

Электрохимические системы

Общие понятия электрохимии. Проводники первого и второго рода



Электрохимия – это раздел химии, занимающийся изучением закономерностей взаимных превращений электрической и химической энергии. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах) и процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

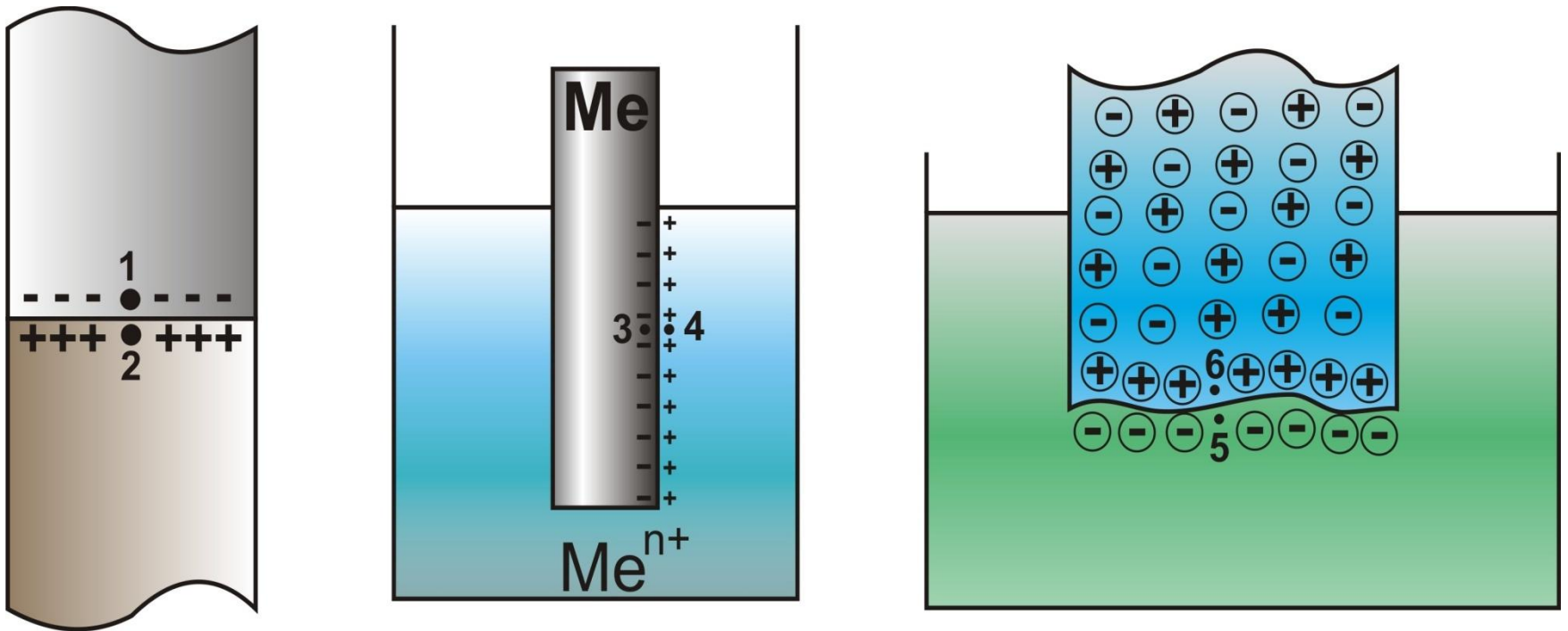
Изоляторы, полупроводники и проводники

- По электрической проводимости, все вещества можно разделить на три группы: **изоляторы, полупроводники и проводники**. Проводники в свою очередь делятся на проводники **первого рода** и проводники **второго рода**.
- **К проводникам первого рода относятся металлы, сплавы, уголь и графит.** Электропроводность проводников первого рода обусловлена наличием в их кристаллической решетке свободных и слабосвязанных электронов, **т. е. это электронная проводимость**. Она не сопровождается переносом вещества и не влечет за собой химического превращения материала, из которого сделан проводник. С увеличением температуры, сопротивление увеличивается, а электропроводность уменьшается, поскольку увеличивается тепловое движение частиц кристаллической решетки, а это мешает упорядоченному движению электронов.
- **К проводникам второго рода относятся расплавы и растворы электролитов.** В данном случае перенос электричества осуществляется ионами электролита, **т. е. это ионная проводимость**.

- ***Гальваническим элементом*** называют электрохимическую систему, в которой за счет протекания химических процессов совершается электрическая работа. Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов.

