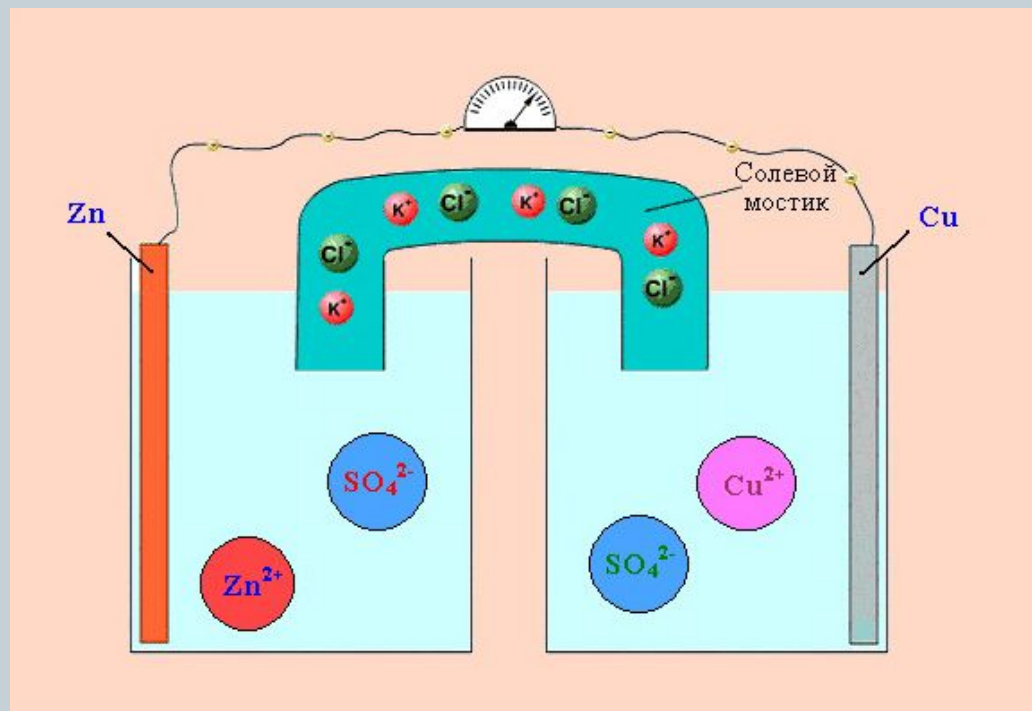


# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



# **I. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.**

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ**

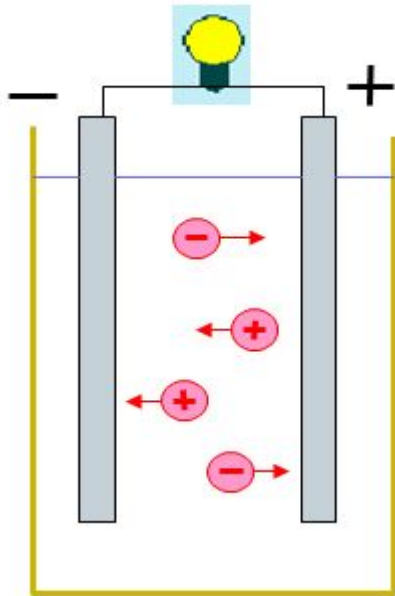


# 1. Основные положения теории электролитической диссоциации (теория Аррениуса)

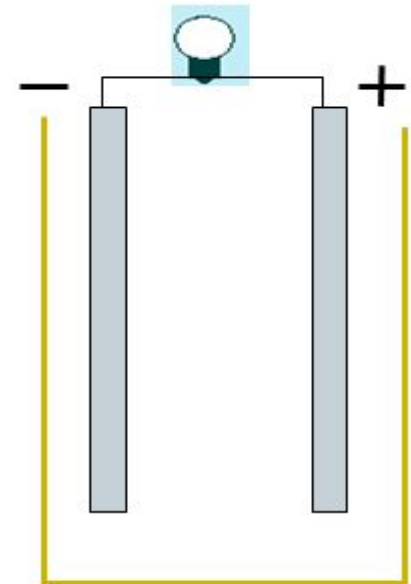
## I положение:

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

Электролиты



Неэлектролиты



# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

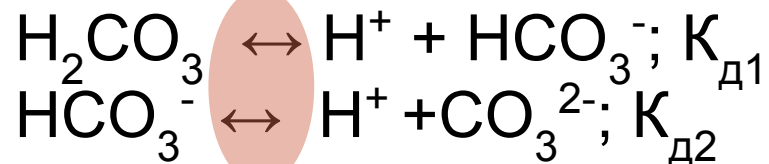
## *Сильные*

(все соли, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH)



## *Слабые*

(HF, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO, H<sub>2</sub>S, Cu(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O, органические кислоты и основания)



## II положение:

диссоциация количественно оценивается величиной степени диссоциации ( $\alpha$ ).

**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 ( $\kappa$ )

это электрическая проводимость раствора, помещенного между 2 электродами площадью  $1 \text{ см}^2$  на расстоянии  $1 \text{ см}$ .

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

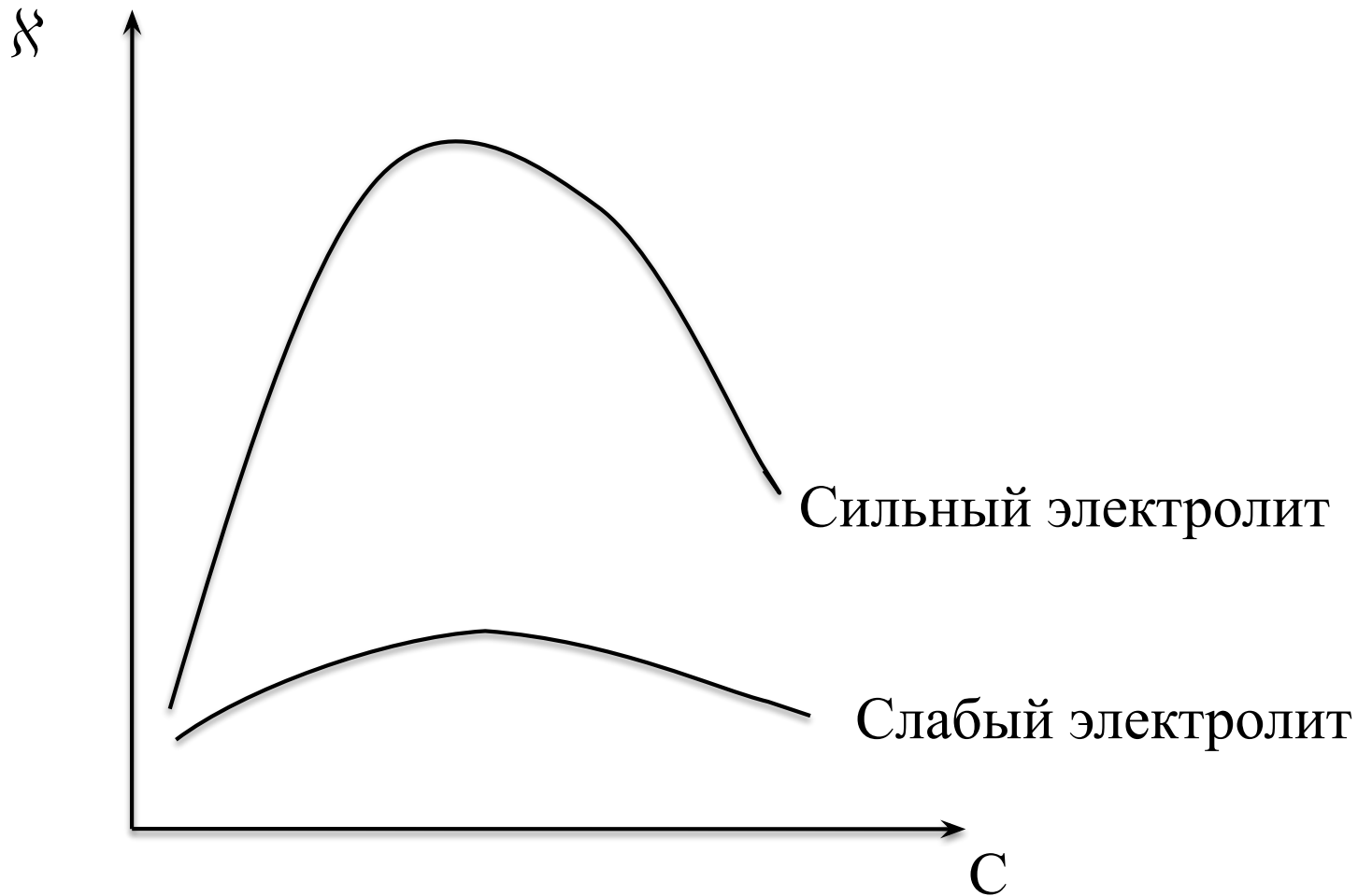
$K$  – константа кондуктометра,  $\text{см}^{-1}$

$L$  – 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  $\nu$  ионов,  $\kappa \uparrow$*
- **концентрации:** *в разбавленных растворах  $\uparrow$ , в концентрированных  $\downarrow$*

# *Зависимость удельной электрической проводимости растворов от концентрации*



## 2.2. Молярная (эквивалентная) электропроводность ( $\lambda$ )

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

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

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

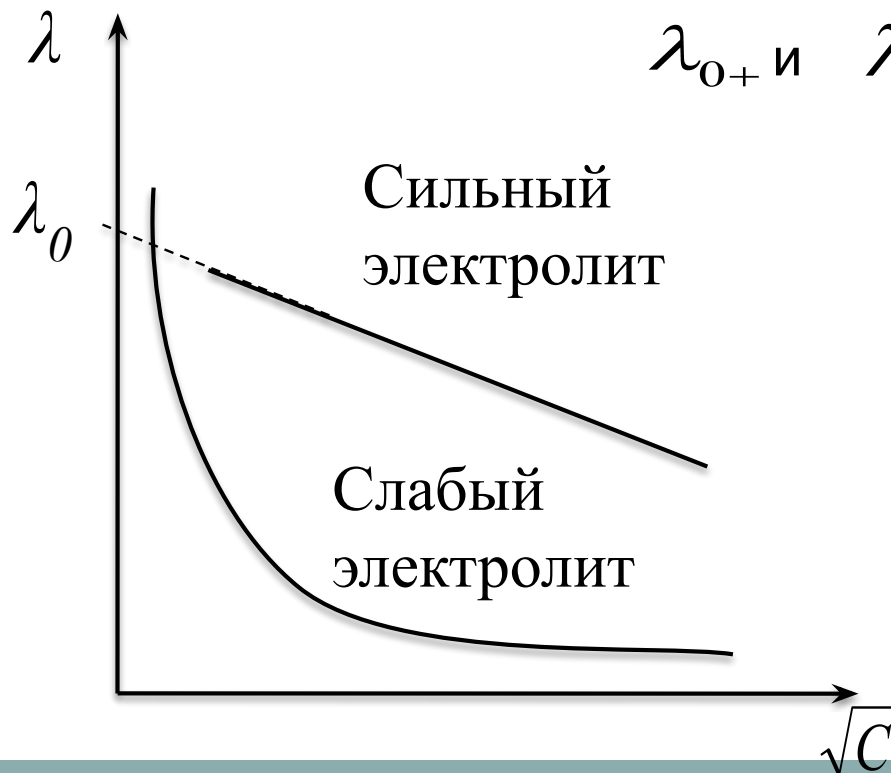
Зависимость  $\lambda$  от концентрации описывается з. Кольрауша:

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

$\lambda_0$  – предельная молярная проводимость электролита или проводимость при бесконечном разбавлении,  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$

$A$  – эмпирический коэффициент.

