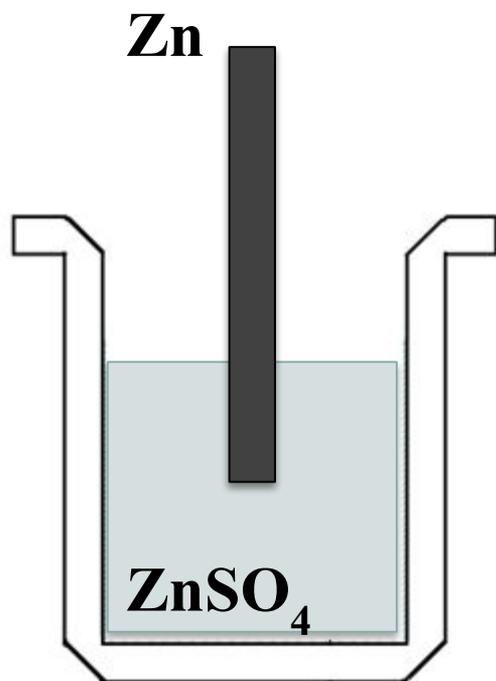
Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-
восстановительные
электроды

Электрод I рода

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



- Условная запись:



- Электродная реакция:

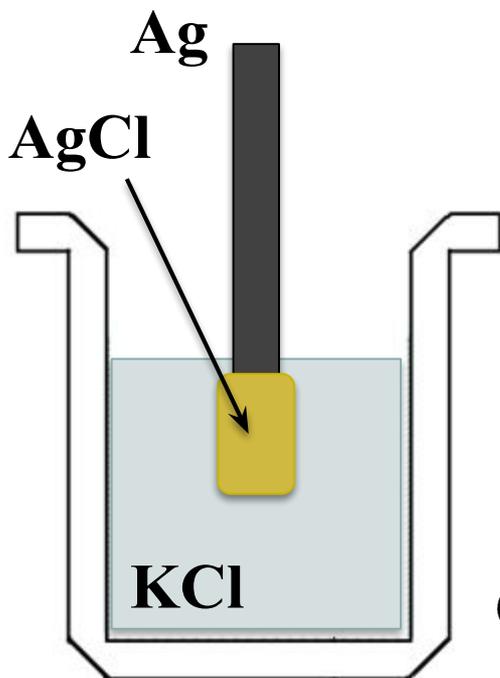


- Уравнение Нернста:

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

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:

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

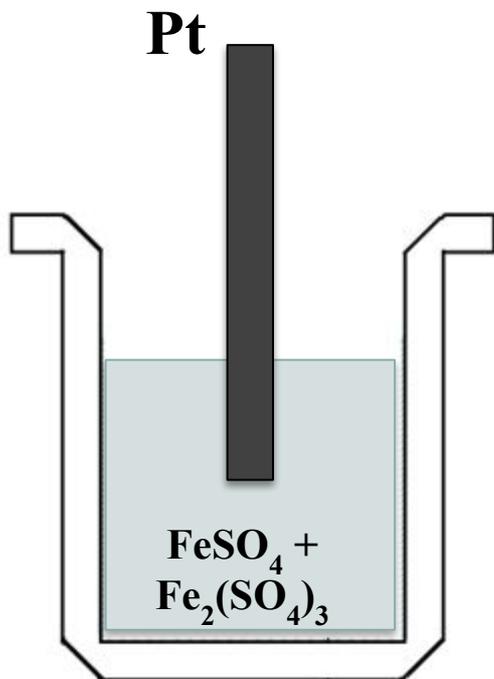
Хлорсеребряный электрод - электрод сравнения



В насыщенном растворе KCl при температуре $25^{\circ}C$
потенциал хлорсеребряного электрода $\varphi = 0,22 \text{ В}$

Окислительно-восстановительный электрод

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



- Условная запись:



- Электродная реакция:



- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n_{\text{восст}}} \cdot \lg \frac{C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Fe}^{2+})}$$

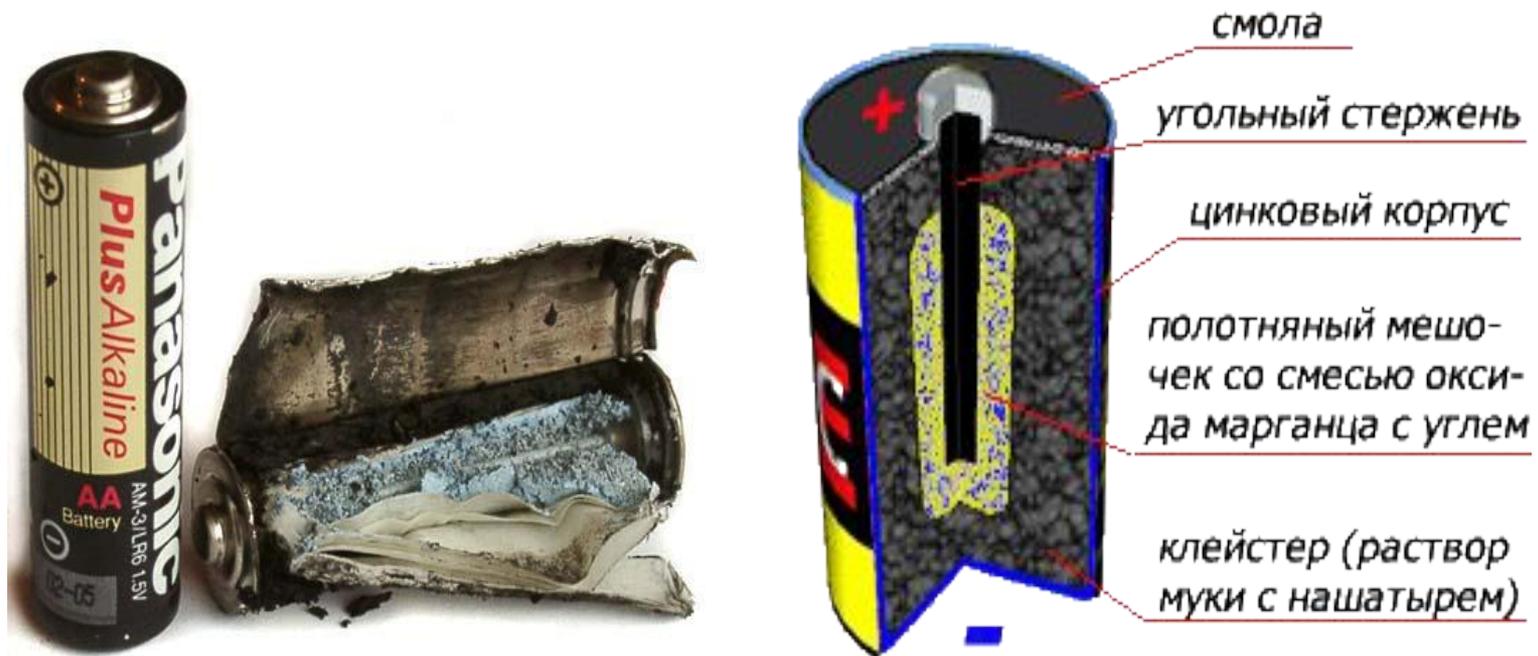
Химические источники тока



Классификация источников тока

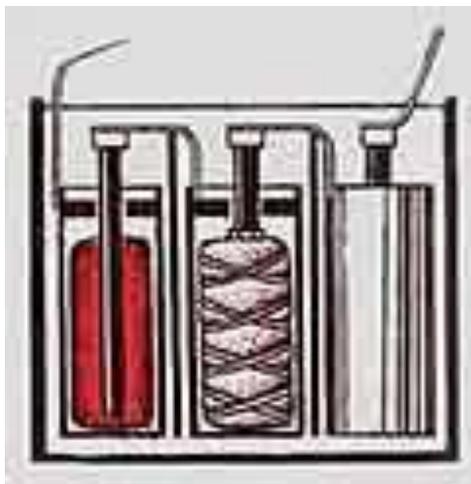
Источник тока	Способ разделения зарядов	Применение
Фотоэлемент	Действие света	Солнечные батареи
Термоэлемент	Нагревание спаев	Измерение температуры
Электромехани- ческий генератор	Совершение механической работы	Производство промышленной электрической энергии
Гальванический элемент	Химическая реакция	Фонарики, радиоприемники
Аккумулятор	Химическая реакция	Автомобили

Устройство гальванического элемента



Гальванический элемент – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакцией.