- ***Полуэлемент*** – это металл, погруженный в раствор своей хорошо растворимой соли, а металл называют ***электродом*** (иногда электродом называют полуэлемент). В гальваническом элементе протекают электронные окислительно-восстановительные процессы.

Возникновение скачка потенциала на границе фаз



Двойной электрический слой на границах:

а) металл / металл;

б) металл / раствор;

в) раствор / раствор.

Первый случай

Ионы металлического цинка, входящие в кристаллическую решетку под действием диполя воды отрываются и переходят в раствор. Подобный процесс называется **поверхностным растворением металла**.

- На границе металл – раствор возникает **двойной электрический слой**.
- Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется **электродным потенциалом, или потенциалом электрода**.

- При некотором значении электродного устанавливается равновесие:



- Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом (E)**.

- Он состоит из двух слагаемых: потенциала, возникающего между цинковой пластиной и неподвижным слоем ионов около пластины (φ) и потенциалом, возникающим между неподвижным и подвижным слоем ионов в растворе, который называется **электрокинетическим или дзетта-потенциалом (ξ)**.

- $$E = \varphi + \xi$$

- Поскольку цинковая пластина заряжена отрицательно, то и $E < 0$.

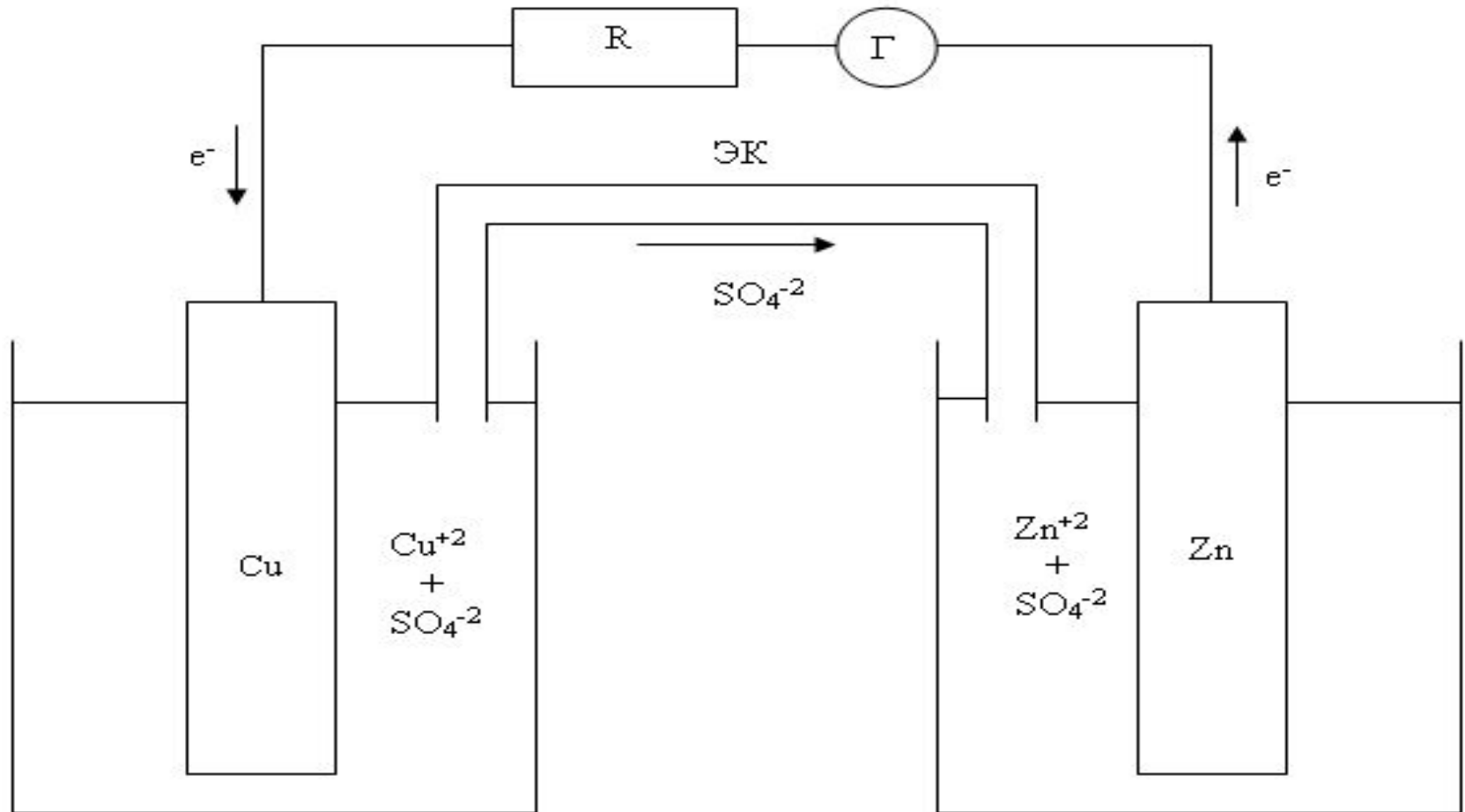
Второй случай.

