

«Электрохимические процессы»

Лекция № 1-2

Дисциплина «Химия 2.6»

для студентов заочного отделения

Лектор: к.т.н., Мачехина Ксения Игоревна

* План лекции

1. Основные понятия
2. Гальванические элементы
3. Электролиз
4. Коррозия

1. Основные понятия

* Электрохимические процессы - это процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

1 группа

процессы превращения химической энергии в электрическую

$\Delta G < 0$



2 группа

- процессы превращения электрической энергии в химическую

$\Delta G > 0$



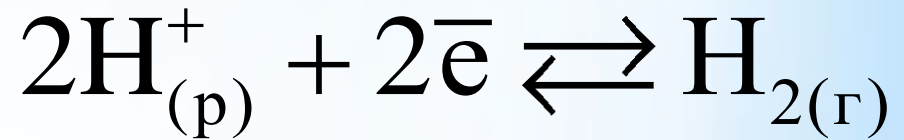
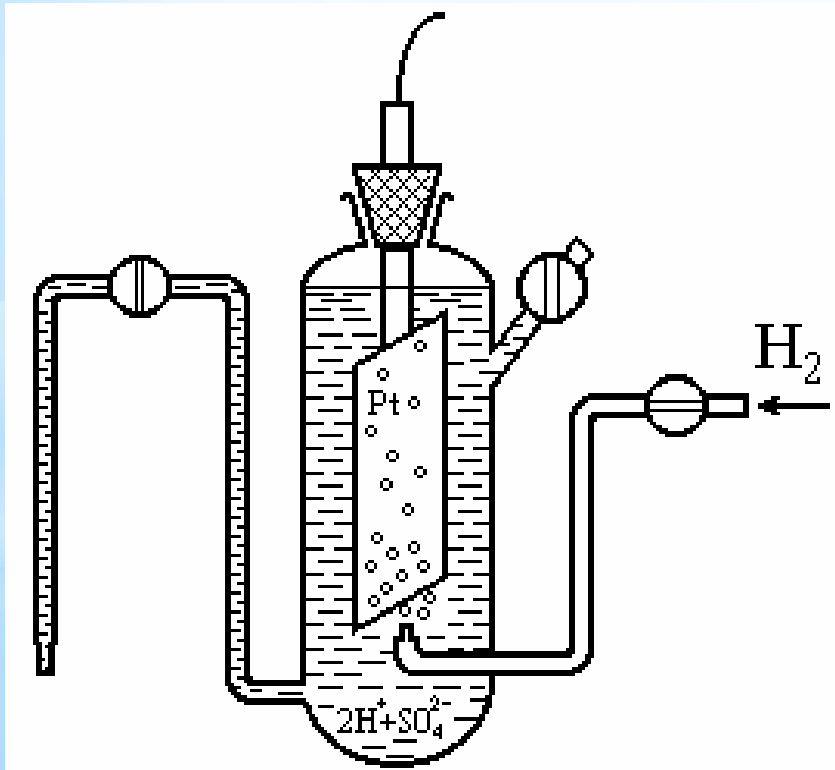
1. Основные понятия

Электродный потенциал – это разность потенциалов, которая возникает на границе раздела металл-раствор, если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла.



1. Основные понятия

Стандартный водородный электрод



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

1. Основные понятия

Стандартный электродный потенциал — это электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$; $[Me^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) относительно стандартного водородного электрода.

1. Основные понятия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

← уменьшается свойство атома отдавать электроны (окисляться) Me^0 ←

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,9	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,8	+0,85	+1,28	+1,5
Li^+	Cs^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{2+}

→ увеличивается свойство иона присоединять электроны (восстанавливаться) Me^+ →

1. Основные понятия

Основные свойства ряда напряжения

- Восстановительная способность металлов уменьшается, а окислительная способность катионов увеличивается
- Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала
- Металлы, имеющие отрицательные потенциалы, могут вытеснять водород из растворов кислот

1. Основные понятия

формула **Нернста**

$$\varphi_{Me^{n+} / Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}],$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла,
 n – число электронов, принимающих участие в процессе,
 F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

1. Основные понятия

формула **Нернста** при $T=298\text{ K}$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