Из нескольких гальванических элементов
можно составить *батарею*.



Батарея (элемент питания) – обиходное название источника электричества для автономного питания портативного устройства. Может представлять собой одиночный гальванический элемент, аккумулятор или их соединение в батарею для увеличения напряжения.



Аккумулятор

Аккумулятор – химический источник тока многократного действия.

Существуют различные типы аккумуляторов: кислотные и щелочные. Заряды в них разделяются также в результате химических реакций.

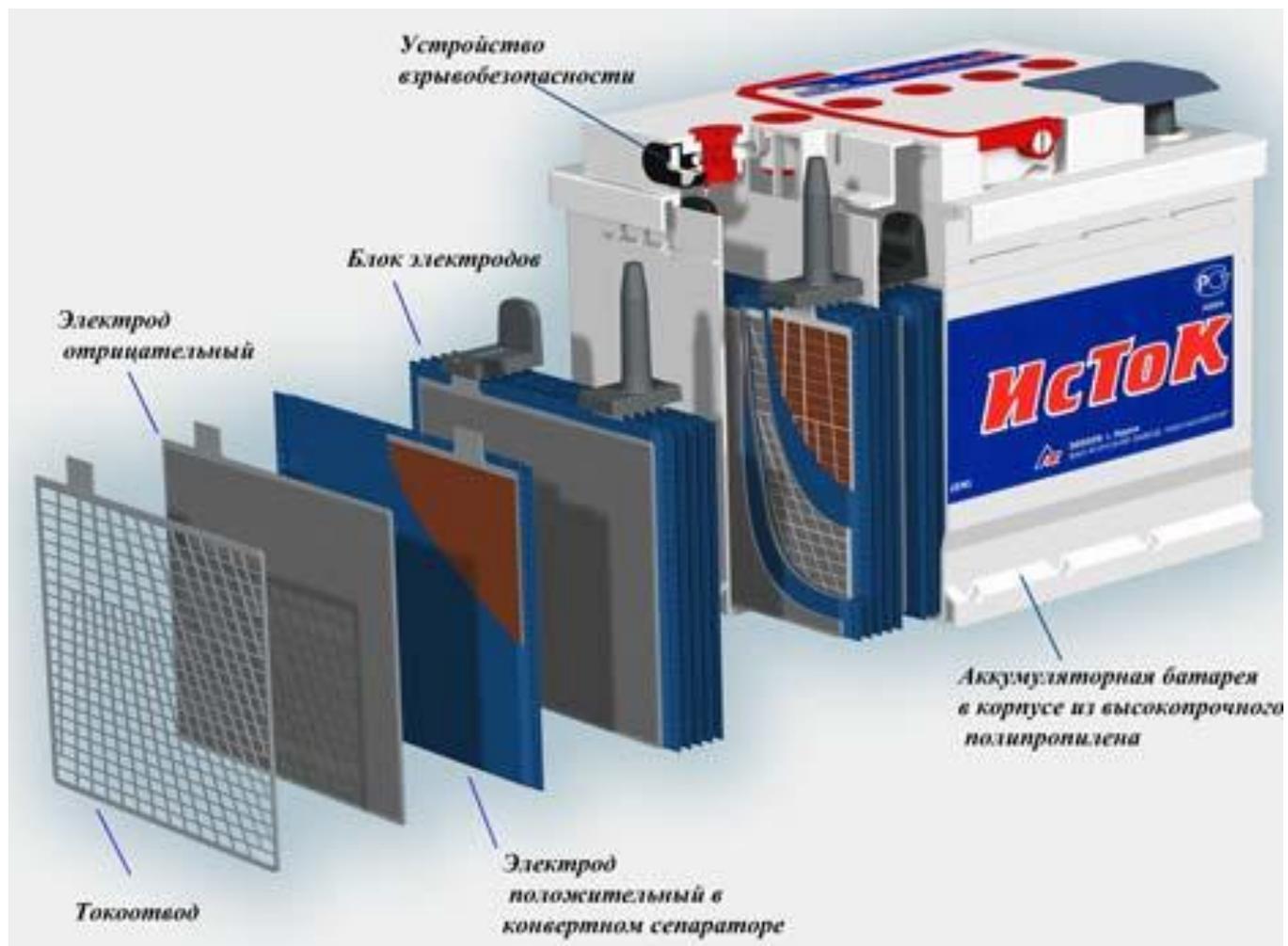


Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии и автономного питания различных потребителей.

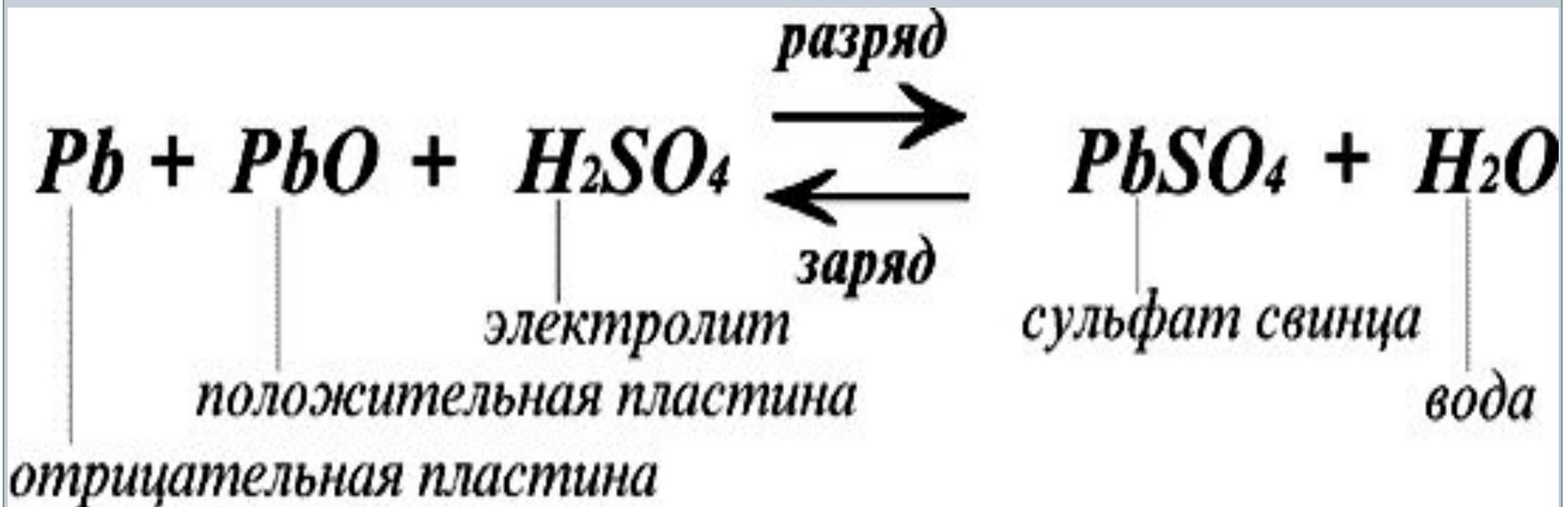


Аккумулятор (от лат. accumulator - собиратель) – устройство для накопления энергии с целью ее последующего использования.

Устройство аккумулятора



Химические процессы в аккумуляторе



Герметичные малогабаритные аккумуляторы (ГМА)

ГМА используются для малогабаритных потребителей электрической энергии (телефонные радиотрубки, переносные радиоприемники, электронные часы, измерительные приборы, сотовые телефоны и др.).



Гальванические элементы

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 - химические источники тока!