- Аналогичный процесс будет протекать при погружении цинковой пластины в раствор соли цинка - $ZnSO_4$.
- Однако в этом случае равновесие между металлом и раствором устанавливается гораздо быстрее, так как в растворе уже присутствуют ионы цинка, и они будут сдвигать равновесие в сторону осаждения ионов цинка из раствора на пластину.
- Возникающий при этом электродный потенциал будет иметь отрицательное значение ($E < 0$).

Третий случай.

- При погружении химически неактивного металла например меди, в раствор соли CuSO_4 будет протекать процесс осаждения ионов меди из раствора на медную пластину, заряжая ее положительно, притягивая отрицательно заряженные сульфат ионы (SO_4^{2-}).
- Возникающий при этом электродный потенциал будет иметь положительное значение ($E > 0$).

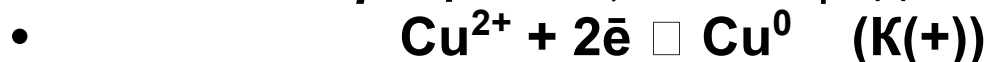
Гальванический элемент Даниэля-Якоби



- Таким образом, при замыкании цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделение меди на медном электроде.

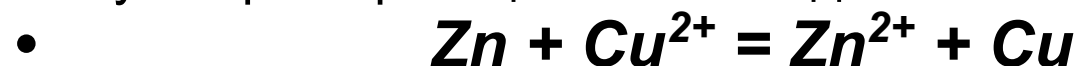


- Процессы окисления в электрохимии получили название **анодных процессов**, а электроды – **анодами**.



- Процессы восстановления в электрохимии получили название **катодных процессов**, а электроды – **катадами**.

- Суммарная реакция имеет вид:



- Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает электрический ток, поэтому суммарная реакция называется токообразующей.

- Гальванический элемент можно записать схематически: граница раздела между проводником первого рода и второго, обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками второго рода – двумя чертами. Слева записывают анод, а справа катод:



Электродвижущая сила гальванического элемента

- Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется ***электродвижущей силой (ЭДС) элемента.***

- При обратимом протекании химической реакции в гальваническом элементе в условиях постоянства температуры и давления получаемая электрическая энергия будет наибольшей и совершаемая системой электрическая работа будет максимальной полезной работой реакции, равной убыли изобарно-изотермического потенциала.
- $W_{\max} = -\Delta G$
- Если отнести эту величину к количеству электричества nF кулонов, то электрическая работа, совершаемая элементом, будет
- $W = nFE_{\text{э}}, \quad \Delta G = -nFE_{\text{э}}$
- где n – число электронов, участвующих в реакции;
- F – число Фарадея ($F = 96487 \approx 96500$ Кл/моль);
- $E_{\text{э}}$ – ЭДС гальванического элемента, В.
- $E_{\text{э}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$

- В условиях обратимости реакции

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^\circ}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

- Обозначив через $E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – потенциал электрода в стандартных условиях, т. е. при активностях всех ионов, участвующих в реакциях, равных единице, получим

$$E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

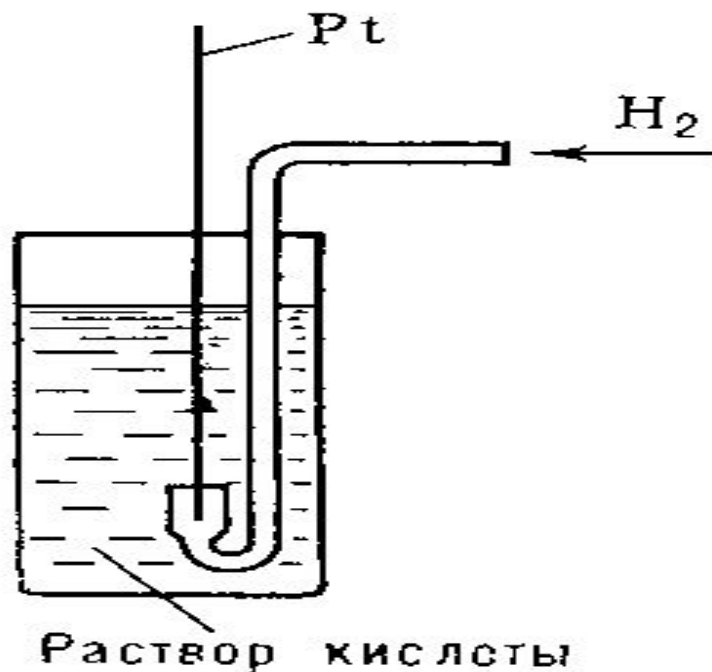
- . Уравнение (9.5) можно представить в виде