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



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

1. Для **сильных** электролитов:  $\lambda_0$  можно определить по графику или рассчитать;
2. Для **слабых** электролитов  $\lambda_0$  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**

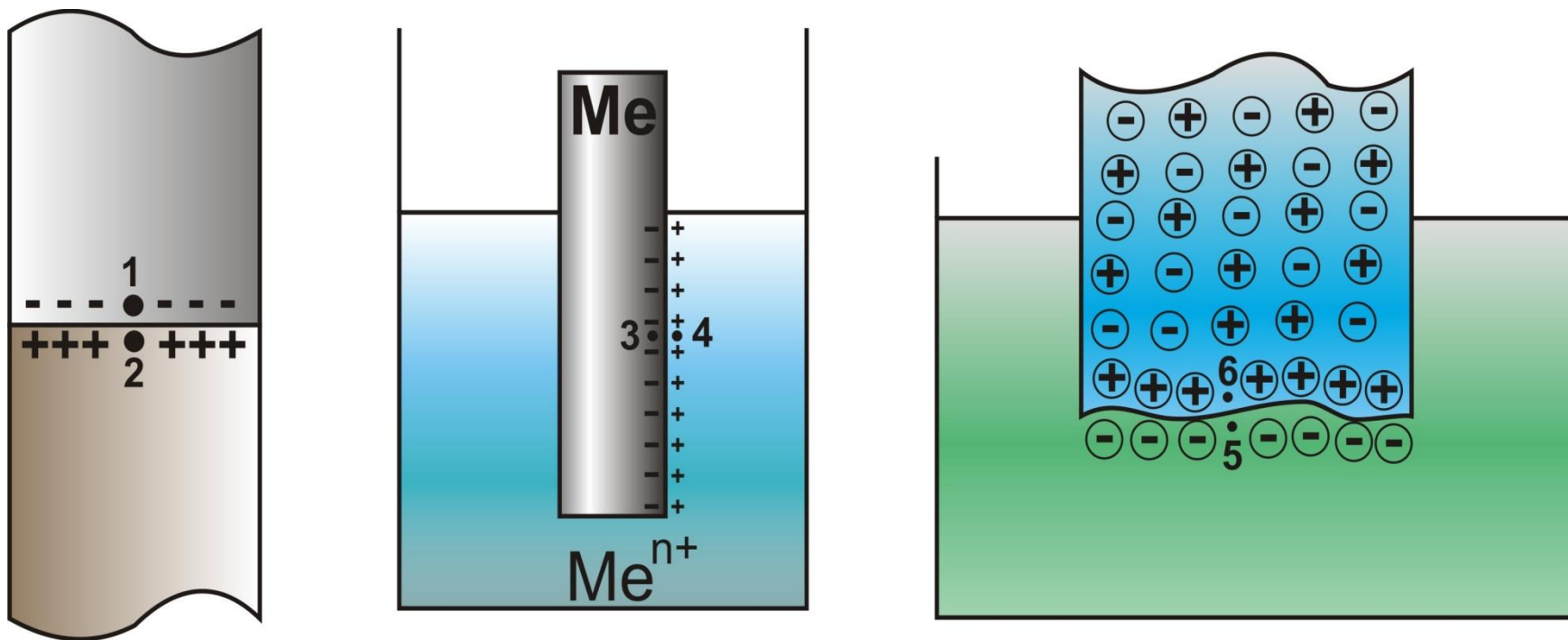
**ЖИДКОСТЬ**



- 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



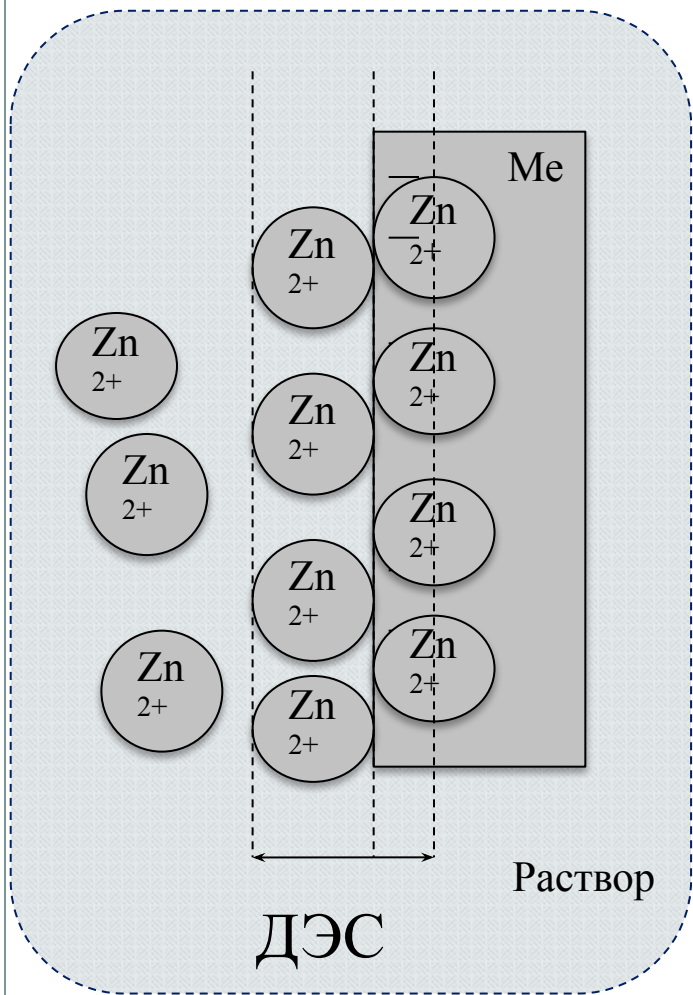
Двойной электрический слой на границах:

а) металл / металл;

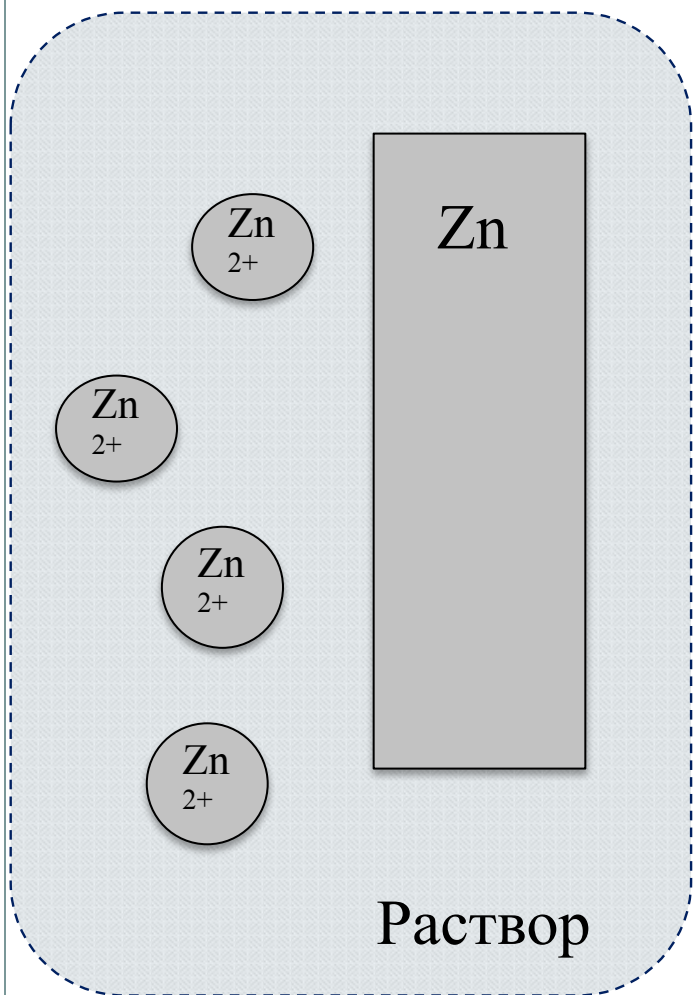
б) металл / раствор;

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

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

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

$\varphi^o (Me^{n+}, Me)$  – 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/дм<sup>3</sup>**

# Уравнение НЕРНСТА

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

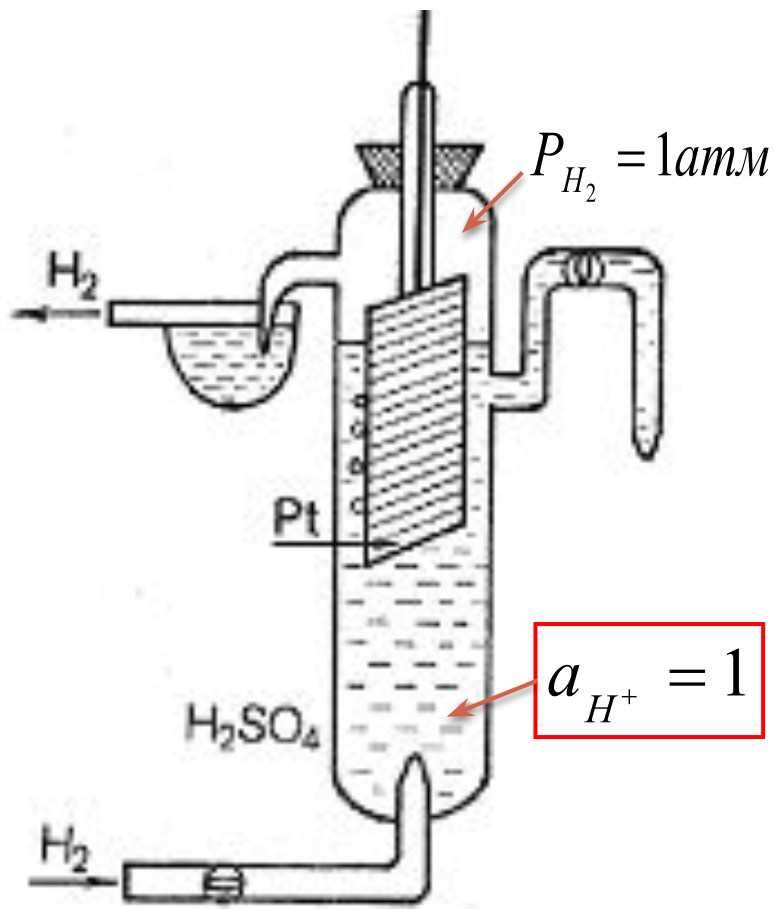
Стандартный электродный потенциал  $\varphi^{\circ}$

- это потенциал электрода при стандартных условиях:

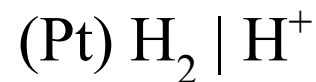
- $T = 298 \text{ K}$ ;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны  $1 \text{ моль/дм}^3$ .