формула **Нернста** при стандартных условиях

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = \varphi^0$$

2. Гальванические элементы

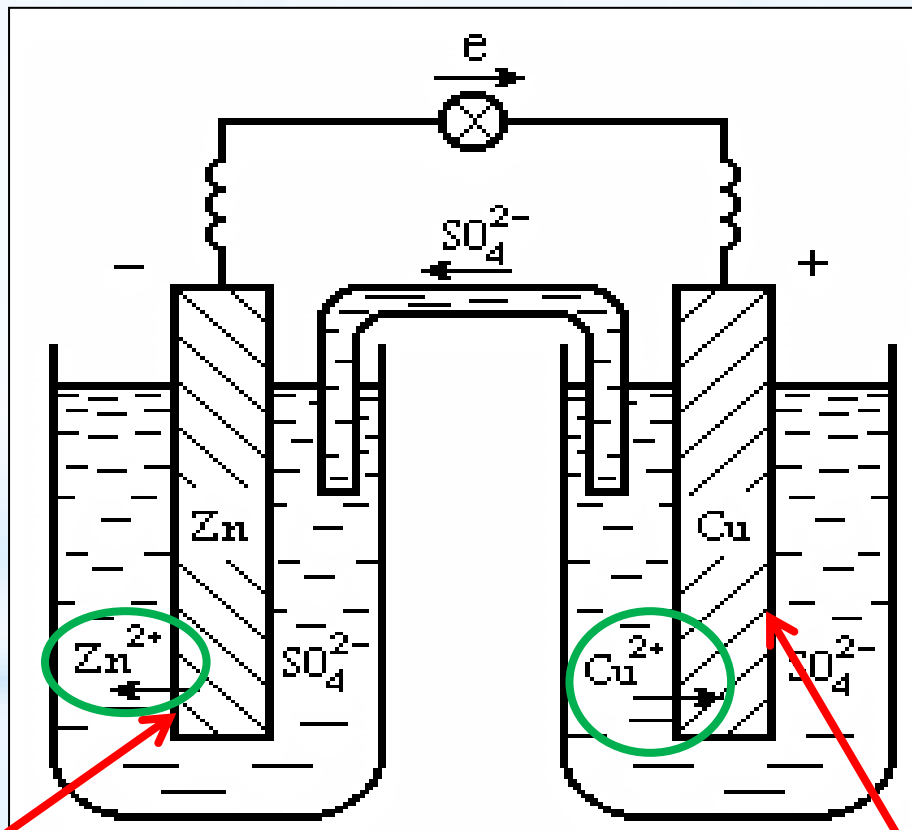
Гальванический элемент - это устройство, которое преобразует энергию химической реакции в электрическую за счет самопроизвольного протекания ОВР на электродах.

Анод – электрод, изготовленный из более активного Me, с меньшим φ^0 .

Катод – электрод, изготовленный из менее активного Me, с большим φ^0 .

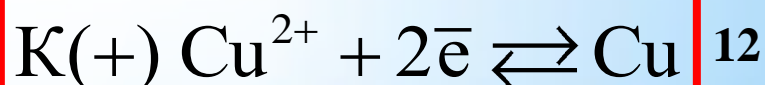
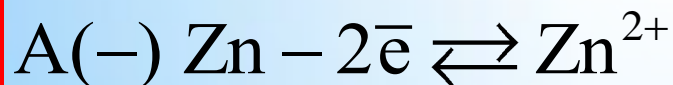
2. Гальванический элемент

Гальванический элемент Даниэля – Якоби



$$\varphi^0 = -0,76 \text{ В}$$

$$\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$$



2. Гальванический элемент (ГЭ)

Электрохимическая схема ГЭ:



+



Токообразующая реакция — это суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе.

2. Гальванический элемент

Электродвижущая сила ГЭ (ЭДС) – это максимальная разность потенциалов электродов данного ГЭ, которая определяется в условиях равновесия.

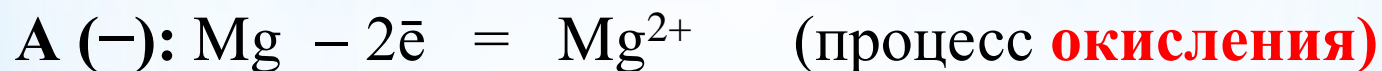
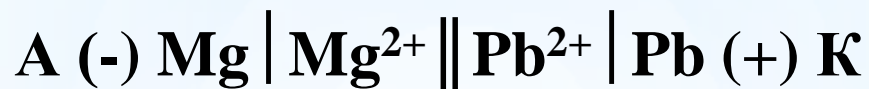
$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

2. Гальванический элемент

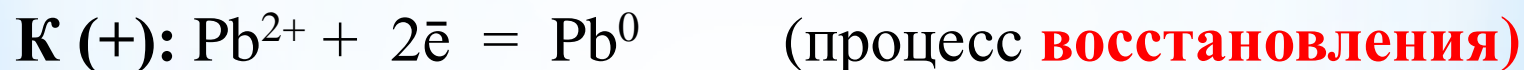
Задача 1. Напишите процессы, протекающие на катоде и аноде в гальваническом элементе $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$. Запишите уравнение токообразующей реакции.