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}$$

- Это уравнение называется **уравнением Нернста**.
- Подставляя в уравнение числовое значение $R = 8,314$ Дж/мольК и $F = 96487$ Кл и заменяя натуральный логарифм на десятичный с учетом того что активность твердой фазы чистых индивидуальных веществ равна единице, при $T = 298$ К

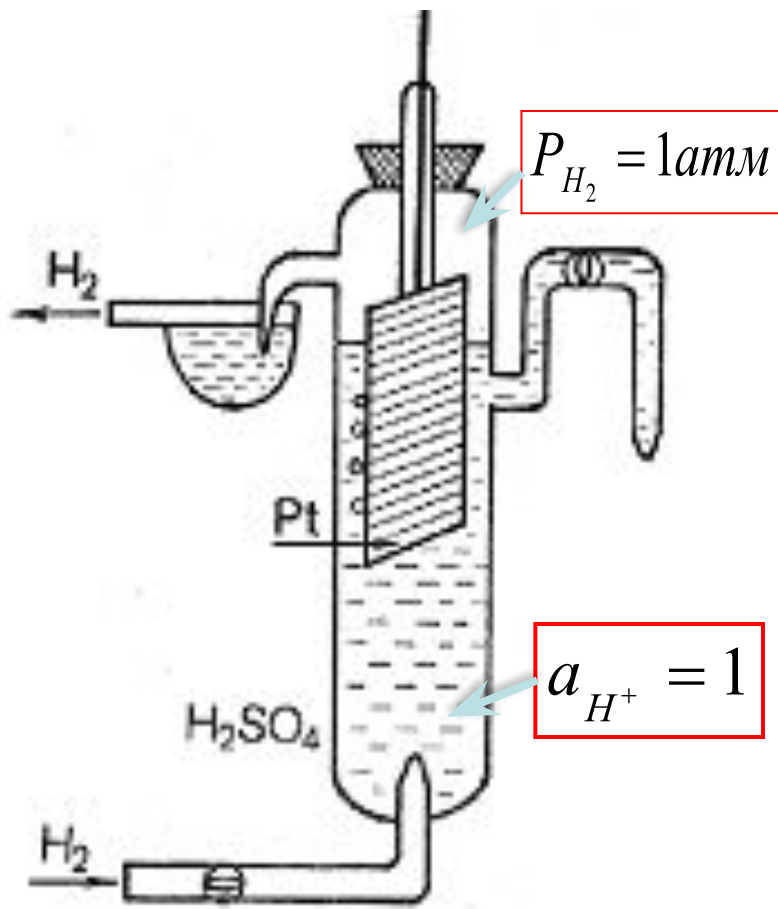
$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg(\alpha C_{\text{Me}^{n+}})$$

- Измерить потенциал отдельного электрода невозможно, поэтому измеряют ЭДС гальванического элемента, состоящего из исследуемого электрода и электрода сравнения.
- В качестве электрода сравнения используют водородный электрод с активностью ионов водорода в растворе равной 1 моль/л. Величину стандартного потенциала такого водородного электрода приняли равной нулю, поэтому ЭДС гальванического элемента будет равна потенциалу исследуемого металла
- ($E_{э} = E_{исслед} - 0 = E_{исслед}$).

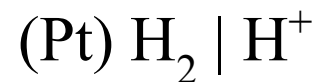


Измерение электродных потенциалов

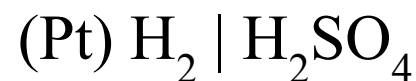
Электродные потенциалы измеряют с помощью **стандартного водородного электрода**.



