

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:

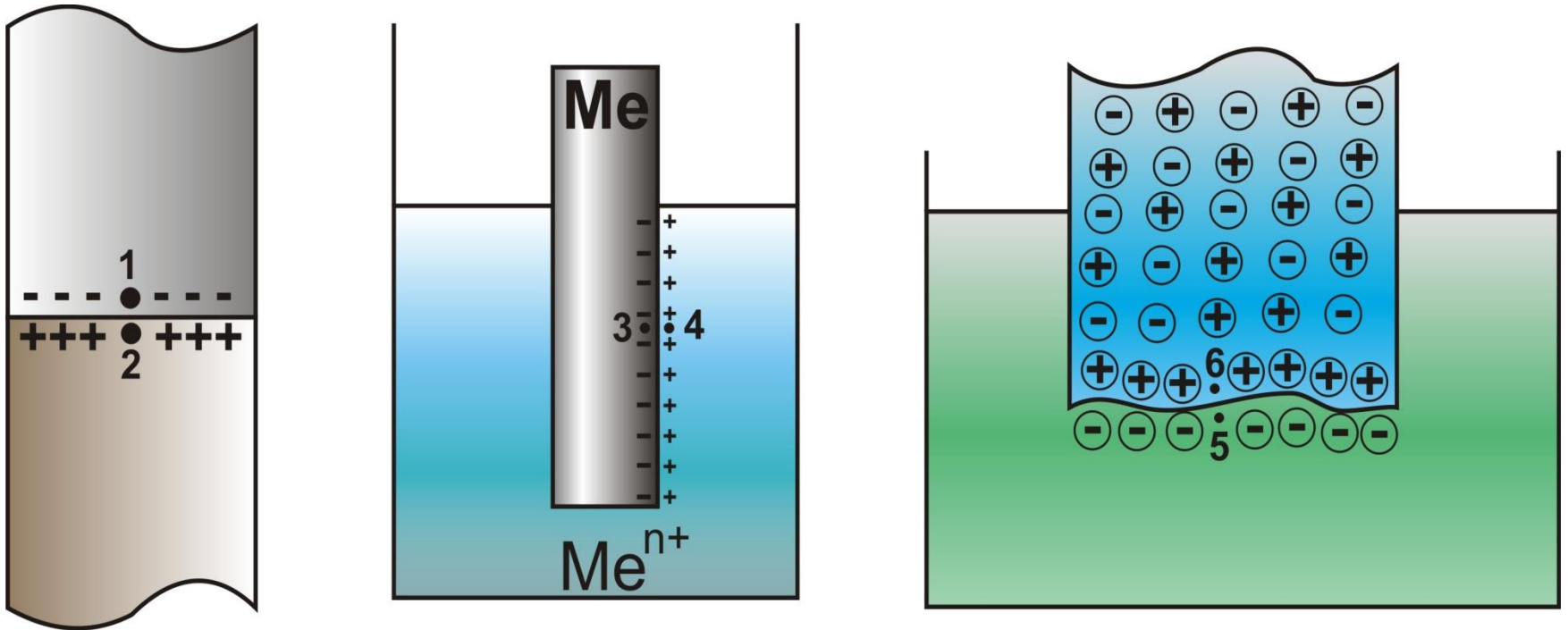
твердое вещество

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



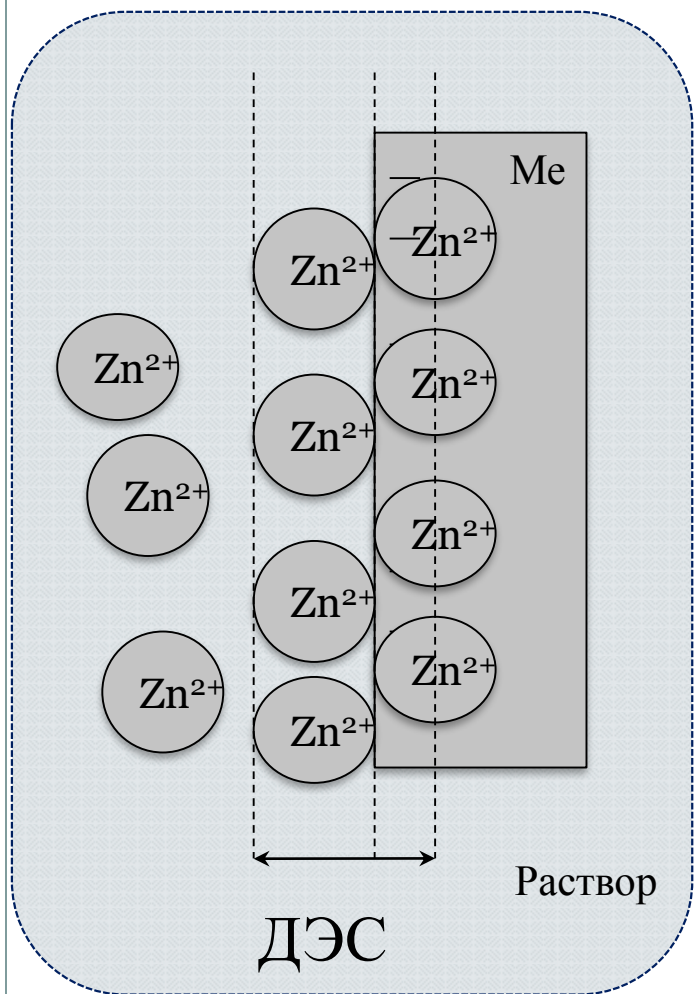
Двойной электрический слой на границах:

а) металл / металл;

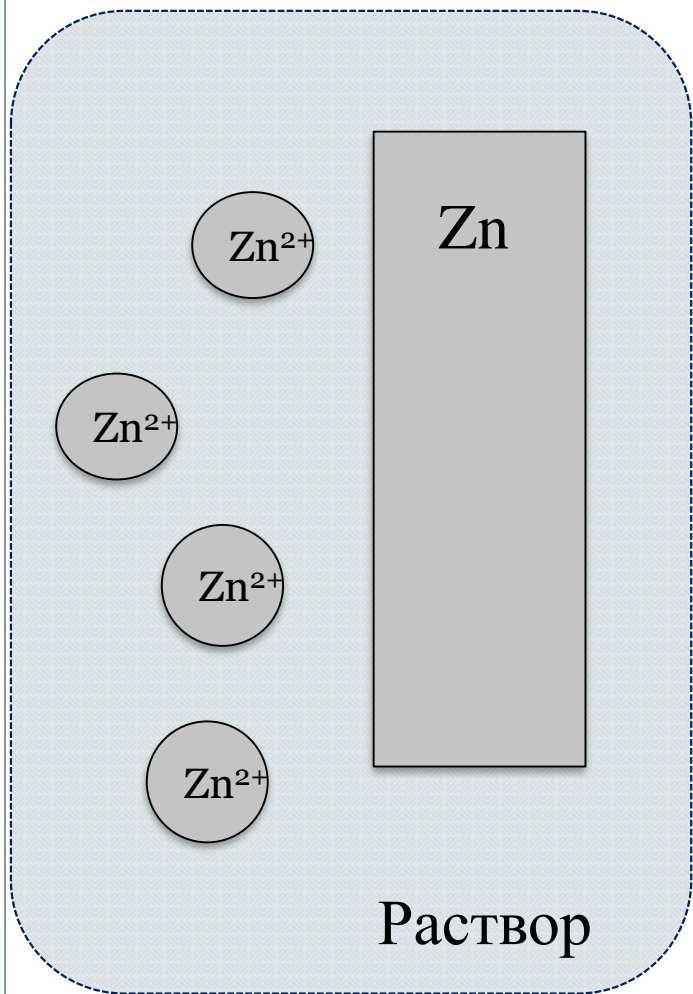
б) металл / раствор;

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**

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

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):