# Измерение электродных потенциалов

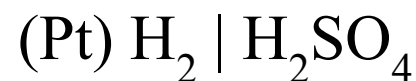
Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.



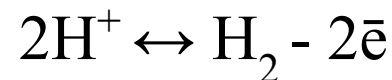
Условная запись электрода:



или



Токообразующая реакция:



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

$$\varphi_{(Pt)H_2|H^+}^0 = 0$$

Уравнение Нернста для водородного электрода:

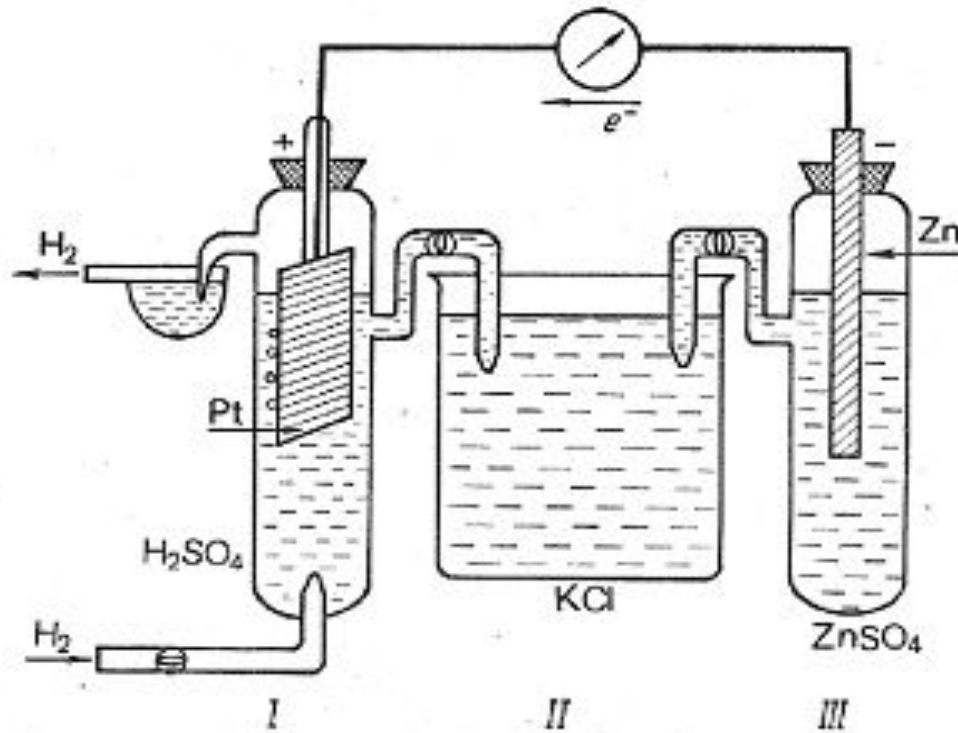
$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = \varphi_{(Pt)H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{H^+}}{P_{H_2}}$$

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

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



По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов



и в результате получают ряд напряжений металлов:

## Электрохимический ряд напряжений металлов

	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H <sub>2</sub> )	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
$-E^\ominus$	-3,02	-2,91	-2,84	-2,84	-2,38	-2,38	-1,05	-1,05	-0,74	-0,74	-0,40	-0,40	-0,23	-0,23	-0,13	-0,13	0,00	0,00	+0,34	+0,34	+0,85	+0,85	+1,50
	-2,93	-2,89	-2,89	-2,71	-2,71	-1,66	-1,66	-0,76	-0,76	-0,44	-0,44	-0,28	-0,28	-0,14	-0,14	0,00	0,00	+0,80	+0,80	+1,20	+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];
```

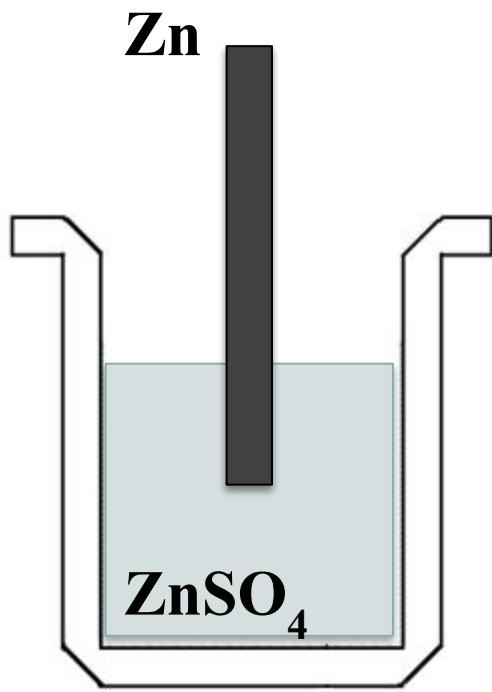
Электроды I рода

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:

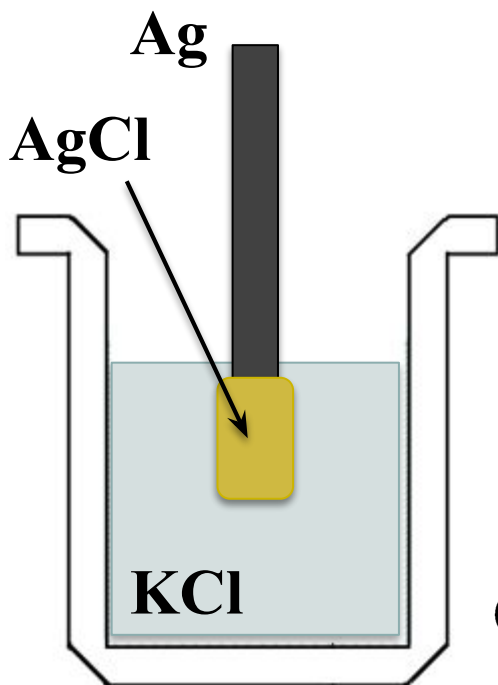


- Уравнение Нернста:

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

## 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:

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

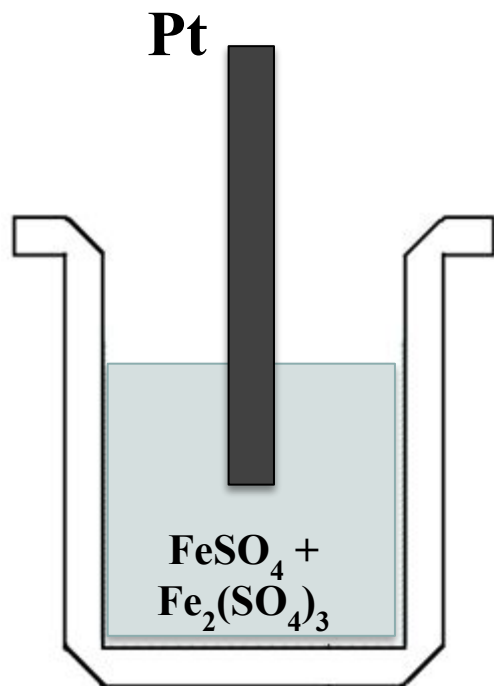
# Хлорсеребряный электрод - электрод сравнения



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

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

# Химические источники тока

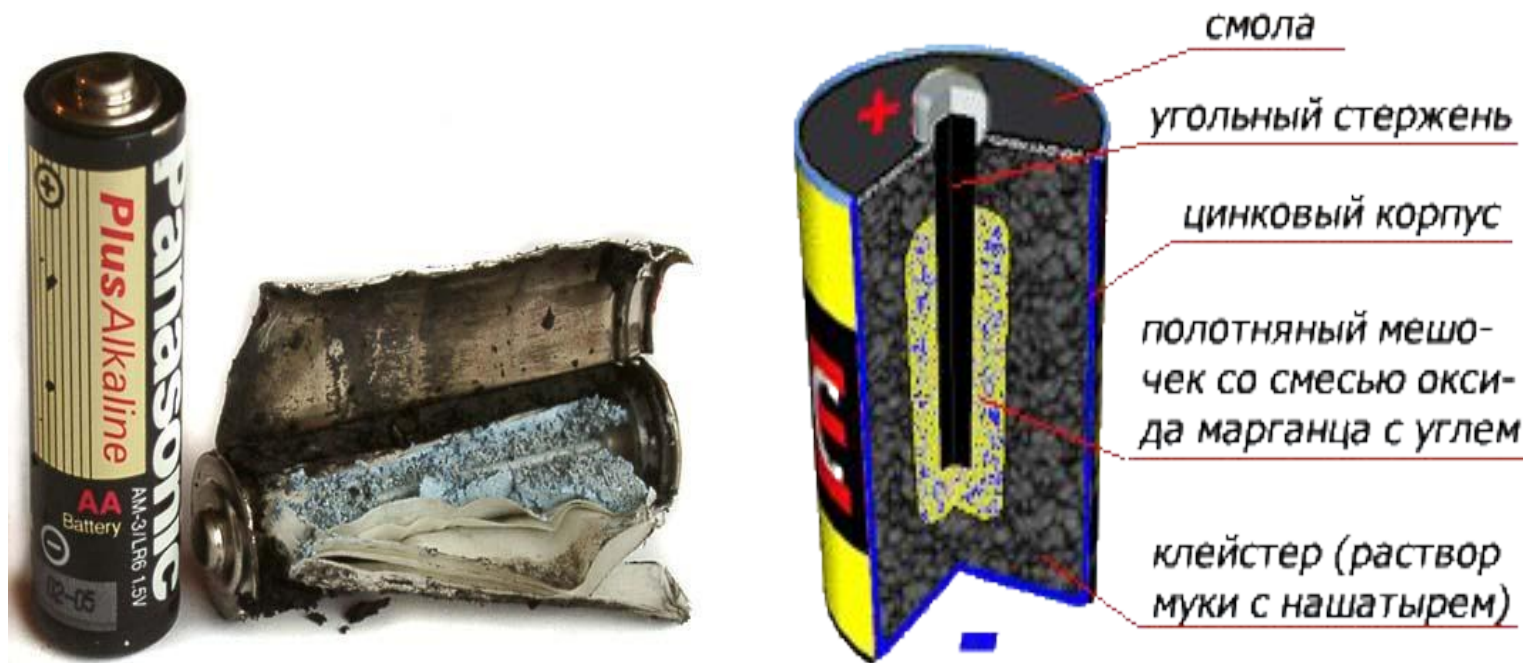




# Классификация источников тока

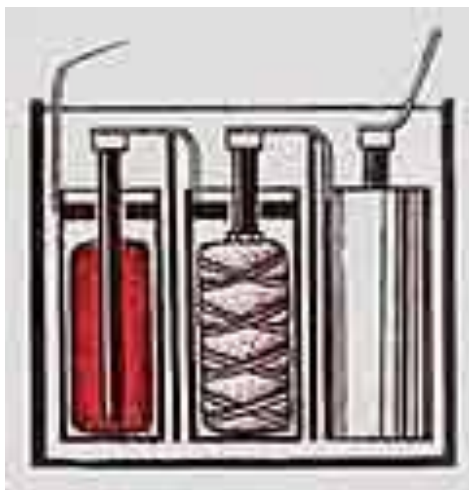
<b>Источник тока</b>	<b>Способ разделения зарядов</b>	<b>Применение</b>
Фотоэлемент	Действие света	Солнечные батареи
Термоэлемент	Нагревание спаев	Измерение температуры
Электромехани- ческий генератор	Совершение механической работы	Производство промышленной электрической энергии
Гальванический элемент	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.

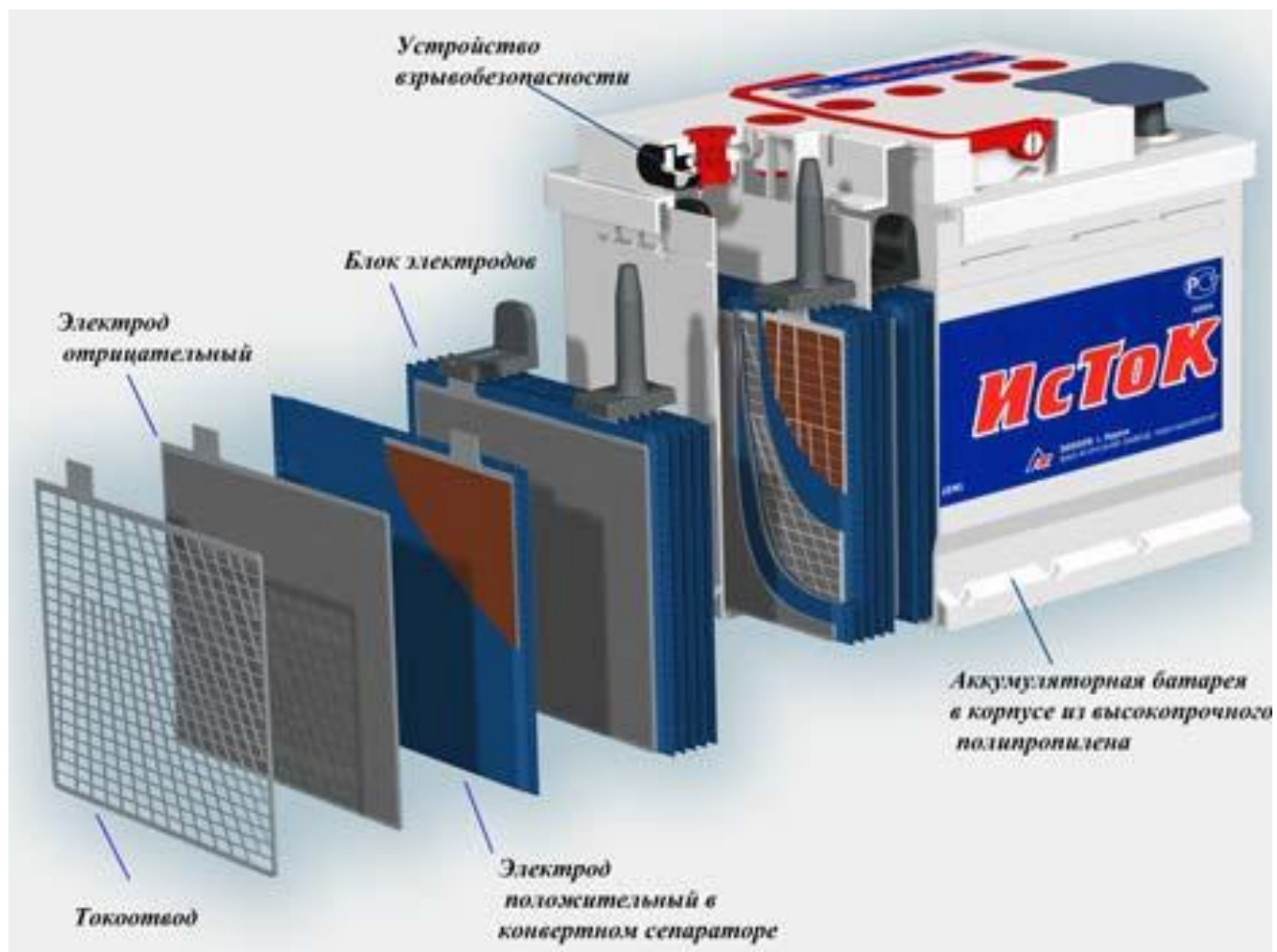


Электрические аккумуляторы используются для накопления энергии и автономного питания различных потребителей.