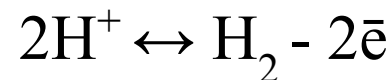
Условная запись электрода:



или



Токообразующая реакция:



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

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

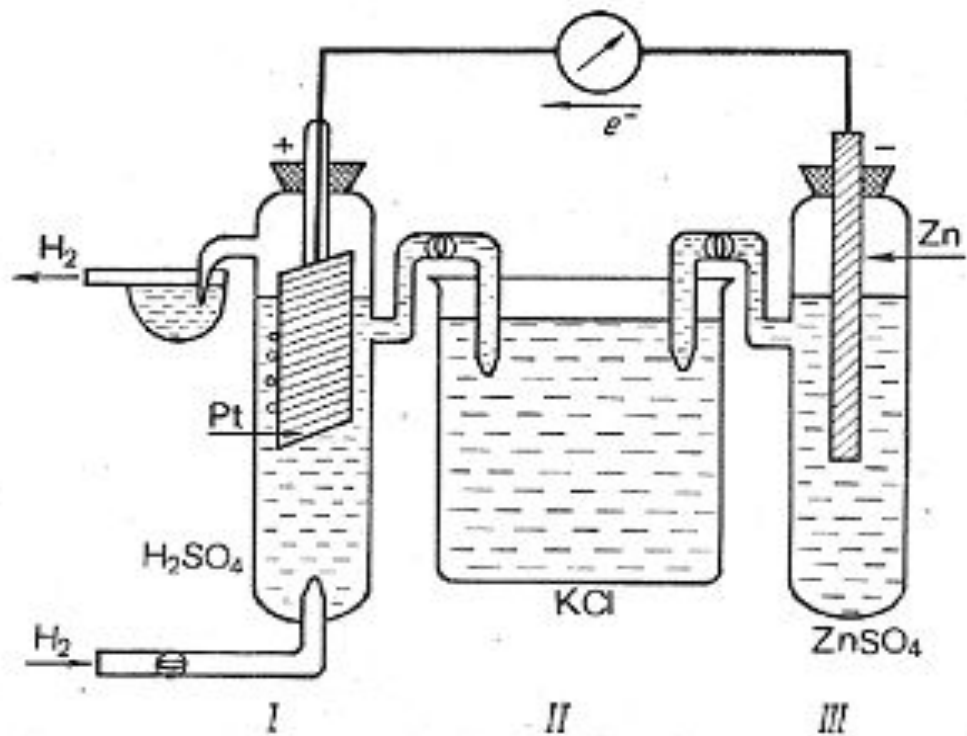
Уравнение Нернста для водородного электрода:

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

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

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

По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов



и в результате получают ряд напряжений металлов:

Электрохимический ряд напряжений металлов

$-e$	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

Малоактивные

Уменьшение химической активности металла

Увеличение потенциала

Усиление окислительных свойств

- Стандартные потенциалы различных металлов, измеренные по отношению к водородному электроду, расположены в порядке возрастания, образуя **ряд напряжений**.
- Все металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, называются **неблагородными, или химически активными**. Металлы, стоящие в ряду напряжения после водорода, называются **благородными, или химически неактивными**.
- Ряд напряжений в отличие от периодической системы характеризует лишь окислительно-восстановительную активность электрохимических систем в водных растворах.

Типы электродов

```
graph TD; A[Типы электродов] --- B[Электроды I рода]; A --- C[Электроды II рода]; A --- D[Газовые, амальгамные, ОВР, мембранные.]
```

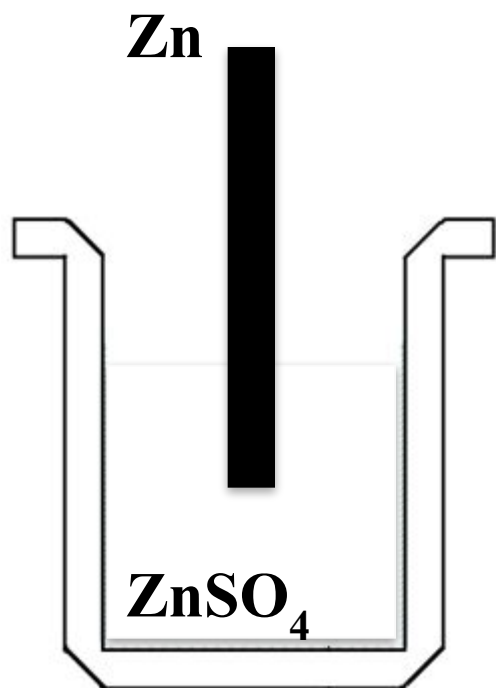
Электроды I рода

Электроды II рода

Газовые,
амальгамные, ОВР,
мембранные.