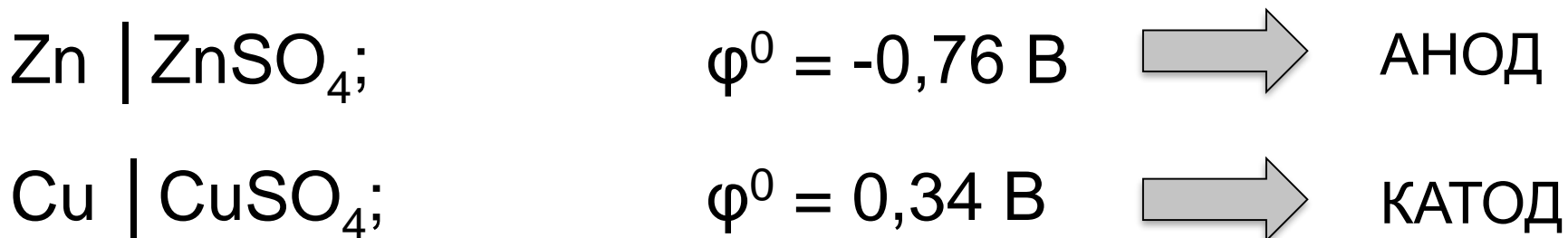
- ✓ *электрохимические* - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ *концентрационные* - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

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

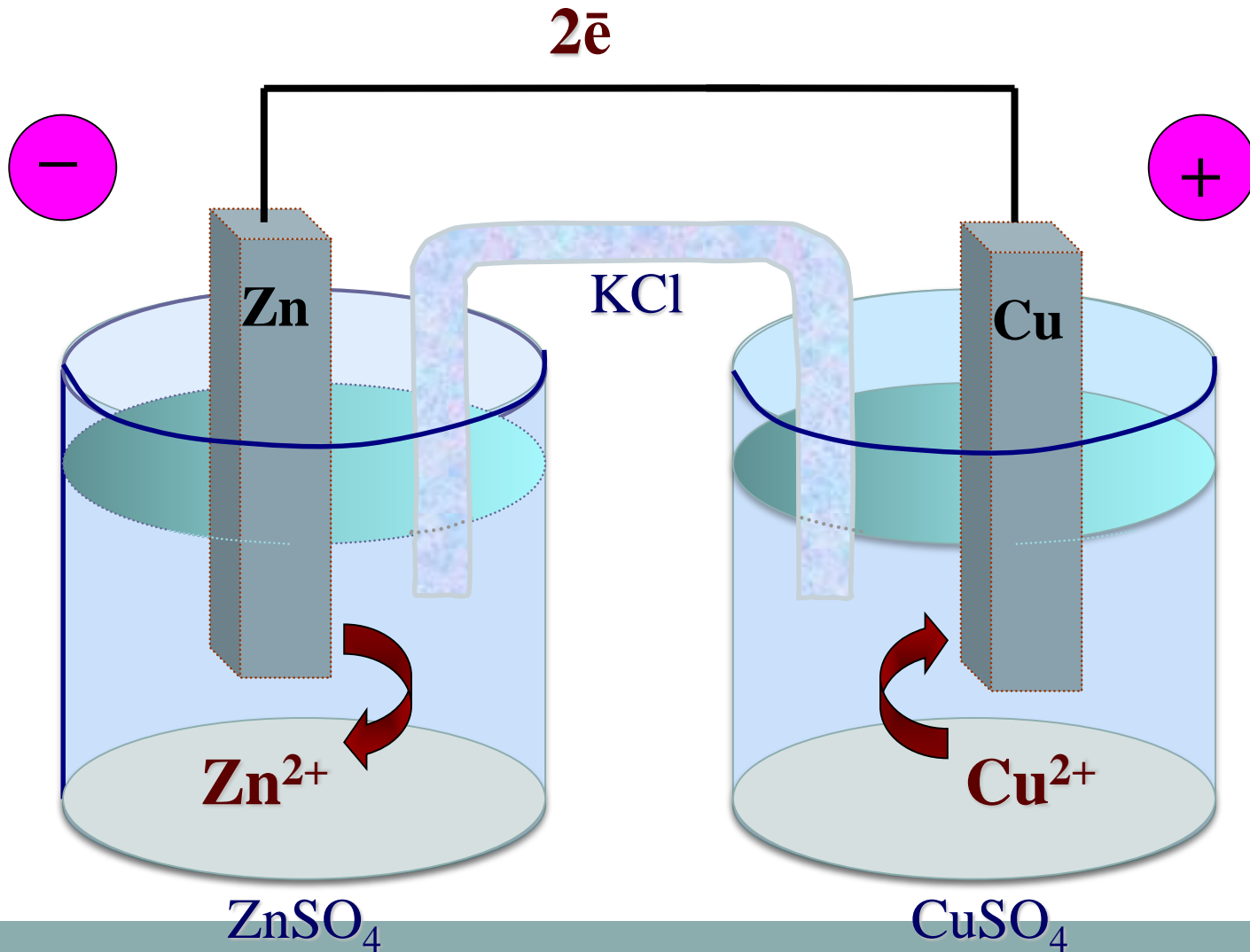
Справа пишется электрод с *большим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс *восстановления* (+e).