Гальванические элементы (ГЭ):

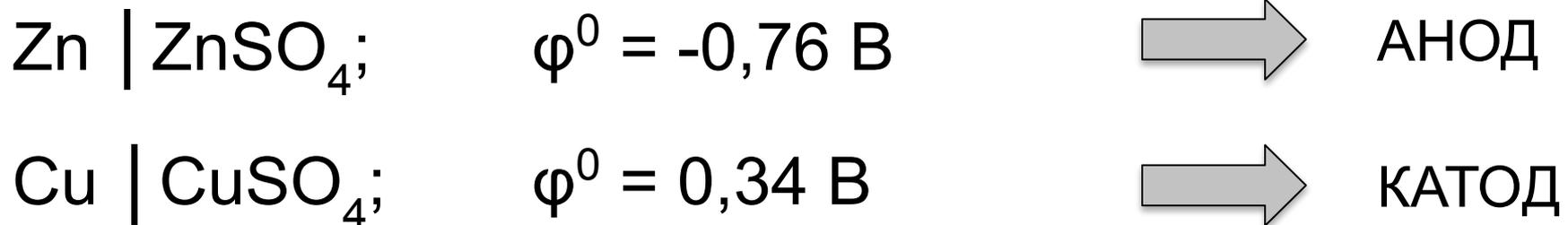
- ✓ *электрохимические* - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ *концентрационные* - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

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

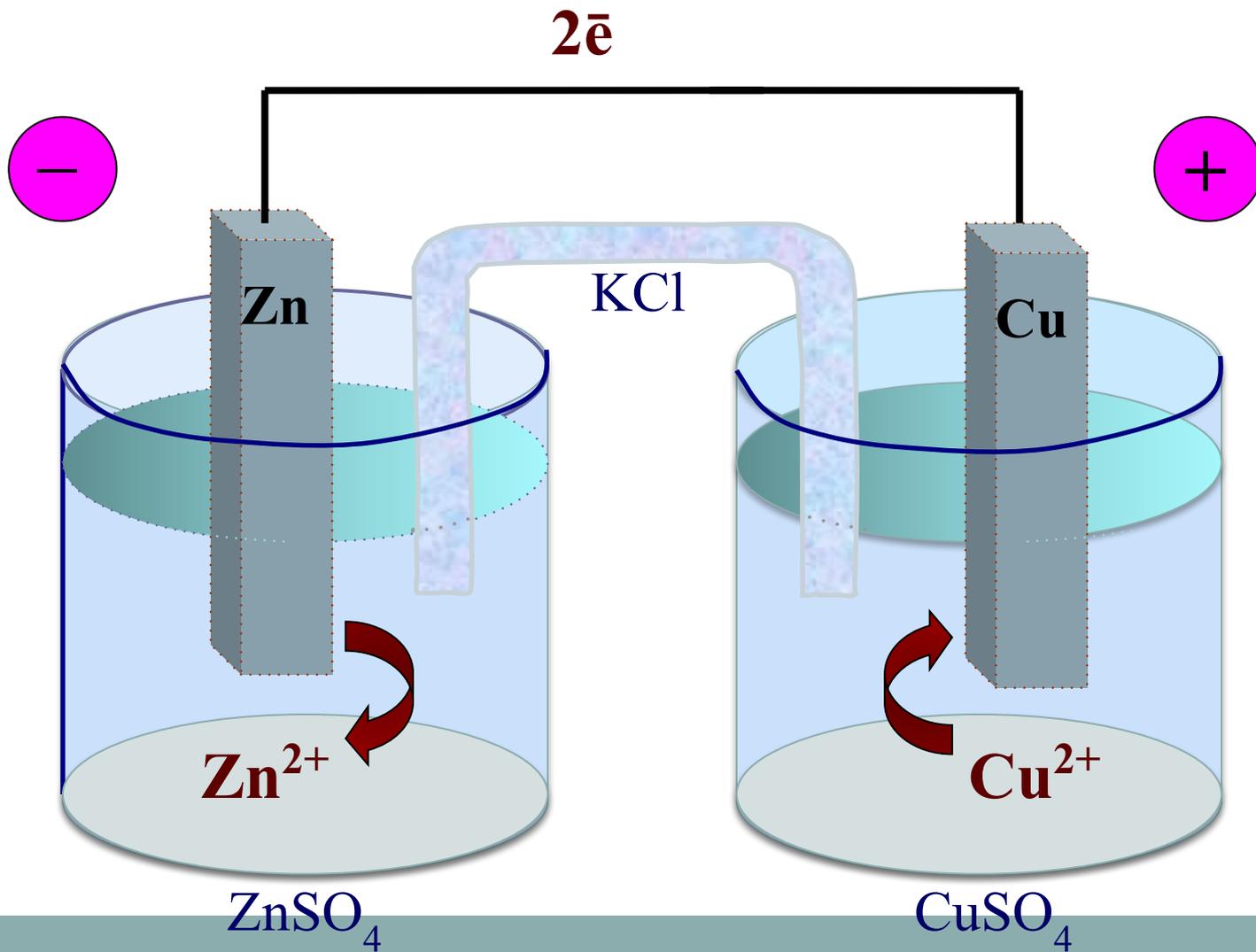
Справа пишется электрод с *большим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс *восстановления* (+e).

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

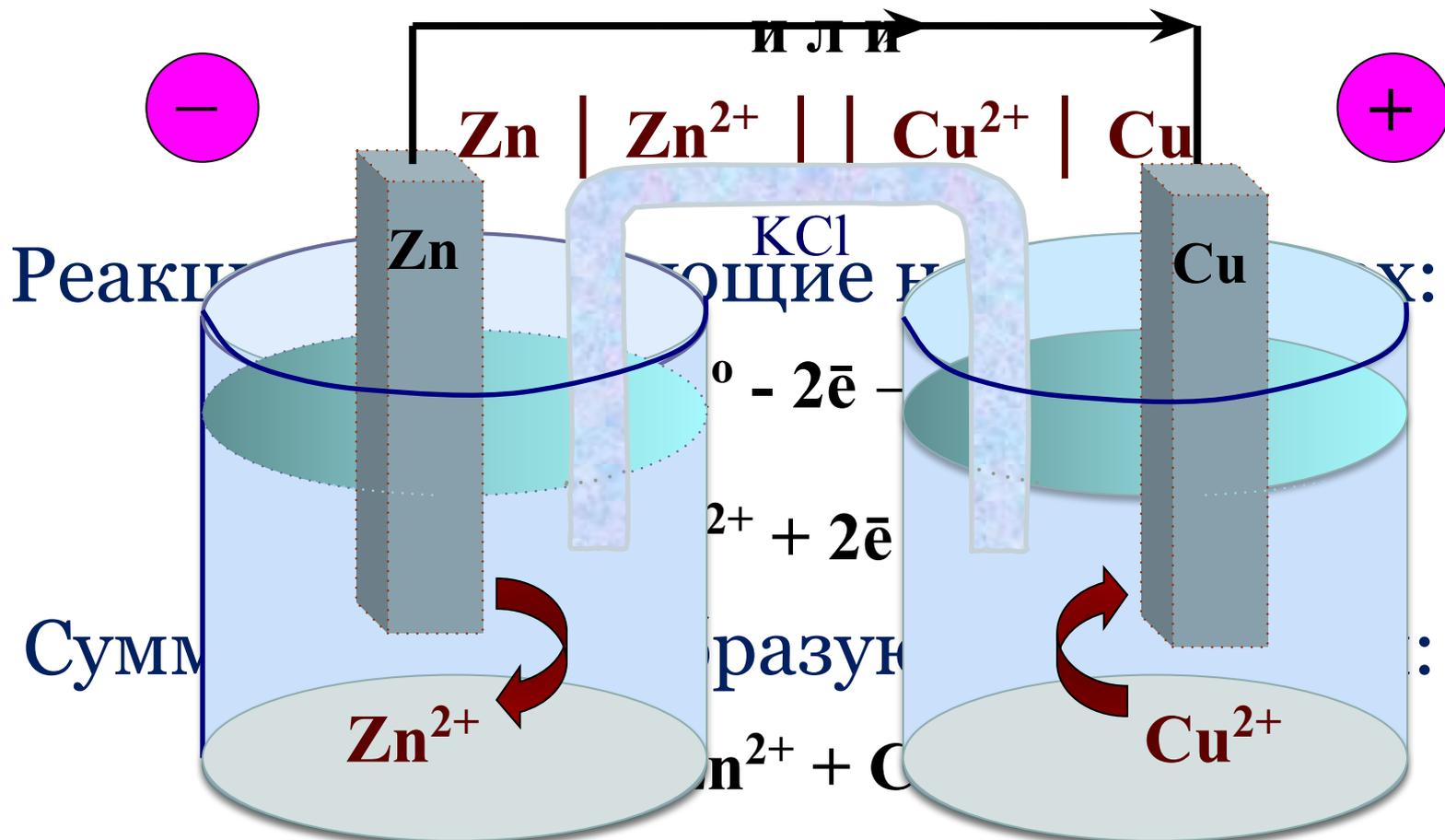


Роль солевого мостика:

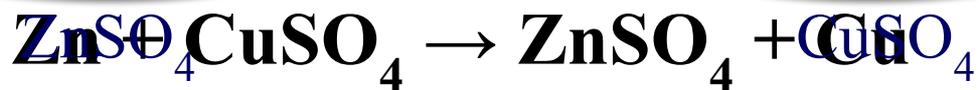
- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.



Условная запись ГЭ:



или



Расчет ЭДС гальванического элемента

Электродвижущая сила (ЭДС) –

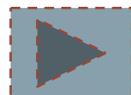
**это разность электродных потенциалов
катода и анода в разомкнутом ГЭ**

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

$$E > 0$$

Расчет ЭДС гальванического элемента МОЖНО ВЫПОЛНИТЬ ДВУМЯ ПУТЯМИ:

1. Рассчитать по уравнению Нернста электродные потенциалы *каждого электрода*, входящего в ГЭ. Затем вычислить ЭДС по формуле: $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$

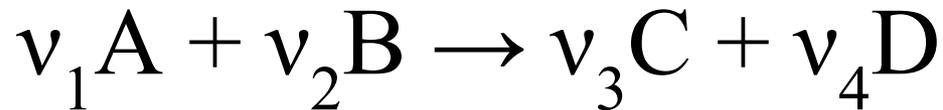


Вернуться к уравнению Нернста

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:

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

где n – число электронов, участвующих в работе ГЭ

(наименьшее общее кратное электронов в электродных процессах).

E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента

$$E^0 = \varphi_{(+)}^0 - \varphi_{(-)}^0$$

Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

$$\ln K_a = \frac{zFE^o}{RT}$$

или упрощенно:

$$\lg K_a = \frac{z \cdot E^o}{0,059}$$

$$K_a = 10^{\frac{z \cdot E^o}{0,059}}$$

z – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции,

E^o – стандартная ЭДС, *Вольт*

Концентрационные ГЭ

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

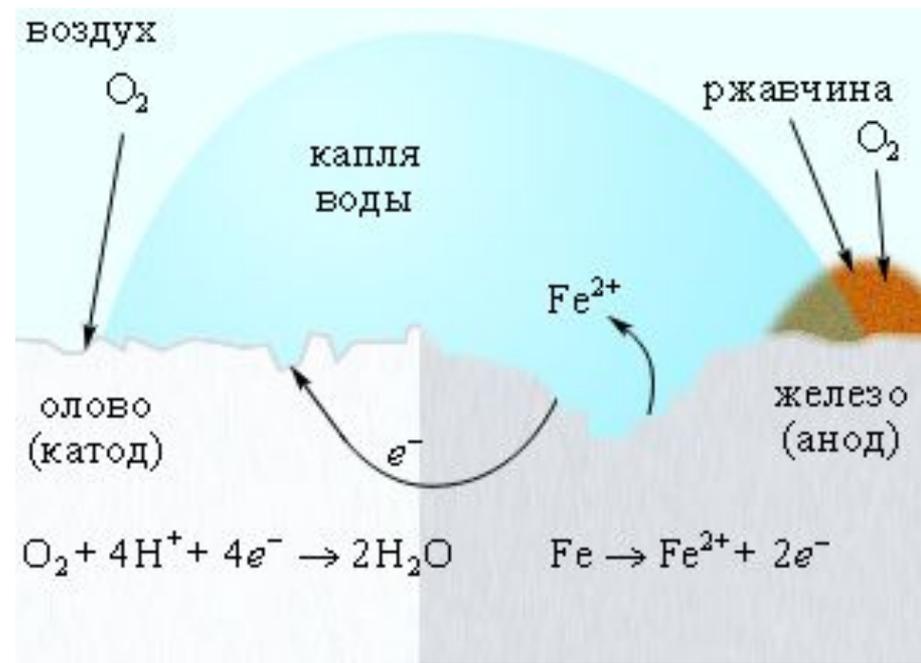


ЭДС зависит от разности активностей растворов:

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

т.к. $E^0 = 0$

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ









ClipArtBank.ru

Коррозия

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

КОРРОЗИЯ

(по механизму протекания)

химическая

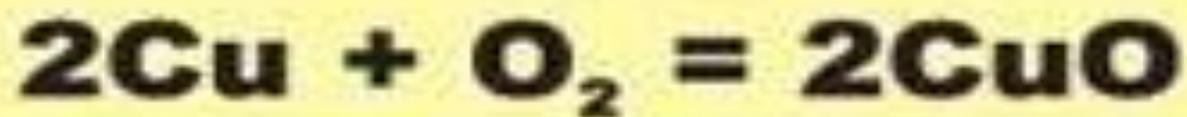
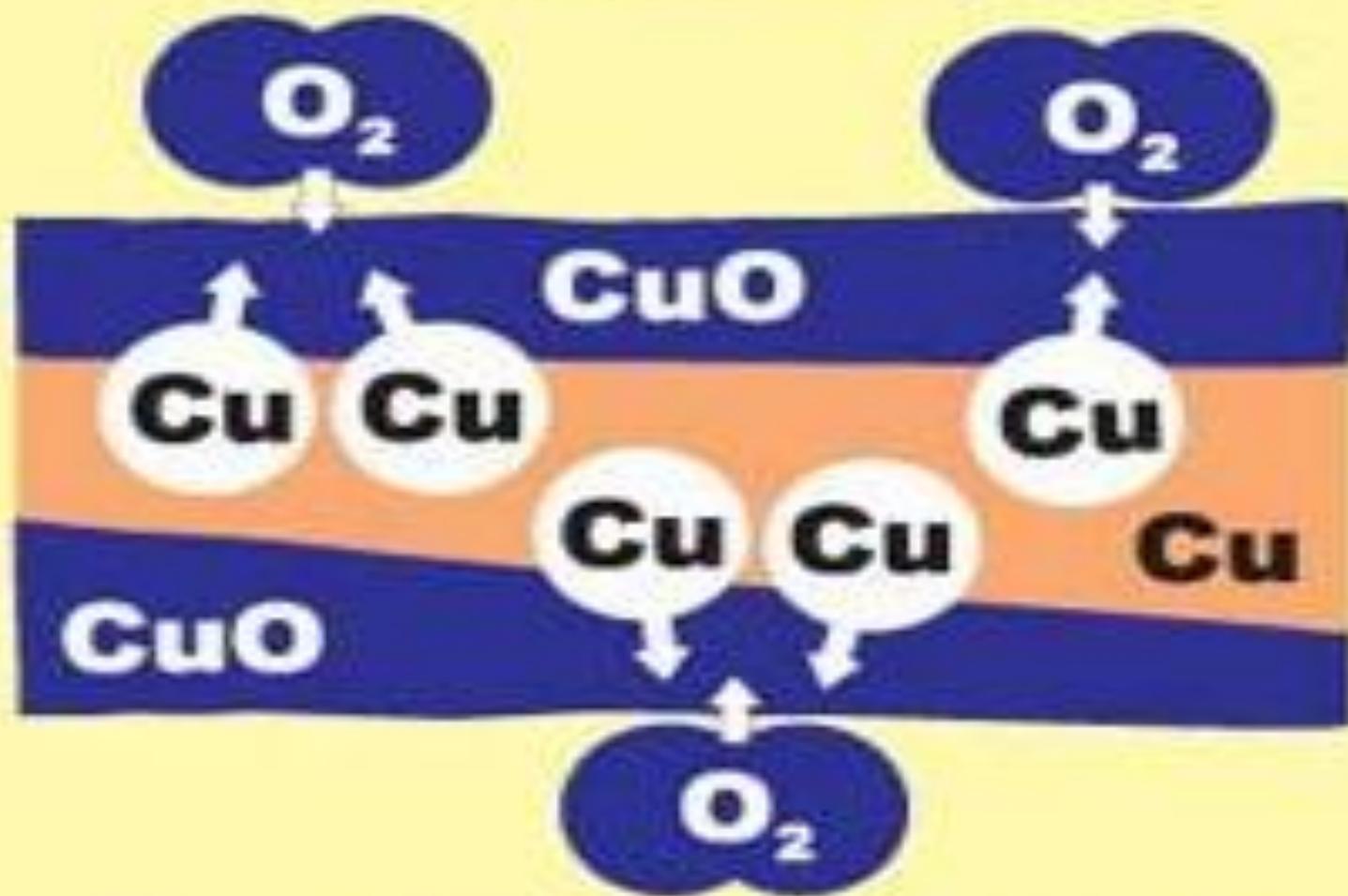
электрохимическая