Электрод I рода

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

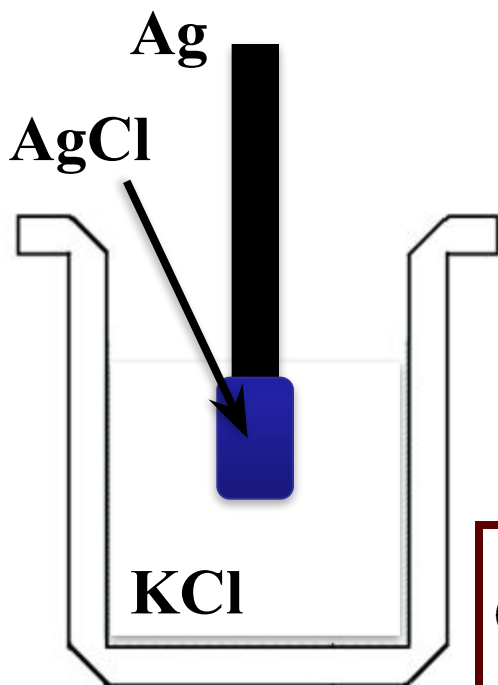


- Условная запись:
 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$
- Электродная реакция:
 $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}^0$
- Уравнение Нернста:

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

Электрод II рода

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



- Условная запись:
 $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-$
- Электродная реакция:
 $\text{AgCl} \downarrow + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$
- Уравнение Нернста:

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

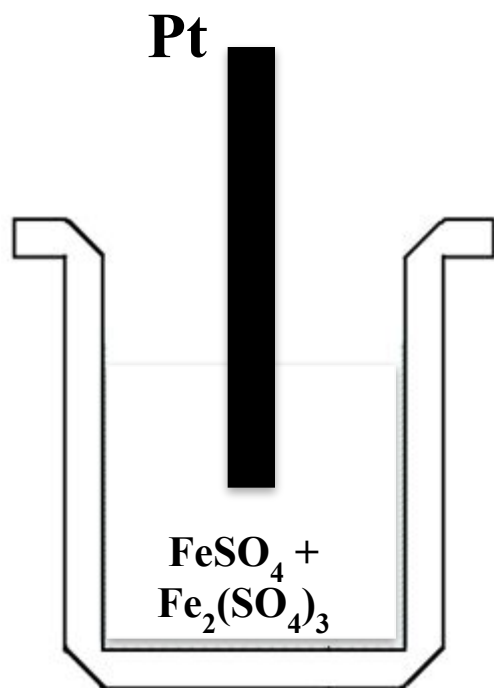
Хлорсеребряный электрод - электрод сравнения



В насыщенном растворе KCl при температуре 25°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:

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

Поляризация и перенапряжение

- При самопроизвольных процессах устанавливается равновесный потенциал электродов. При прохождении электрического тока потенциал электродов изменяется. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:
- $$\Delta E = E_i - E_p,$$
- где ΔE – поляризация;
- E_i – потенциал электрода при прохождении тока;
- E_p – равновесный потенциал.
- Термин «поляризация» употребляют как для обозначения величины изменения потенциала, так и самого явления изменения потенциала при прохождении тока.
- Различают **анодную** (ΔE_a) и **катодную поляризацию** (ΔE_k). Если известны причины изменения потенциала, например, катодное выделение водорода, то изменение потенциала называют **перенапряжением**.
- Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Поскольку электроды могут быть разной площади, то скорость процесса относят к единице площади поверхности, которая называется **плотностью тока** (i):
- $$i = I/S \text{ [A/cm}^2\text{]}$$

Электролиз. Законы Фарадея

- **Электролизом** называют процессы, протекающие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока через электролиты.
- При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные реакции. На катоде (К(-)) происходит процесс восстановления, на аноде (А(+)) – процесс окисления.
- Течение первичных анодных и катодных реакций подчиняется *законам Фарадея*.
- **Первый закон Фарадея**: масса вещества m , выделяемая на электроде электрическим током, пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:
 - $m = kQ, \quad Q = It$
 - где I – сила тока, А;
 - t – время пропускание тока, с.
 - $m = kIt$
 - k – коэффициент пропорциональности, равный количеству вещества, выделяемого при прохождении одного кулона (Кл) электричества (электрохимический эквивалент).

Второй закон Фарадея

- Массы различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, пропорциональных их химическим эквивалентам ($M_{\text{Э}}$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}}$$

- Для выделения 1 эквивалента вещества требуется пропустить через электролит одно и тоже количество электричества, равное приблизительно 96500 Кл (число Фарадея). Следовательно:

$$k = \frac{M_{\text{Э}}}{96500}$$

- Формула, объединяющая оба закона Фарадея.