2. Гальванический элемент (ГЭ)

Электрохимическая схема ГЭ:



+



 Токообразующая реакция

2. Гальванический элемент

Задача 2. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из магниевых и свинцовых электродов, в котором $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ М}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,001 \text{ М}$. Стандартные электродные потенциалы магния $-2,36 \text{ В}$ и свинца $-0,13 \text{ В}$.

2. Гальванический элемент

Решение

$$\varphi^0 (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ В}; \quad \varphi^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В};$$

φ^0 магниевого электрода меньше, т.е. Mg - более активным металлом, поэтому в ГЭ магний будет анодом, а свинец – катодом.

На электродах будут протекать следующие процессы:

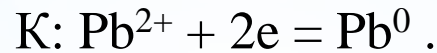


Схема ГЭ записывается так: (А) **Mg** | **Mg²⁺** || **Pb²⁺** | **Pb** (К)

Для расчета ЭДС необходимо найти электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Mg}^{2+}] = -2,37 + 0,0295 \cdot \lg 0,1 = -2,4 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,0295 \cdot \lg 0,001 = -0,22 \text{ В}$$

$$\boxed{\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = -0,25 - (-2,4) = 2,15 \text{ В}}$$

4. Коррозия

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

4. Коррозия

Химическая коррозия – характерная для сред, не проводящих электрический ток. Происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды.

- 1) Газовая коррозия;
- 2) Коррозия в неэлектролитах (агрессивных органических жидкостях – сернистая нефть)

4. Коррозия

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

4. Коррозия

Механизм

1. **Первопричина коррозии металлов в воде** является термодинамическая неустойчивость большинства металлов при их контакте с средой.
2. Чтобы ион-атомы могли покинуть поверхность металла, должен иметь место разрыв связи между ион-атомом и электроном.
3. Источником энергии необходимой для разрыва связи является **процесс гидратации**, сопровождающийся выделением энергии.

Расчет показывает, что переход в раствор лишь 1% поверхностных ионов сопровождается возникновением заряда между металлом и раствором равным примерно 1В.

4. Коррозия

Причиной электрохимической коррозии - образование на поверхности металла микрогальванических пар.

вследствие:

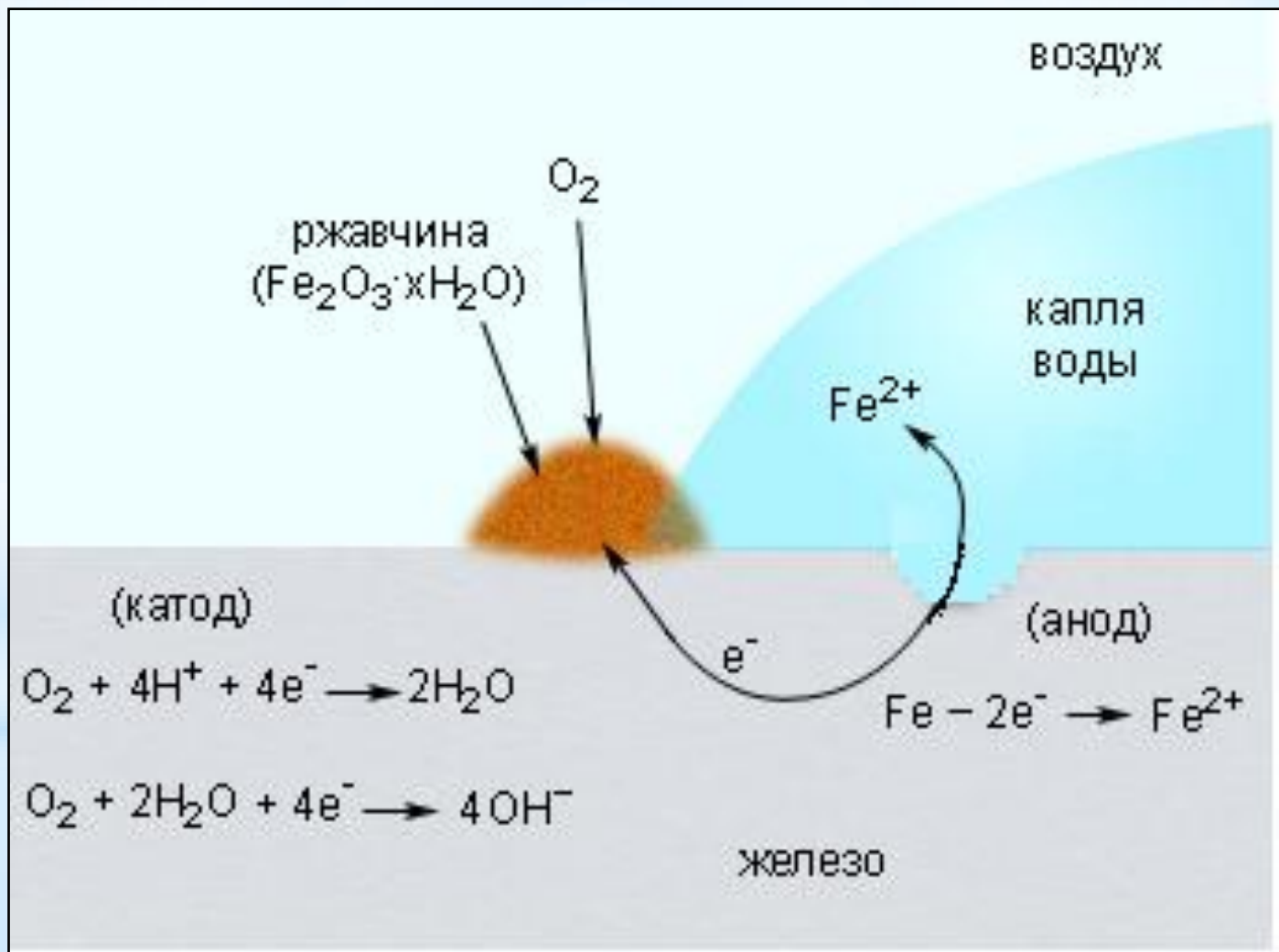
- ✓ наличие примесей,
- ✓ неоднородность поверхности Me,
- ✓ неравномерность распределения деформаций в Me.
- ✓ неоднородность жидкой фазы,
- ✓ различие внешних условий (P, T)