Химическая коррозия



- Этот вид коррозии наблюдается в процессе обработки металлов при высоких температурах.
- Протекают окислительно-восстановительные химические реакции.
- Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные плёнки. Если плёнки прочные, плотные и хорошо связаны с металлом, то они защищают металл от дальнейшего разрушения (у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb и др.). Если плёнка рыхлая (как у Fe), то она не защищает металл от дальнейшего разрушения.

Химическая



Электрохимическая коррозия



- Протекает в среде электролита
- Имеет место электрохимическая реакция с участием свободных электронов
- Металл переходит в ионное состояние
- Окислитель – деполяризатор, отнимающий валентные электроны металла и не образующий с ним соединений

Электрохимическая коррозия

АНОД (-)

Более активный Me,
 φ^0 меньше,
(-e) окисление

КАТОД (+)

Менее активный Me,
 φ^0 больше,
(+e) восстановление



*Кислая
среда*

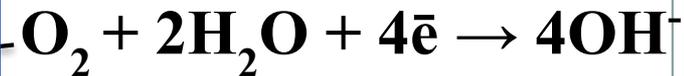


Водородная

деполяризация



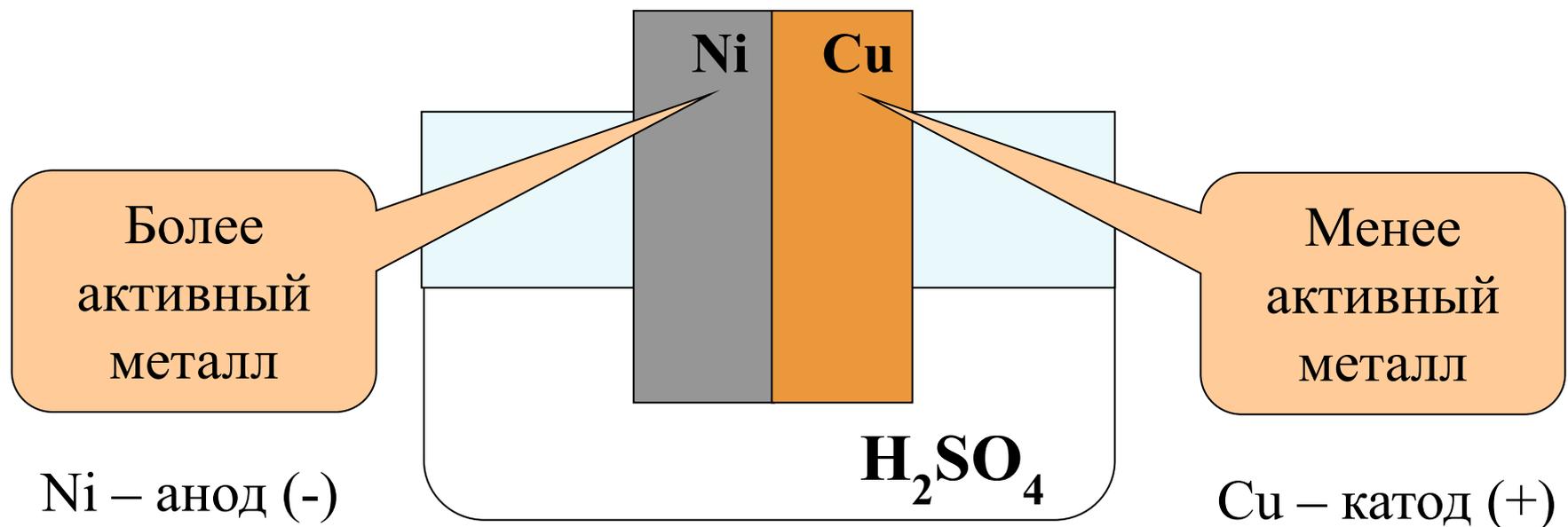
*Нейтральная и
щелочная
среда*



Кислородная

деполяризация

Коррозия пары Ni – Cu в кислой среде

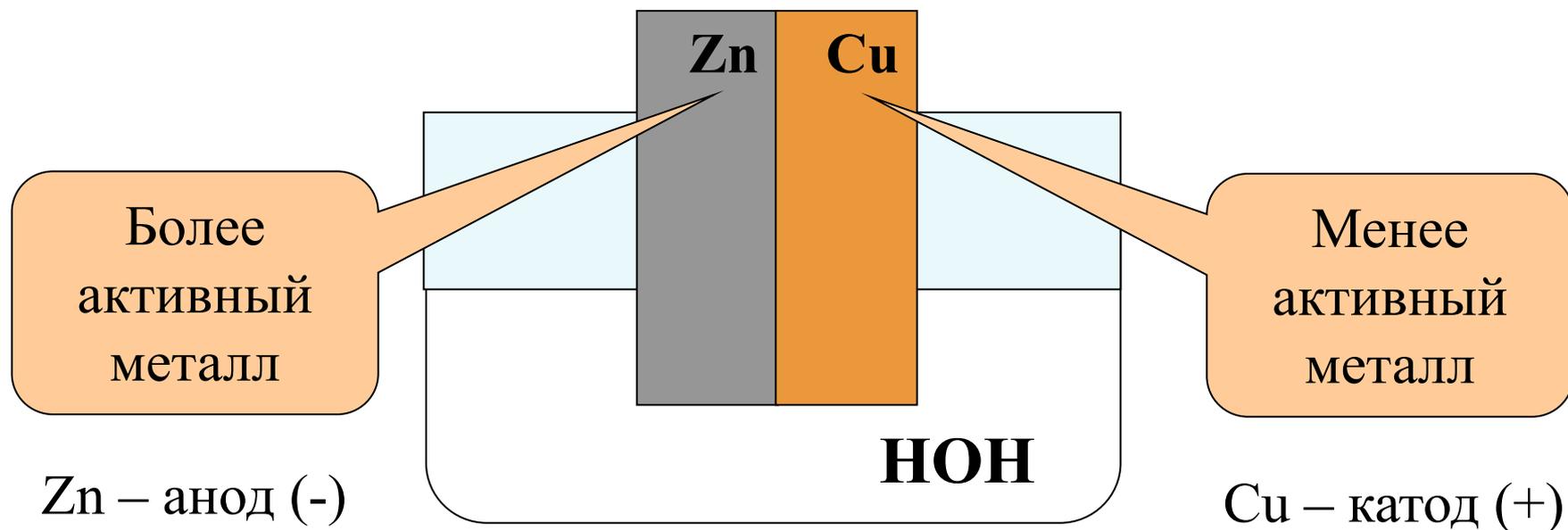


$$\varphi_{Ni|Ni^{2+}}^0 = -0,23V$$

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

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

Коррозия пары Zn – Cu в нейтральной среде



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

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

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

Коррозия процесс нежелательный, приносящий большие убытки.