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{96500} I \tau$$

- Важной характеристикой рентабельности установки для проведения электролиза (электролизера) является выход по току (η , %):

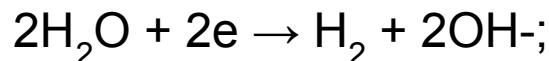
- $$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \times 100,$$

Электролиз расплава

- Хлорида натрия приводит к восстановлению ионов Na^+ до металлического натрия на катоде (отрицательном электроде)
- $\text{Na}^+ + 1e \rightarrow \text{Na} \quad \times 2$
- и окислению хлорид ионов Cl^- до газообразного хлора на аноде (положительном электроде)
- $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$.
- Суммарная реакция:
- $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

Электролиз раствора.

- При наличии нескольких видов ионов или молекул веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. На катоде, прежде всего, протекает реакция с наиболее положительным потенциалом.
- Поэтому при катодном восстановлении возможно три случая:
- Катионы металлов, стоящие в ряду напряжения от Li до Al включительно не восстанавливаются на катоде, вместо них выделяется водород:



- Катионы металлов, находящиеся в ряду напряжения от Al до H (включительно) восстанавливаются одновременно с молекулами воды, что связано с более высокой поляризацией (перенапряжением) при выделении водорода, чем поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов:
- $\text{Me}^{n+} + \text{ne} \rightarrow \text{Me}^\circ$
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- Катионы металлов, стоящие в ряду напряжения после водорода полностью восстанавливаются на катоде:
- $\text{Me}^{n+} + \text{ne} \rightarrow \text{Me}^\circ$.

Анодный процесс

- На аноде в первую очередь реагируют наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательные потенциалы.
- На нерастворимом аноде (уголь, графит, платина, иридий) анионы кислородсодержащих кислот не окисляются, а окисляется вода с образованием кислорода:
 - $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$.
- Анионы бескислородных кислот (Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-} и т.д.) окисляются до простых веществ (Cl_2 , I_2 , Br_2 , S и т. д.) при высокой плотности тока.
- При малой плотности тока выделяется только кислород, а при выравнивании потенциала и протекают обе реакции.
- На растворимом аноде идет процесс растворения самого анода, например,
 $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

- На растворимом аноде идет процесс растворения самого анода, например,
$$\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$$

Применение

- Электролиз применяют в:
- 1) металлургии для получения меди, цинка, кобальта, марганца и других металлов;
- 2) в химической промышленности электролизом получают газообразный хлор, водород, кислород, щелочи, окислители (пероксид водорода, перманганат калия, хлораты и другие);
- 3) получение гальванопокрытий: никелирование, меднение, цинкование, хромирование;
- 4) электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов для придания изделиям определенной формы.

Коррозия металлов

- **Коррозия** – это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозионные процессы разделяют на химические и электрохимические.
- **Химическая коррозия** характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды.
- По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) **газовую коррозию** – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах (например, окисления металла кислородом при высоких температурах); б) **коррозию в неэлектролитах** – агрессивных органических жидкостях, например, сернистая нефть.

- ***Электрохимическая коррозия***
характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При этом происходит анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах (водных растворах солей, кислот, щелочей, морской воде); б) в атмосфере любого влажного газа, в почве.