**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.

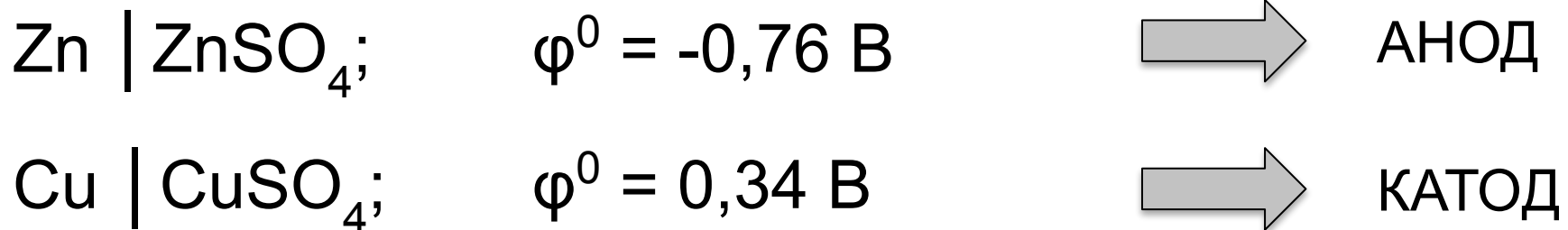
## ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

---

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

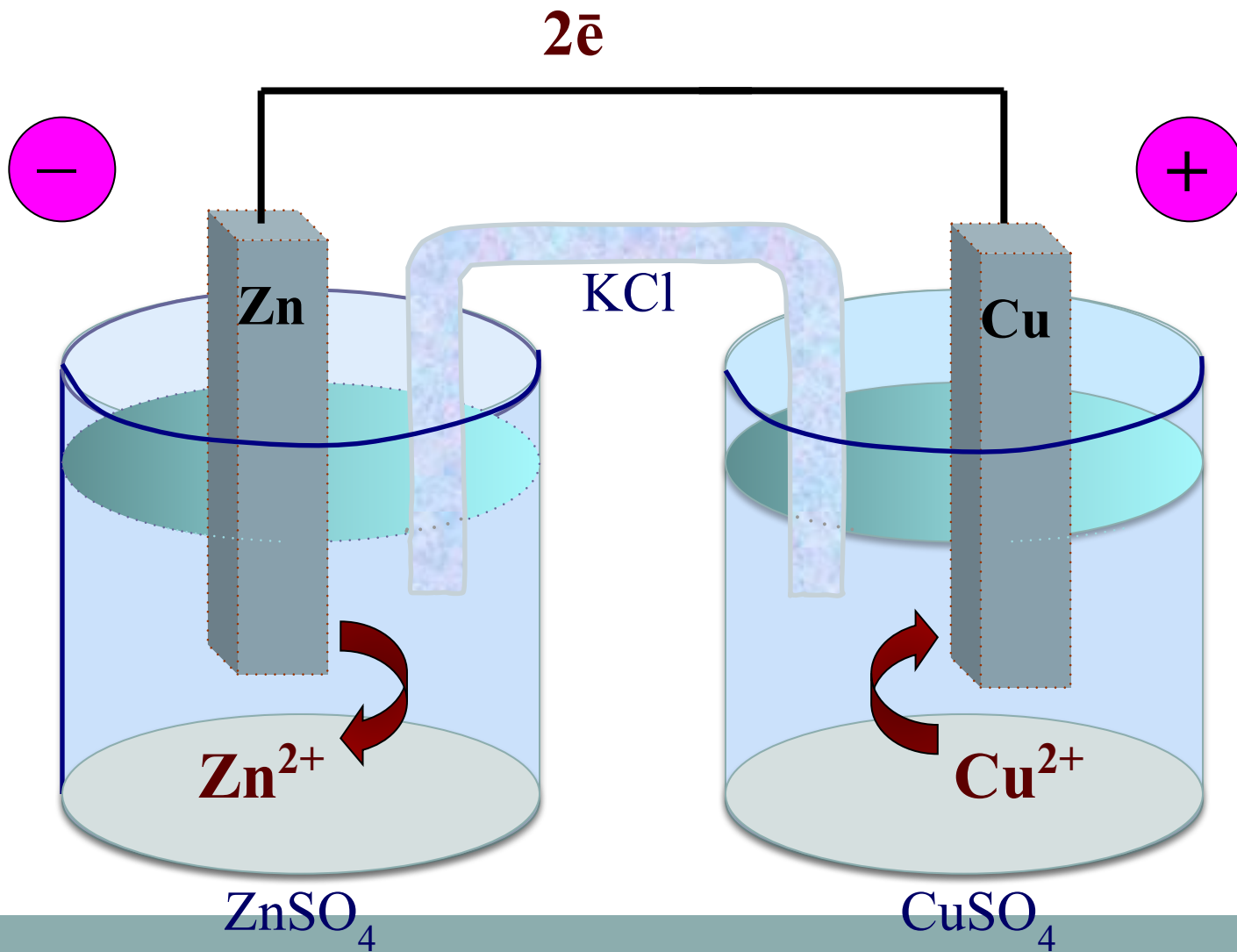
**Справа** пишется электрод с *большим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс *восстановления* (+e).

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

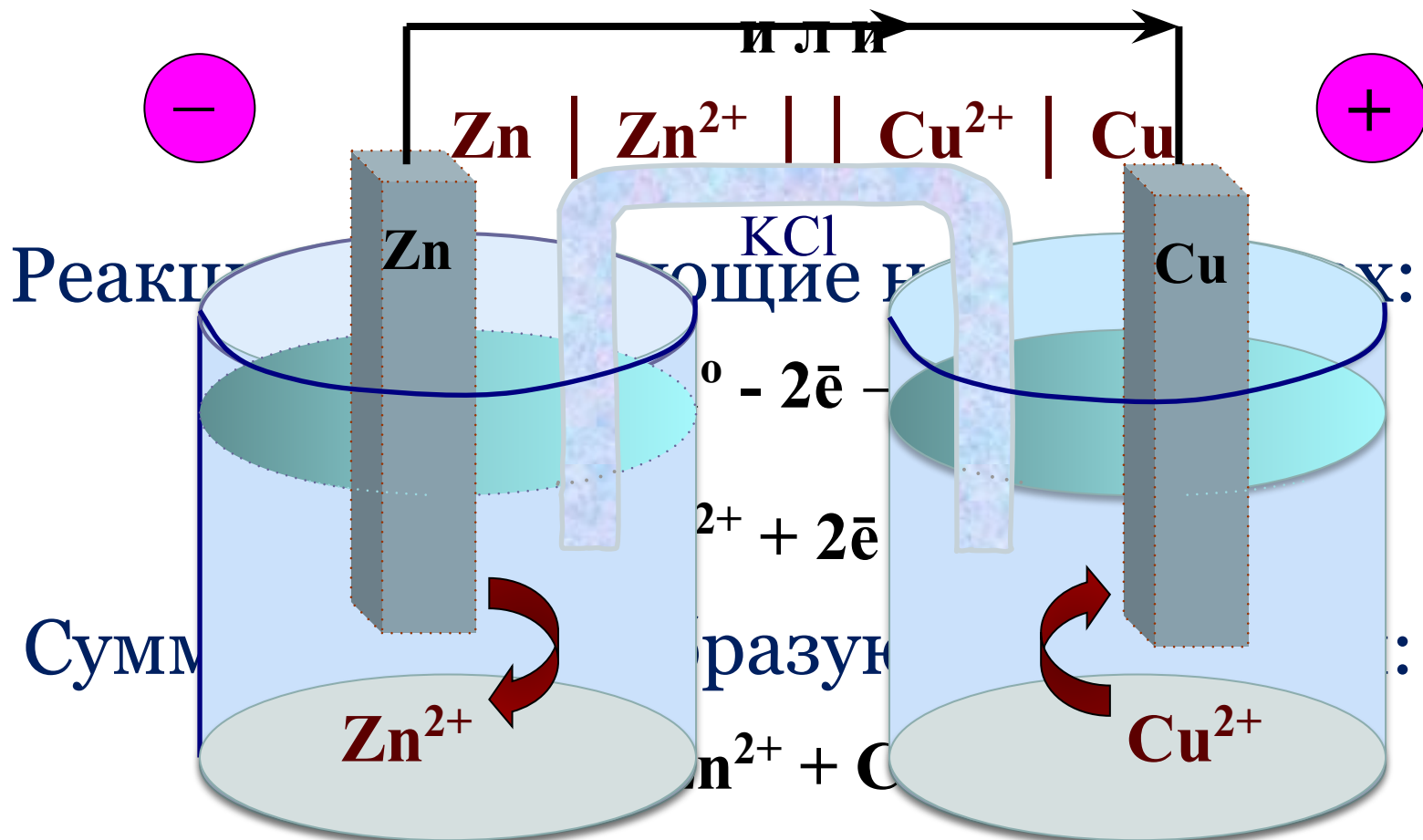


Роль солевого мостика:

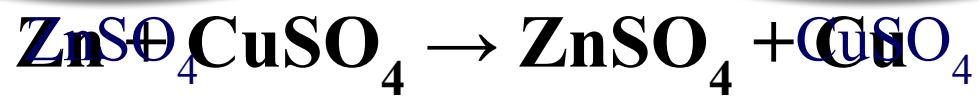
- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.



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



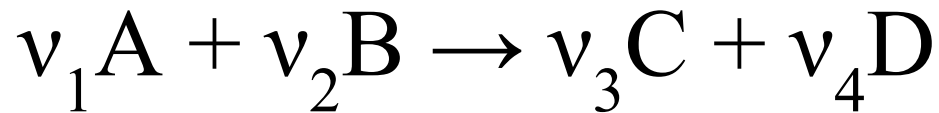
*Вернуться к уравнению Нернста*

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:

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

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

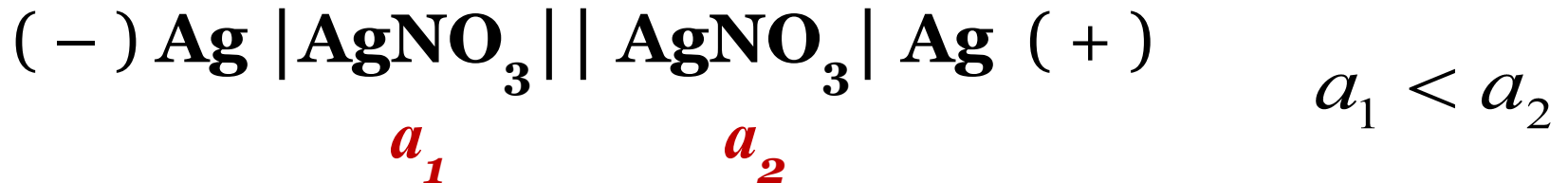
$z$  – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции,

$E^o$  – стандартная ЭДС, *Вольт*

# Концентрационные ГЭ

---

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

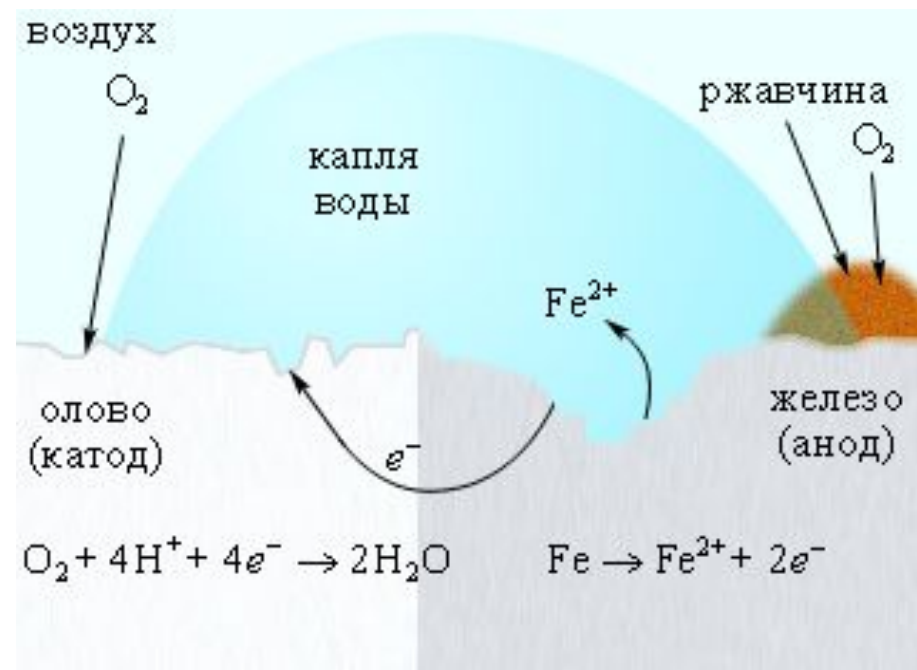


**ЭДС** зависит от разности активностей растворов:

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

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

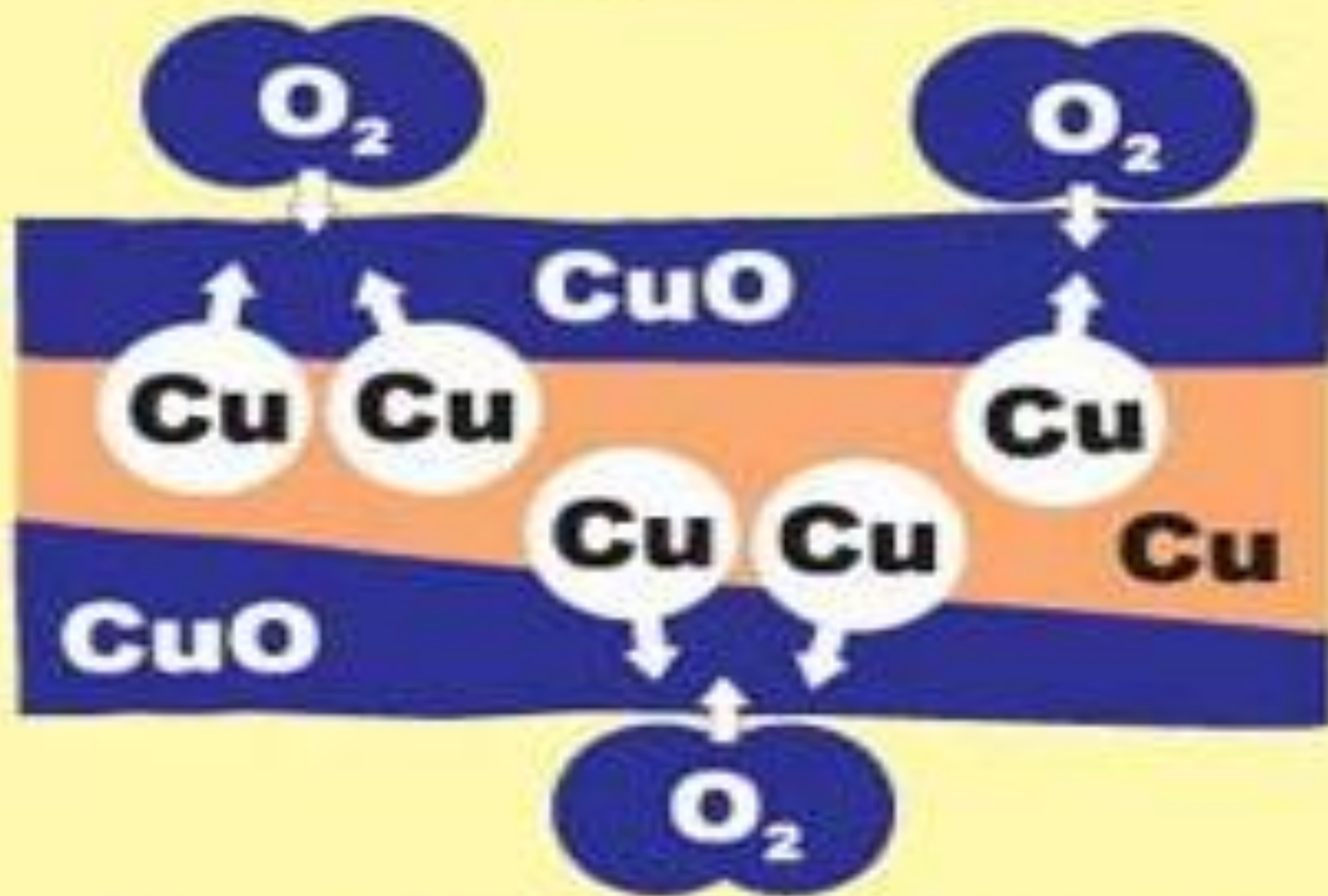


# Химическая коррозия



- 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 (-)**

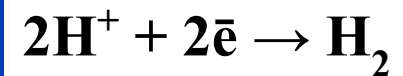
Более активный Me,  
 $\varphi^0$  меньше,  
(-e) окисление

**КАТОД (+)**

Менее активный Me,  
 $\varphi^0$  больше,  