Методы защиты от коррозии

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

Защитные покрытия

ПОКРЫТИЯ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Zn — Al — Rb

Sn — Cd

Ni — Cr — Ag — Cu

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Лак — Краска — Эмаль

Кислотоупорные материалы

Резина — Смолы

ХИМИЧЕСКИЕ

Оксидирование

Фосфатирование

Пассивирование

Окрашивание



**Защита поверхности металла
неметаллическими покрытиями**

Защита поверхности металла металлическими покрытиями



никелирование

хромирование



золочение

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

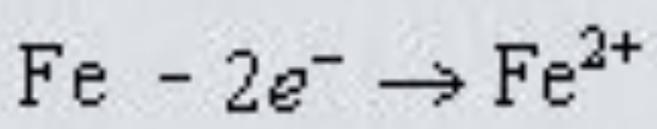
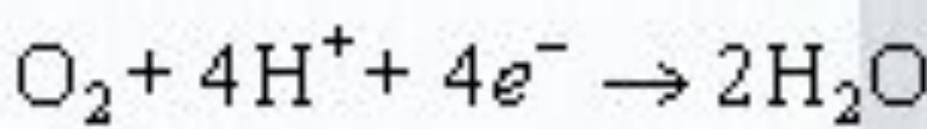
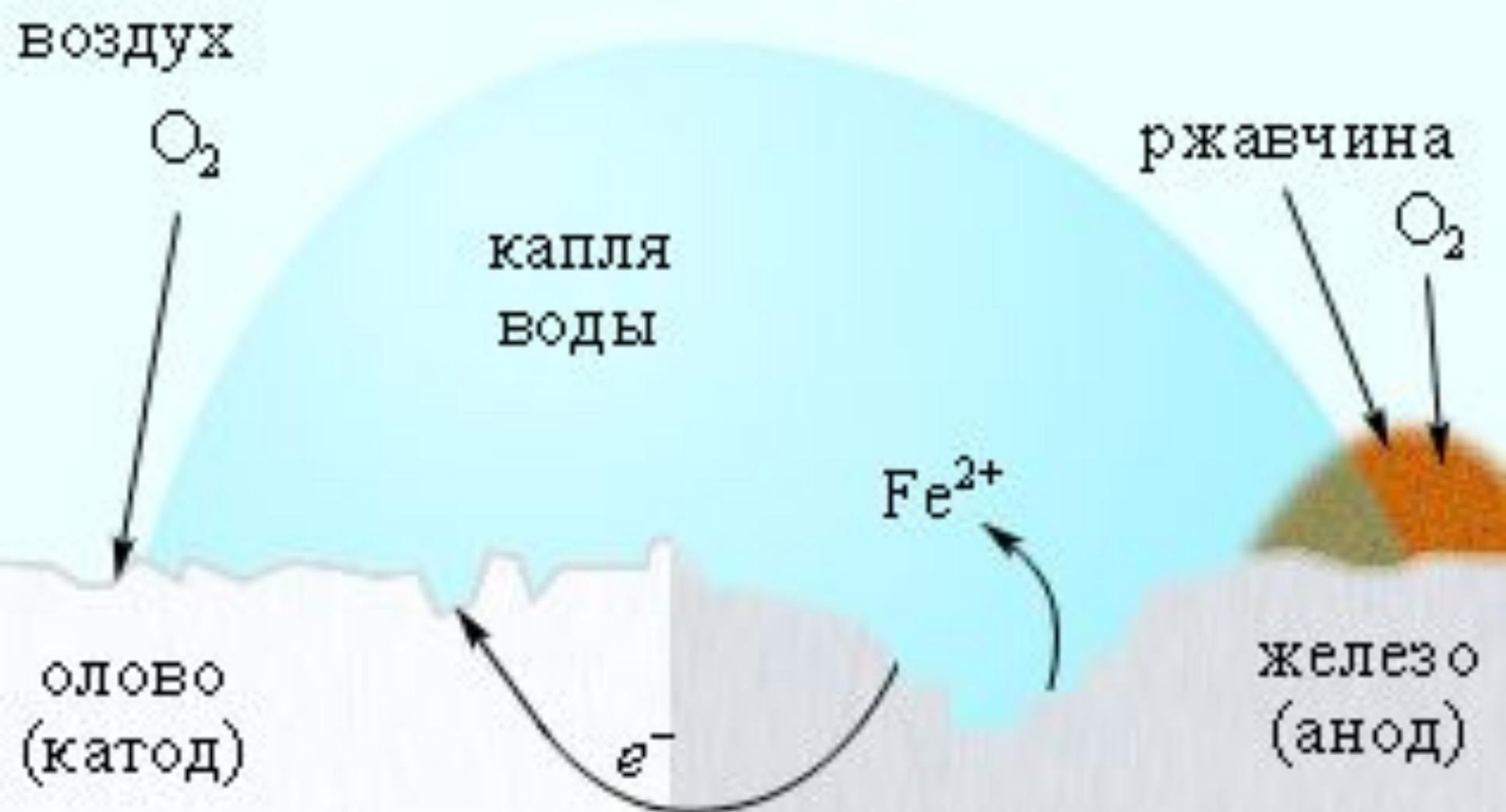
$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44V < \varphi_{Sn|Sn^{2+}}^0 = -0,14V$$

восстановитель

окислитель

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

Катодный процесс (+): $O_{2(g)} + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$



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

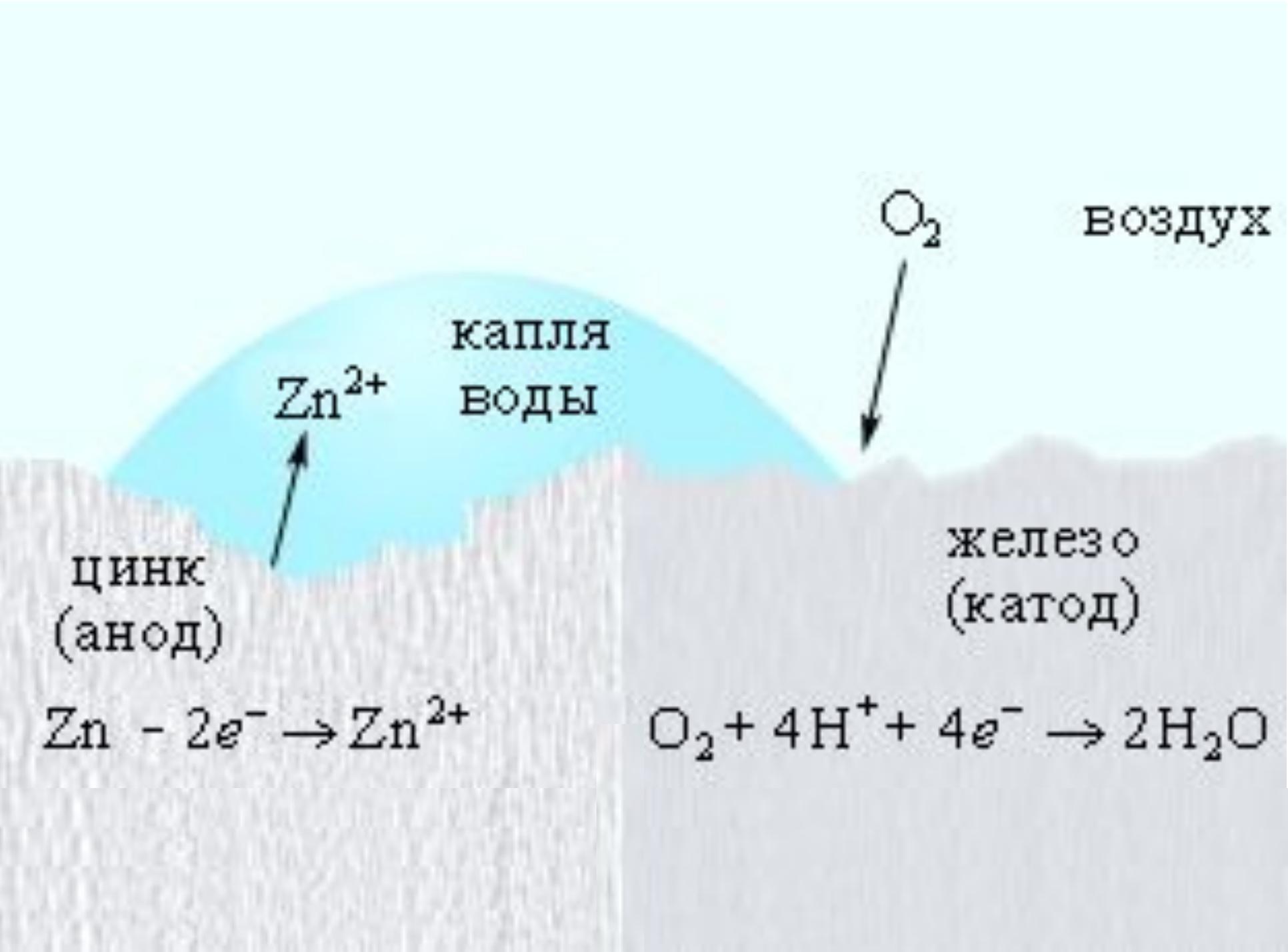
$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44V > \varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76V$$