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



Роль солевого мостика:

- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.



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

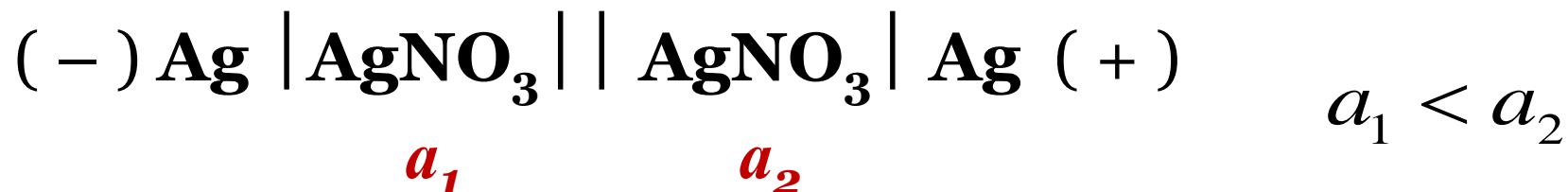


Вернуться к уравнению Нернста

2. Рассчитать ЭДС по уравнению Нернста *для суммарной токообразующей реакции*, протекающей при работе ГЭ.

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

- 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.

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



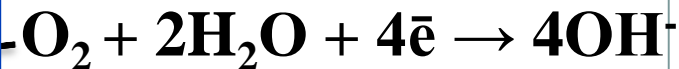
*Кислая
среда*



Водородная
деполяризация

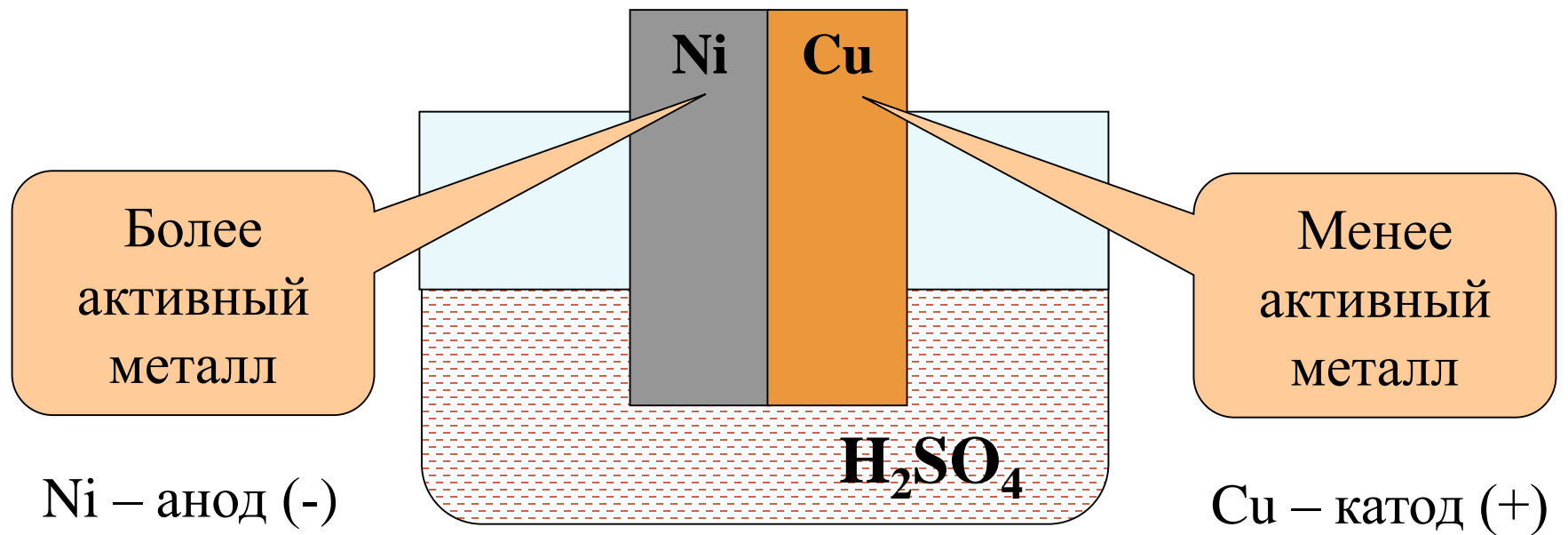


*Нейтральная
и щелочная
среда*



Кислородная
деполяризация