(+e) восстановление



*Кислая  
среда*

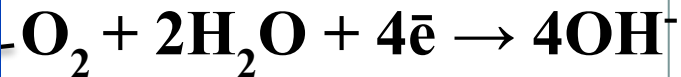


**Водородная**

деполяризация



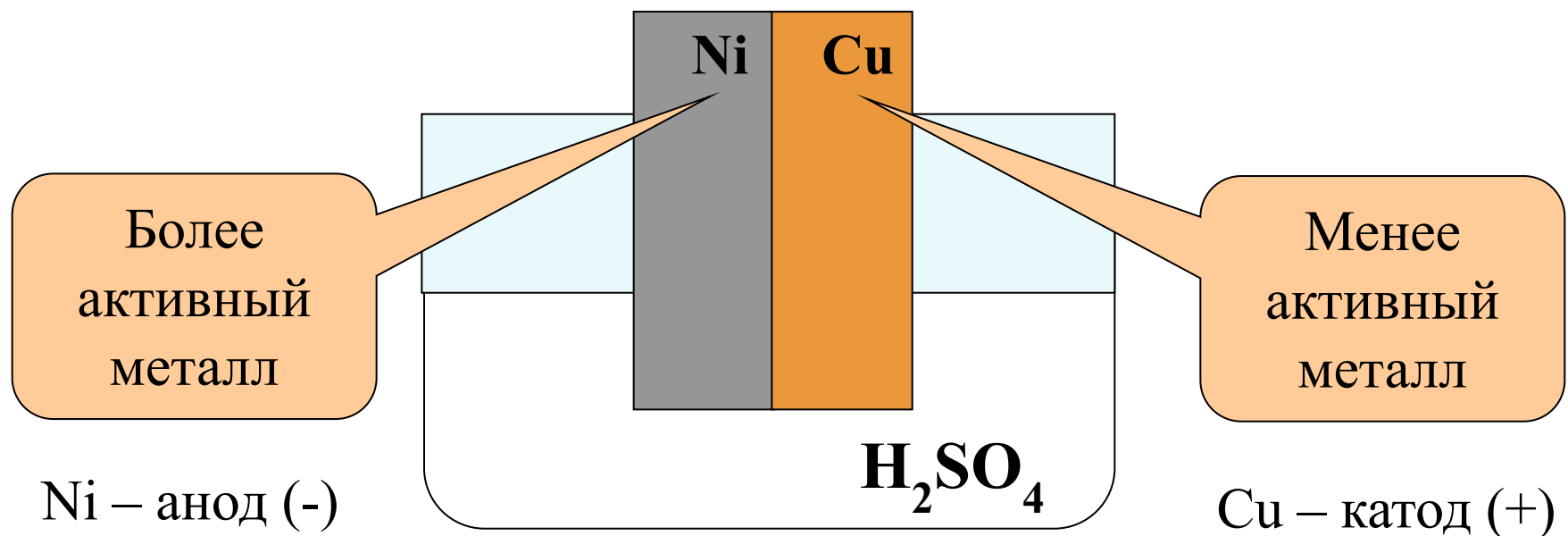
*Нейтральная и  
щелочная  
среда*



**Кислородная**

деполяризация

# Коррозия пары Ni – Cu в кислой среде

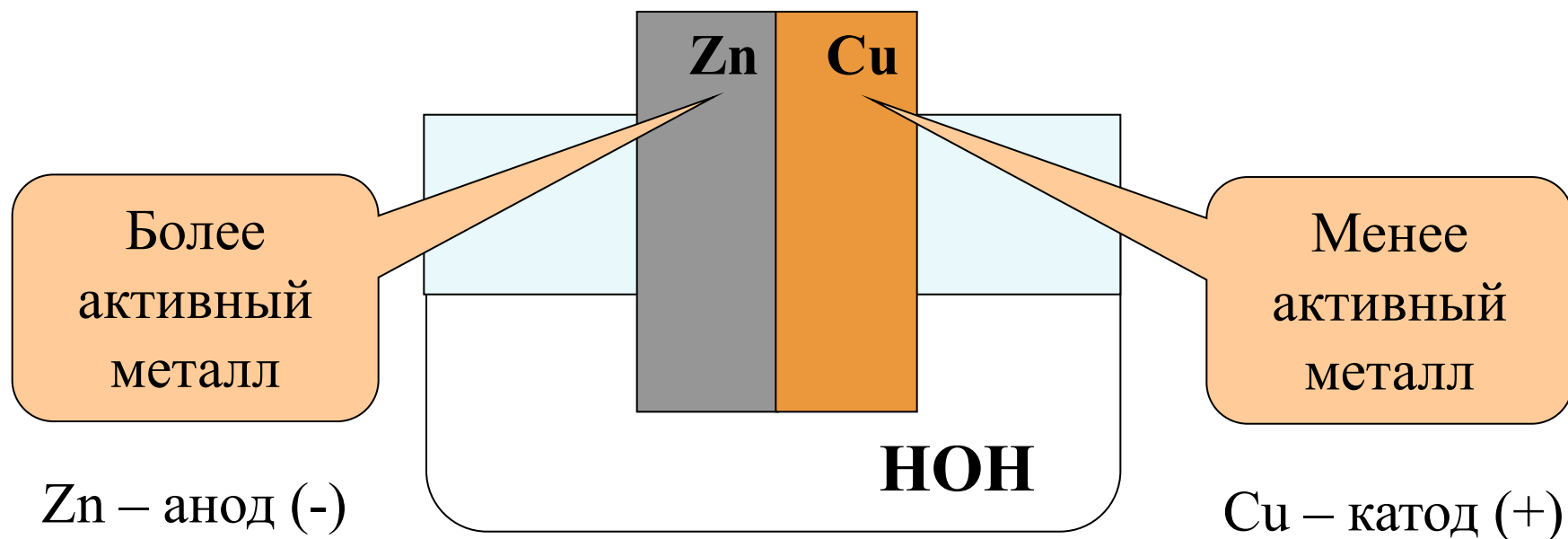


$$\varphi_{Ni|Ni^{2+}}^0 = -0,23V$$

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

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

воздух

$O_2$

капля  
воды

ржавчина

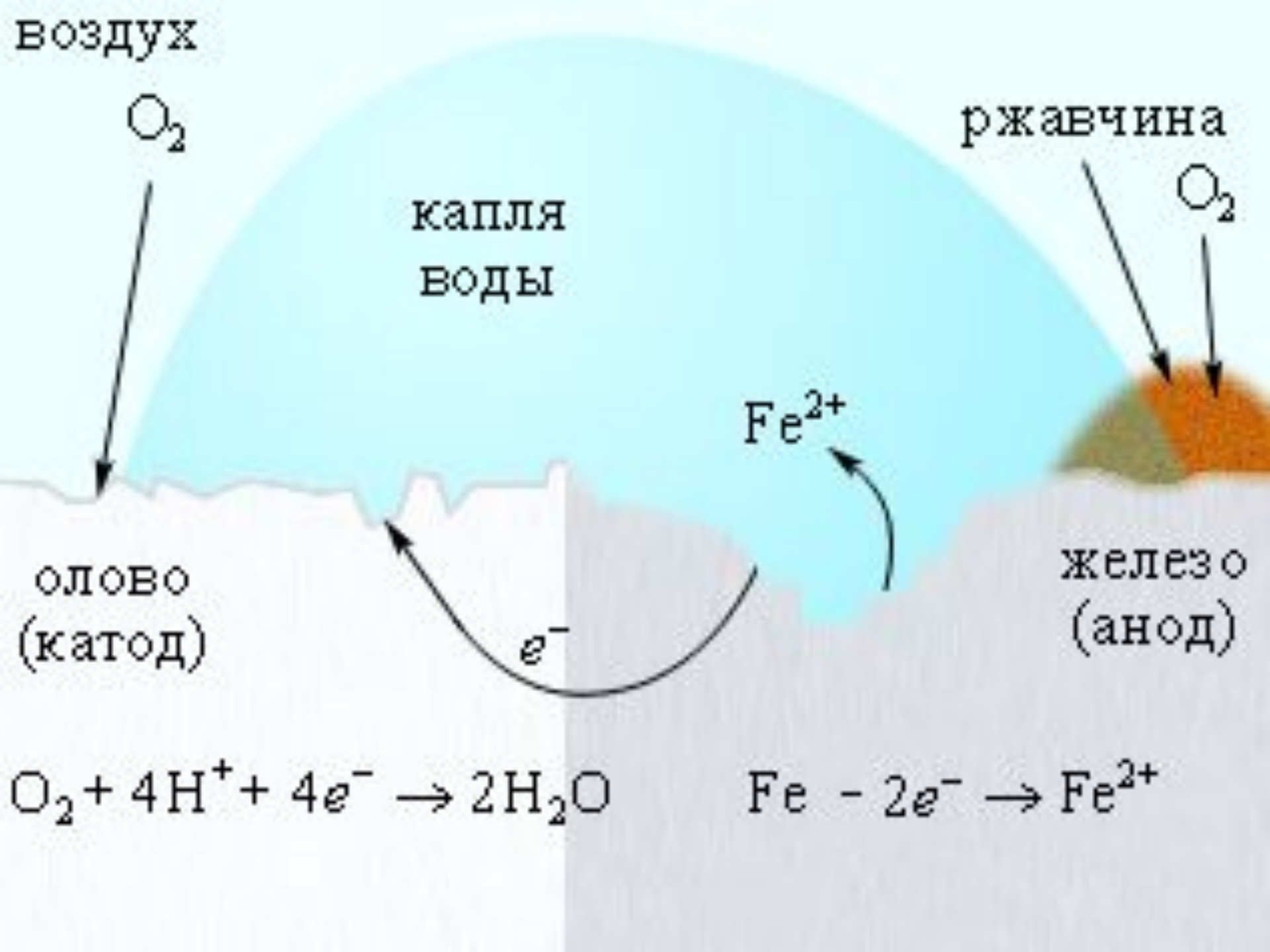
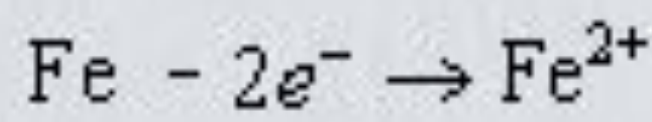
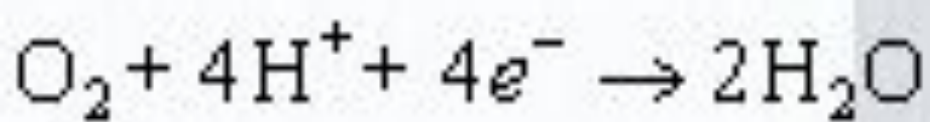
$O_2$

$Fe^{2+}$

олово  
(катод)

$e^-$

железо  
(анод)



# 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

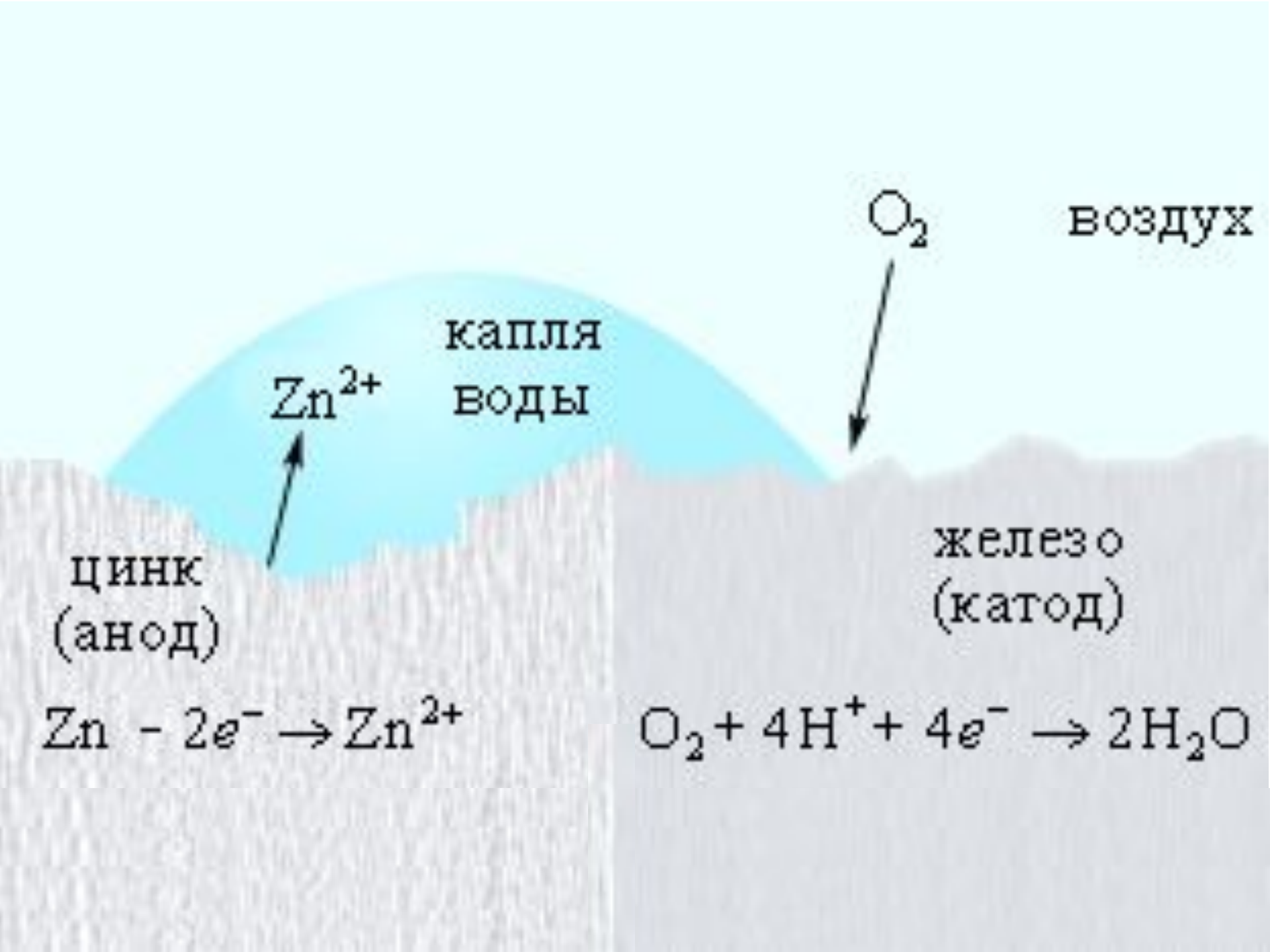
$$\varphi_{Fe|Fe^{2+}}^0 = -0,44V > \varphi_{Zn|Zn^{2+}}^0 = -0,76V$$

**ОКИСЛИТЕЛЬ**

**ВОССТАНОВИТЕЛЬ**

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

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



воздух

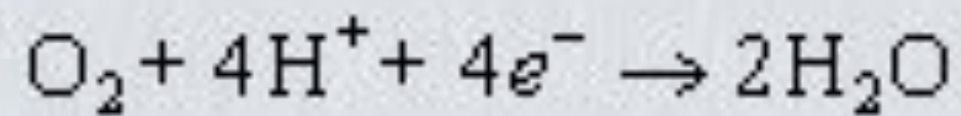
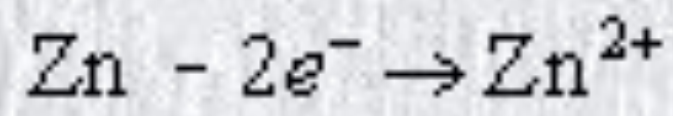
$O_2$

капля  
воды

$Zn^{2+}$

железо  
(катод)

цинк  
(анод)



# 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).

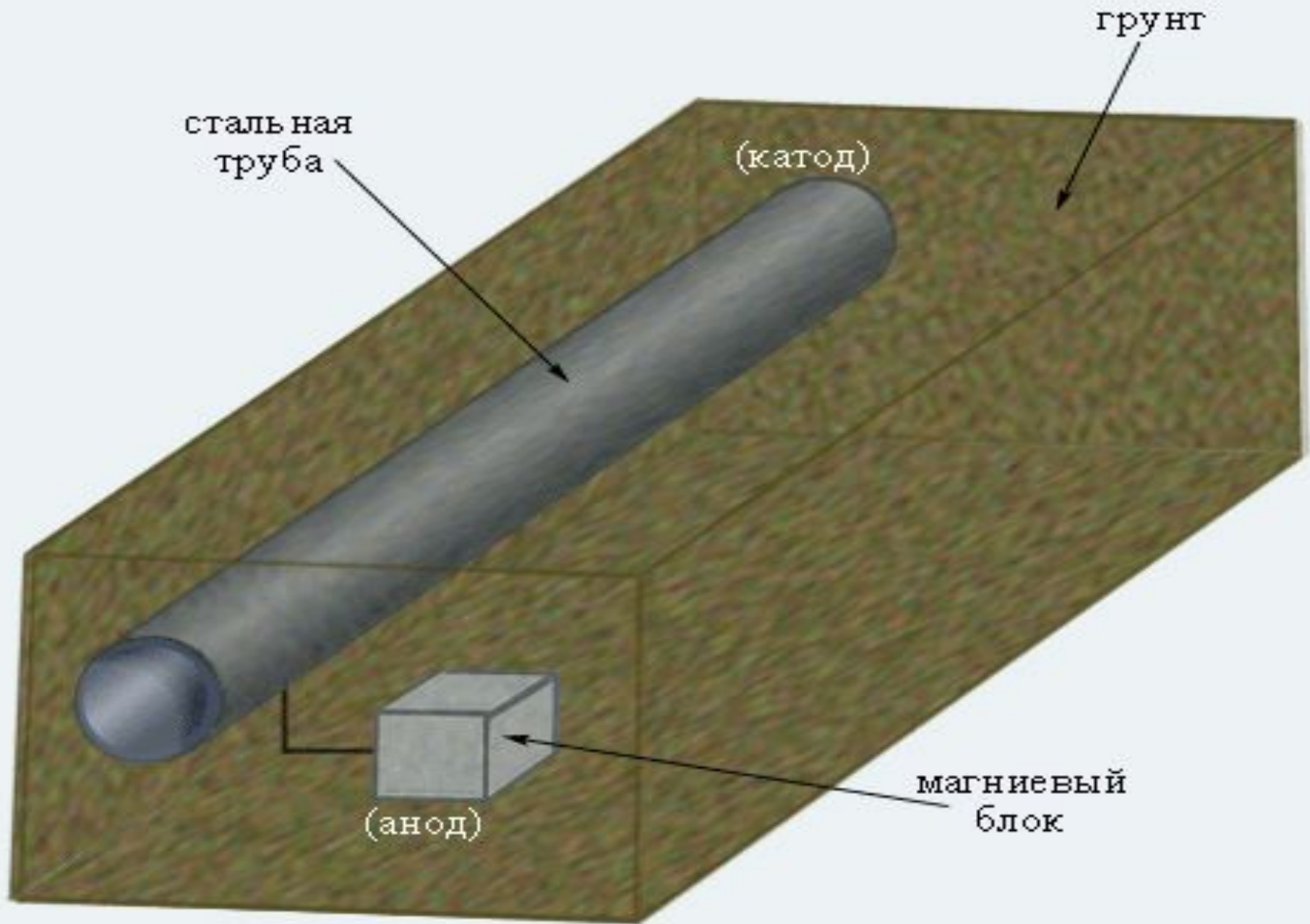
## Электрохимическая коррозия пары железо - магний

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

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.

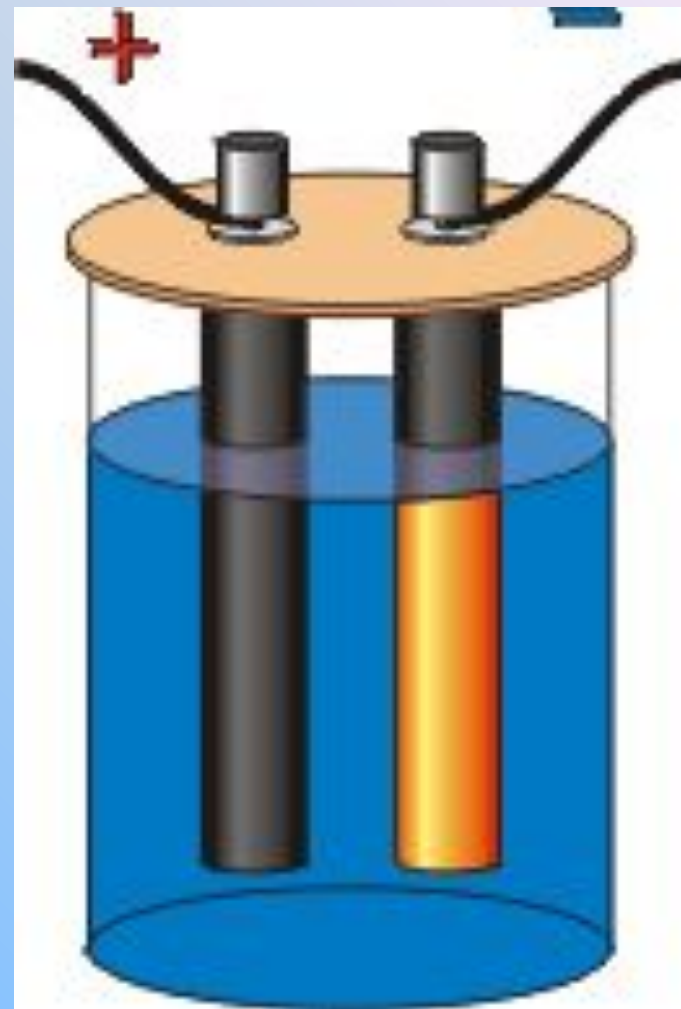


# Это интересно

- 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

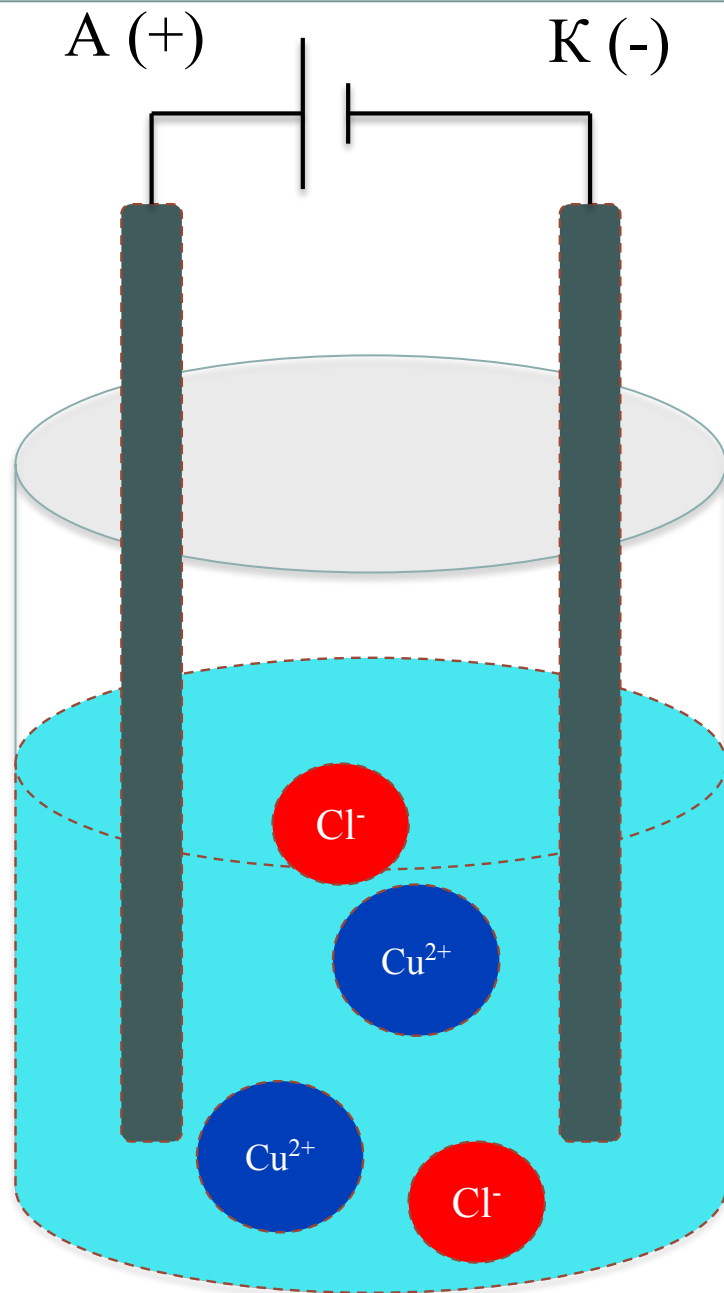