ОКИСЛИТЕЛЬ

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

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

Катодный процесс (+): $O_{2(g)} + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$



воздух

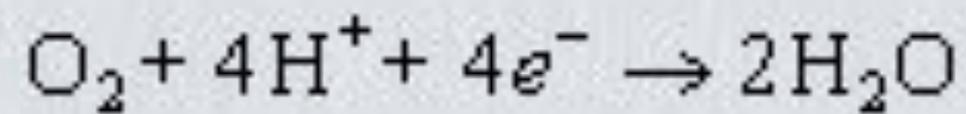
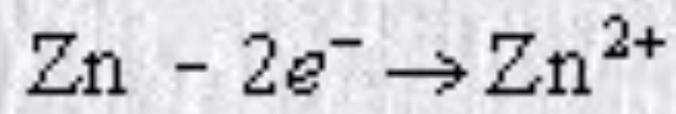
капля
воды

Zn^{2+}

O_2

цинк
(анод)

железо
(катод)



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).

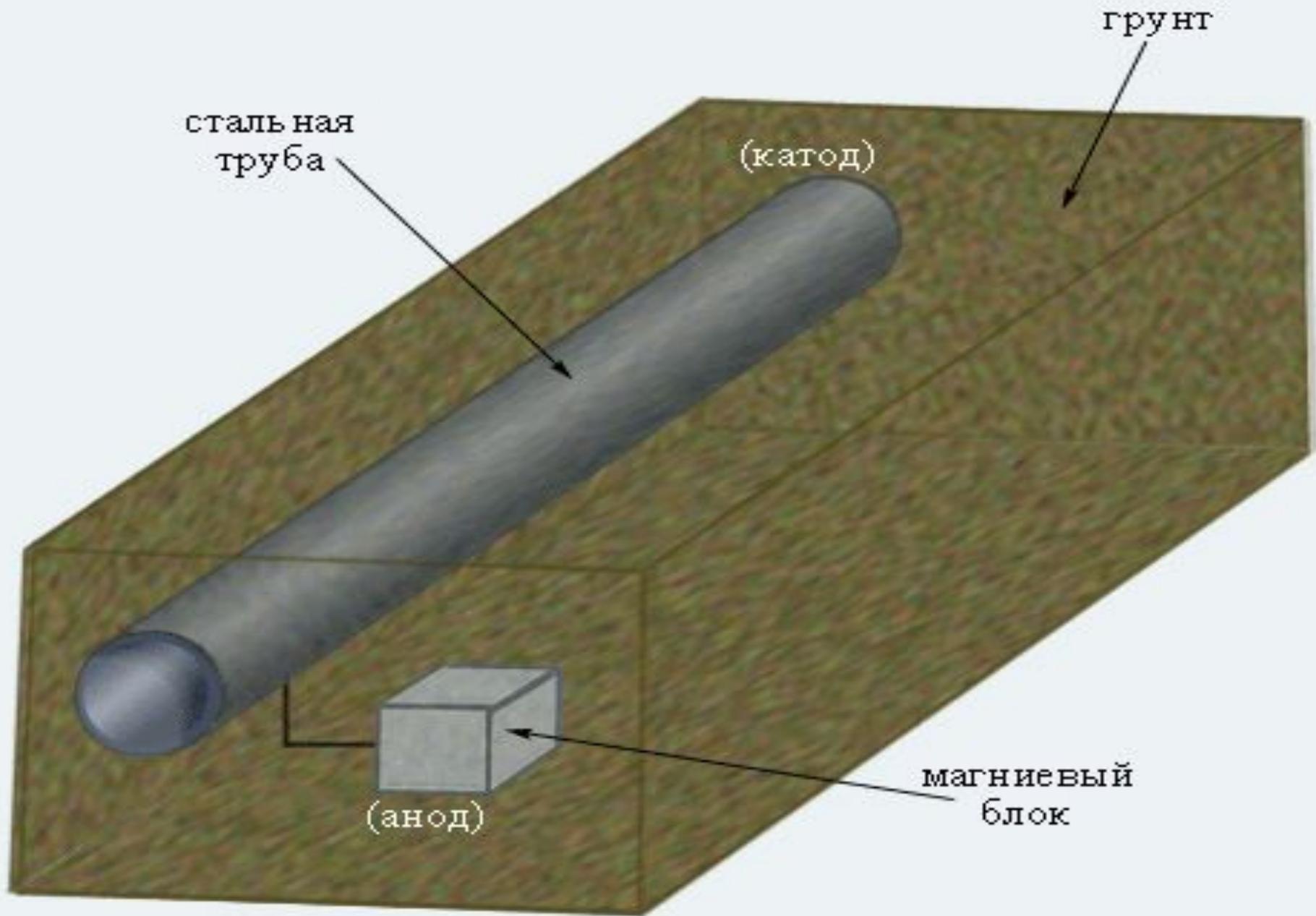
Электрохимическая коррозия пары железо - магний

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

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

Катодный процесс (+): $O_{2(g)} + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$

Защита стальных труб, помещенных в грунт



Шлифование поверхностей изделия

Поверхности шлифуют, чтобы на них не задерживалась влага.

Применение легированных сплавов

Они содержат специальные добавки: хром, никель, которые при высокой температуре на поверхности металла образуют устойчивый оксидный слой. Известны легированные стали – «нержавейки», из которых изготавливают предметы домашнего обихода, детали машин, инструменты.

Специальная обработка электролита или другой среды

Введение веществ ингибиторов, замедляющих коррозию.