Методы защиты металлов от коррозии

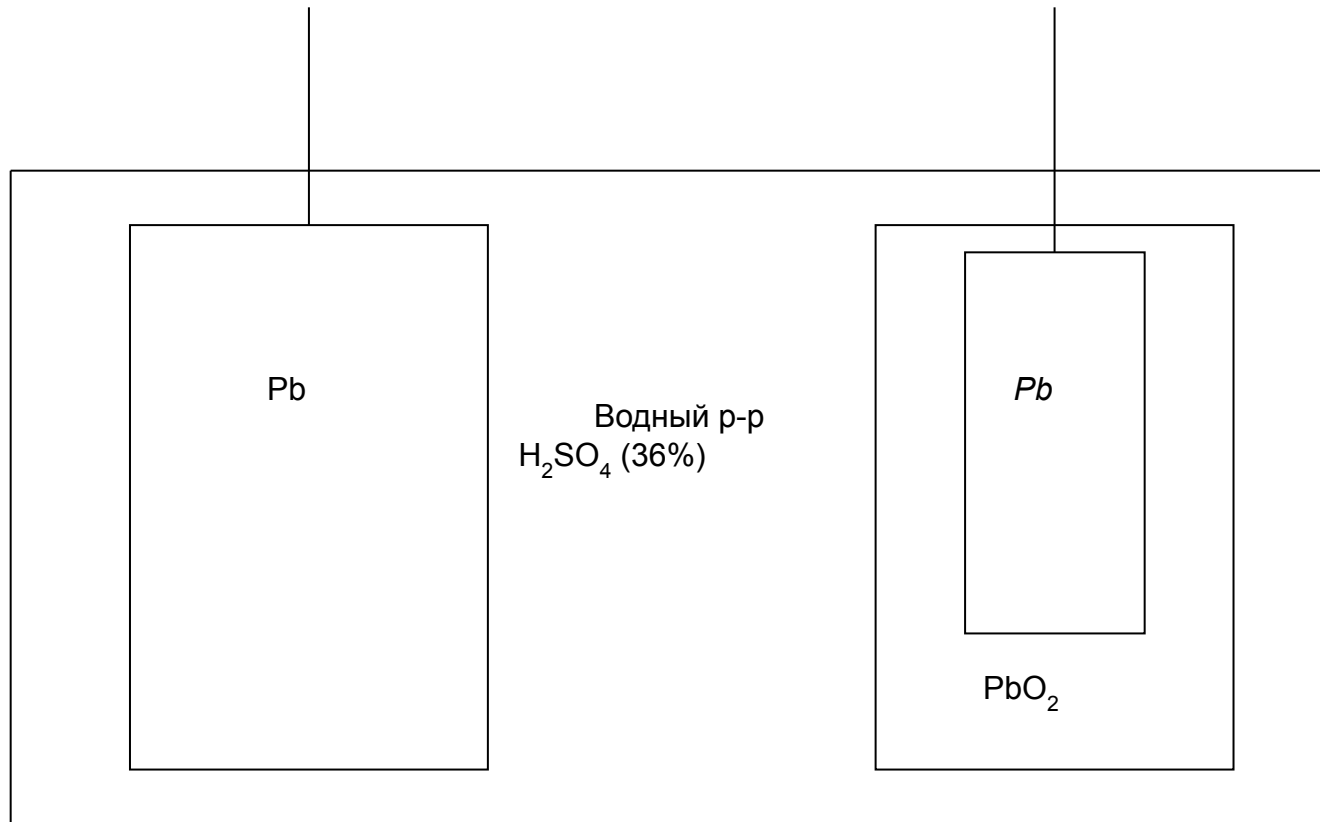
- **легирование металлов** – введение легирующих добавок при плавлении (Mo, W, Cr, Ni и т.д.); **нанесение защитных покрытий**
- а) металлических: цинк, алюминий, никель, латунь и т.д.;
- б) неметаллических: лаки, краски, полимеры;
электрохимическая защита, то есть, присоединением протектора к защищаемой поверхности (протектор растворяется), а так же катодной и анодной поляризацией за счет извне приложенного тока;
- **изменение свойств коррозионной среды**, снижением концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, для удаления растворенного кислорода проводят деаэрацию (кипячение, барботаж инертного газа);
- **рациональное конструирование изделий**. Например, уменьшением числа сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов.

Аккумуляторы

- *Аккумуляторами* называются называются гальванические элементы, предназначенные для многократного использования. При заряде аккумулятора реагенты регенерируют в результате пропускания через систему электрического тока от внешнего источника в направлении, обратном направлению тока при разряде.
- Способность к регенерации обеспечивают подбором таких реагентов, которые в окисленной и восстановленной формах трудно растворимы в жидкости, находящейся между электродами. Поэтому продукты электрохимических реакций осаждаются на тех же электродах, на которых они образуются. В результате не происходит смешивания этих продуктов и нарушения целостности электродов.

Свинцовый аккумулятор

- Устройство ячейки:



- При работе свинцового аккумулятора (разряде) на электродах идут процессы:
- **анод (-) $\text{Pb} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$**
- **катод (+) $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$**
- ЭДС этой системы при комнатной температуре около 2 В.
- Для зарядки через аккумулятор пропускают постоянный электрический ток (на катод подается положительный потенциал, на анод - отрицательный). При этом на электродах протекают те же полуреакции, но в обратном направлении.

Электрохимические аккумуляторы

Тип	ЭДС, В	Область применения
Свинцово-кислотные (Lead Acid)	2,1	Автомобили, электротягачи, аварийное электроснабжение
Никель-кадмиевые (NiCd)	1,2	Троллейбусы
Никель-металл-гидридные (NiMH)	1,2	Электромобили
Литий-ионные (Li-ion)	3,6	Мобильные устройства, электромобили
Литий-полимерные (Li-pol)	3,6	Мобильные устройства,
Никель-цинковые (NiZn)	1,2	Замена стандартного гальванического элемента