## **Электролиз** –

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  $\text{CuCl}_2$ , который диссоциирует на беспорядочно движущиеся ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

✓ В раствор  $\text{CuCl}_2$  погружили 2 графитовых электрода и к ним присоединили источник тока:

отрицательный полюс – КАТОД;  
положительный полюс – АНОД.

✓ Движение ионов в растворе станет упорядоченным:

$\text{Cu}^{2+}$  движется к **КАТОДУ**,  
ион меди – катион.

$\text{Cl}^-$  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  $\text{Al}^{3+}$  до водорода восстанавливаются одновременно с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .



## Правила для катодных процессов:



3. Катионы металлов от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Al}^{3+}$  включительно в ряду напряжений не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}^+$  (в кислой среде).

# Катодные процессы при электролизе

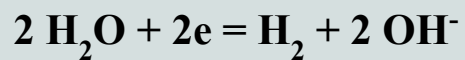
**КАТОД (-),  
+ e (восстановление)**

*Расплавы*



*Растворы*

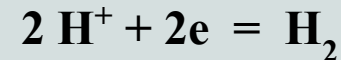
*Солей Me,  
стоящих в ЭХР  
до Al  
(включительно)*



*Солей Me,  
стоящих в ЭХР  
после Al*

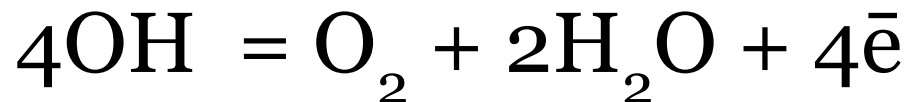


*Растворы сильных  
кислот*



## Правила для анодных процессов зависят от материала электродов

- В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их  $\varphi^0$ , не превышающих +1,5 В. (S, I, Cl, Br).
- Сложные анионы ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , и др.) и  $\text{F}^-$  не окисляются, вместо них окисляются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .
- В щелочных растворах окисляются  $\text{OH}^-$  ионы:



# Анодные процессы при электролизе

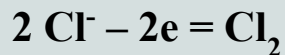