Коррозия пары Ni – Cu в кислой среде

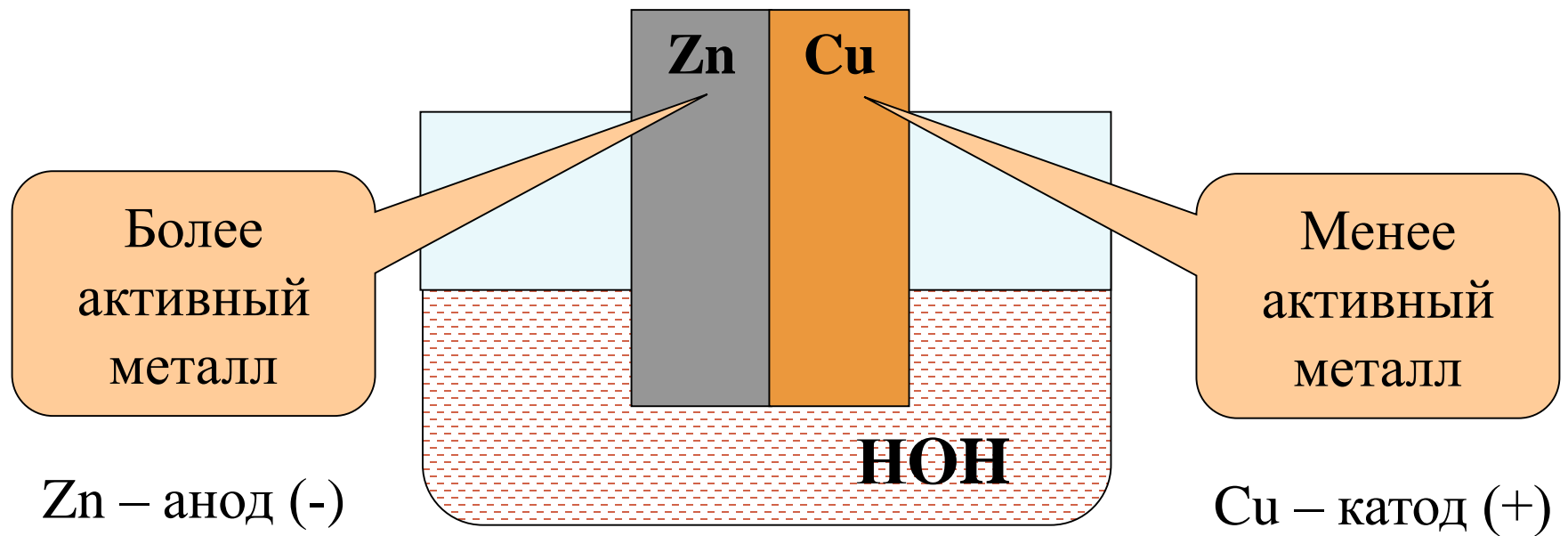


$$\varphi_{Ni|Ni^{2+}}^0 = -0,23V$$

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

- 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

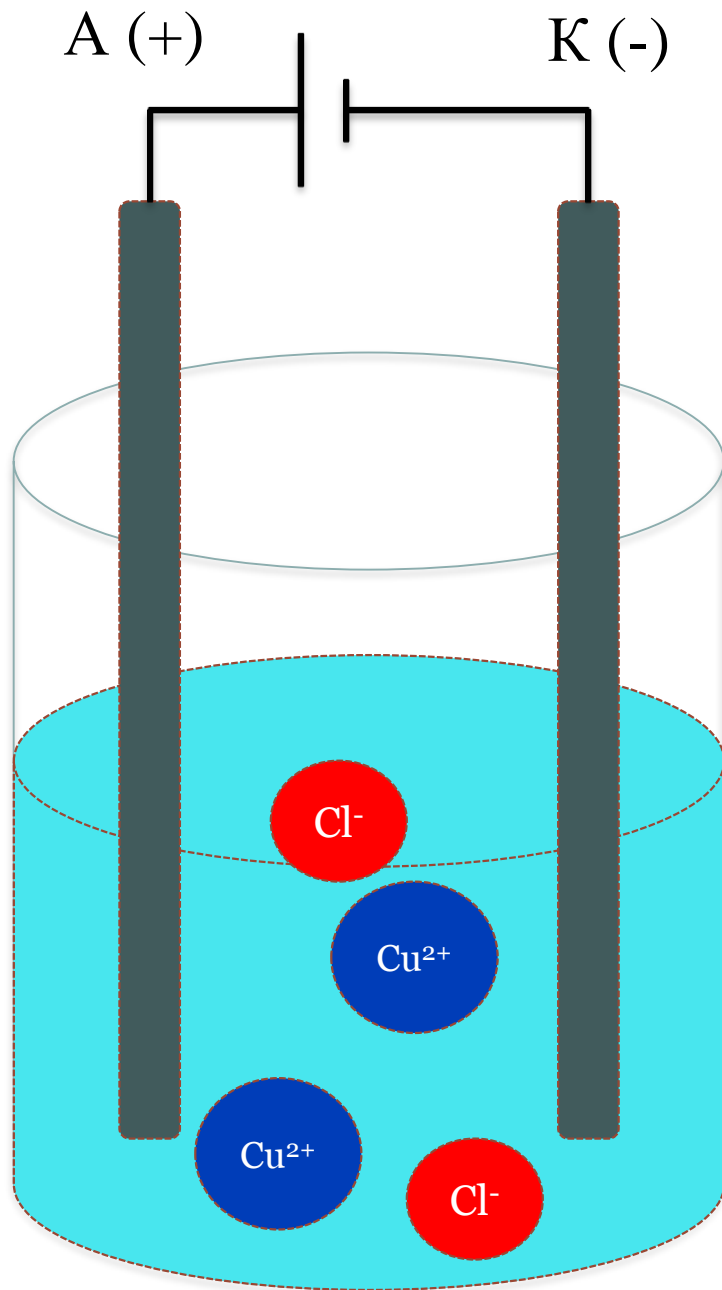
- Окраска
- Оксидирование
- Нанесение металлических покрытий:
 - анодных
 - катодных
- Протекторная защита
- Электрозащита
- Применение ингибиторов коррозии

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 двигающиеся ионы Cu^{2+} и Cl^- .

✓ В раствор CuCl_2 погрузили 2 графитовых электрода и к ним присоединили источник тока:

отрицательный полюс – КАТОД;
положительный полюс – АНОД.

✓ Движение ионов в растворе станет упорядоченным:

Cu^{2+} двигается к **КАТОДУ**,
ион меди – катион.

Cl^- двигается 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).

Катодные процессы при электролизе

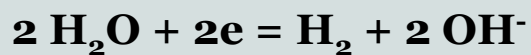
**КАТОД (-),
+ e (восстановление)**

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 ОН- ионы:



Анодные процессы при электролизе

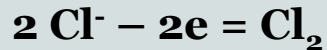
**АНОД (+),
- e (окисление)**

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

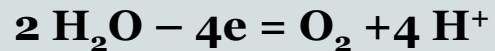


С инертным электродом
(C, Pt, графит)

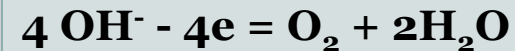
*В растворе есть
галогенсодержащие ионы
(Cl⁻, Br⁻, I⁻, кроме F⁻)*



*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:

$$\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}) \cdot 100\%$$