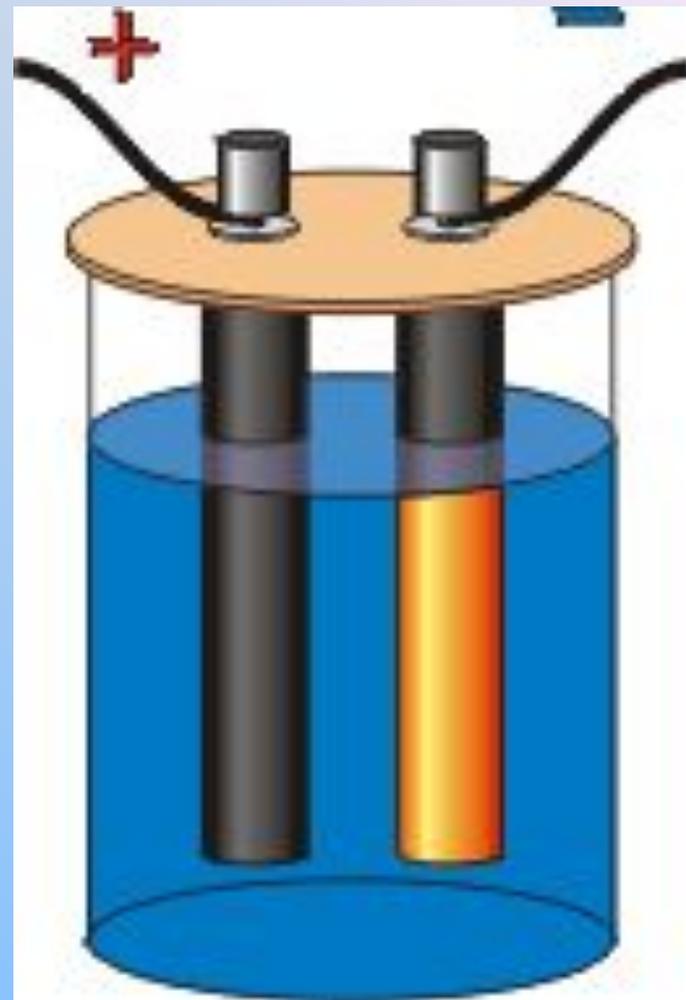


Это интересно

- Более полутора тысяч лет назад в Индии была изготовлена железная колонна весом в 6,5 т, высотой 7,3 м, диаметром у основания 41,6 см, у верха 29,5 см, стоящая ныне на одной из площадей индийской столицы.
- Она стоит на тропическом солнце, под дождями 15 столетий, но не подверглась ни малейшей коррозии.



Электролиз

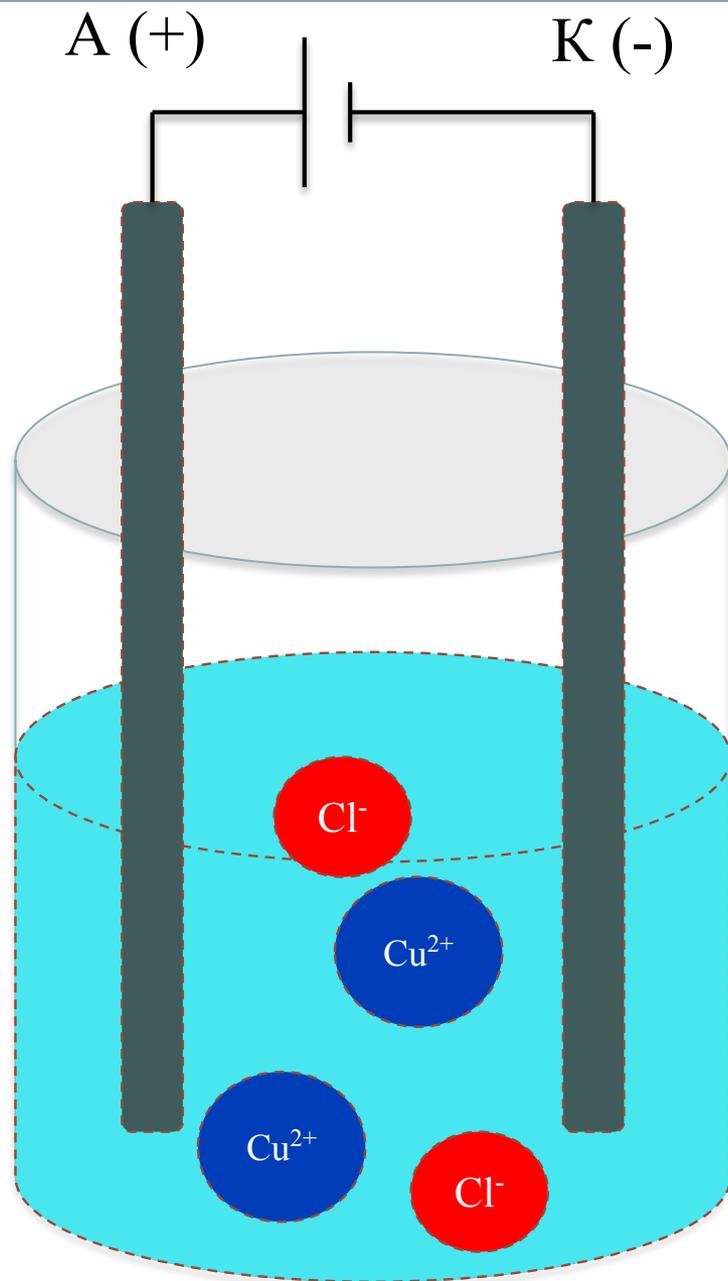


Электролиз –

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).

Правила электролиза

Если возможно протекание *нескольких* электродных процессов, то *наиболее вероятен* тот, у которого на **катоде** восстанавливаются формы вещества с **большим значением электродного потенциала**, а на **аноде** окисляются формы веществ с **меньшим значением электродного потенциала**.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon \quad , \quad \varepsilon = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$$

Правила для катодных процессов:



1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие

$$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > \varphi^0_{\text{H}_2^+/\text{H}_2}$$

в порядке уменьшения.

2. Катионы металлов в ряду напряжений после Al^{3+} до водорода восстанавливаются одновременно с молекулами H_2O .

Правила для катодных процессов:



3. Катионы металлов от Li^+ до Al^{3+} включительно в ряду напряжений не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы H_2O и H^+ (в кислой среде).

Катодные процессы при электролизе

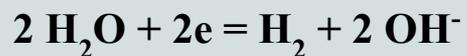
**КАТОД (-),
+ e (восстановление)**

Расплавы



Растворы

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



*Солей Me,
стоящих в ЭХР
после Al*



*Растворы сильных
кислот*



Правила для анодных процессов зависят от материала электродов

- В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их φ^0 , не превышающих +1,5 В. (S, I, Cl, Br).
- Сложные анионы (CO_3 , NO_3 , SO_4 , PO_4 , и др.) и F^- не окисляются, вместо них окисляются молекулы H_2O .
- В щелочных растворах окисляются OH^- ионы:



Анодные процессы при электролизе

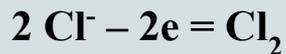
**АНОД (+),
- e (окисление)**

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

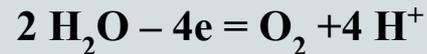


С инертным электродом
(C, Pt, графит)

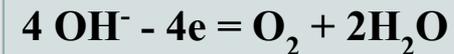
*В растворе есть
галогенсодержащие ионы
(Cl⁻, Br⁻, I⁻, кроме F⁻)*



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



Растворы щелочей



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, с

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

Если время выражено в часах, то

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

● Второй закон Фарадея:

При прохождении через различные электролиты одинаковых количеств электричества массы выделившихся или перешедших в электролит веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.

$$m = M(\text{эх}) \cdot q,$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г;

$M(\text{эх})$ – молярная масса электрохимических эквивалентов вещества;

q – количество электричества, Кл

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

- **Выход по току** – это отношение массы практически выделившегося 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)

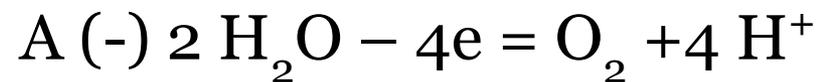
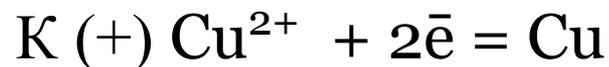
$I = 10 \text{ A}$

$t = 5 \text{ часов}$

Найти:

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

Решение:

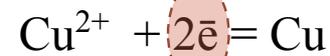


$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

Составляем пропорцию:

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

(По 2 закону Фарадея)



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

(По 1 закону Фарадея)

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

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

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

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