**АНОД (+),  
- e (окисление)**

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

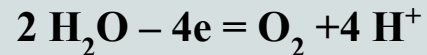


**С инертным электродом**  
(C, Pt, графит)

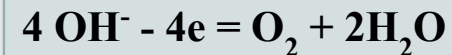
*В растворе есть  
галогенсодержащие ионы  
(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, кроме F<sup>-</sup>)*



*В растворе есть анионы  
кислородсодержащих кислот  
(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и F<sup>-</sup>)*



*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

$\tau$  – 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  $\text{Ag}^+$  необходимо пропустить 26,8 (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль  $\text{Cu}^{2+}$  необходимо пропустить  $2 \cdot 26,8$ ; т.е.  $2e \cdot \text{F}$  (А·час) электричества;
- ✓ для выделения 1 моль  $\text{Br}_2$  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  $\text{CuSO}_4$  постоянного электрического тока силой 10 ампер в течение 5 часов.

Дано:

$\text{CuSO}_4$  (раствор)

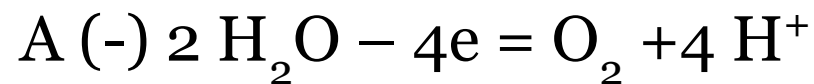
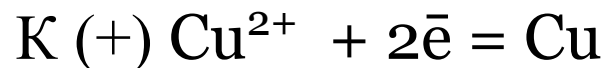
$I = 10 \text{ A}$

$t = 5 \text{ часов}$

Найти:

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

Решение:

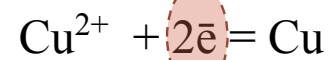


$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

*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

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

## Электрод II рода

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

## Окислительно-восстановительный электрод

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

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