4. Коррозия

В зависимости **среды**:

- **В растворах электролитов** (кислот, оснований, солей, природной воде).
- **Атмосферная коррозия** – в среде любого влажного газа.
- **Почвенная коррозия**
- **Морская коррозия** – (растворенные соли, газы и органические вещества).
- **Биокоррозия** – (жизнедеятельности организмов, вырабатывающих такие газы как CO_2 , H_2S).
- **Электрокоррозия** – происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий.

4. Коррозия



4. Коррозия

Отличие процесса электрохимической коррозии от процессов, протекающих в ГЭ, является **отсутствие внешней цепи.**

Электроны в процессе коррозии **не выходят** из корродирующего металла, а двигаются внутри него.

Коррозионный элемент является **короткозамкнутым микроэлементом.**

4. Коррозия

Электрохимическая поляризация – процесс отклонения потенциала от равновесного под действием внешнего потенциала (или при протекании тока).

Анодная поляризация

Причины:

1. Ионы металла медленнее переходят в раствор, чем электроны отводятся в катодную часть.
2. Недостаточная скорость отвода перешедших в раствор ионов металла.
3. Возникновение анодной пассивности в связи с образованием пассивных пленок на поверхности металла.

4. Коррозия

Деполаризаторы – ионы или молекулы, способствующие уменьшению поляризации.

4. Коррозия

Катодная поляризация

Причина: малая скоростью электрохимической реакции соединения деполяризаторов с электронами.

Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с **водородной деполяризацией**.

Условия: в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов.

4. Коррозия

Водородная деполяризация

Стадии:

1. Диффузия гидратированных ионов водорода H_3O^+ (или $\text{H}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$) к катоду.
2. Дегидратация: $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
3. Вхождение H^+ в состав двойного слоя
4. Разряд иона водорода $\text{H}^+ + e = \text{H}_{\text{адс}}$
5. Рекомбинация атомов водорода в молекулу: $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} = \text{H}_2$
6. Образование и отрыв пузырьков из молекулы водорода от поверхности катода.

4. Коррозия

Коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с **кислородной деполяризацией**.

Условия: в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха.

4. Коррозия

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

анодный – окисление металла:

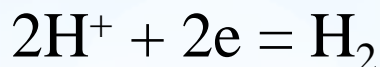


катодный – восстановление.

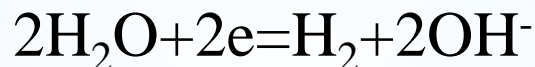
4. Коррозия

Водородная деполяризация:

кислая среда ($\varphi = 0 \text{ В}$):



щелочная ($\varphi = - 0,83 \text{ В}$) и нейтральная ($\varphi = - 0,41 \text{ В}$):

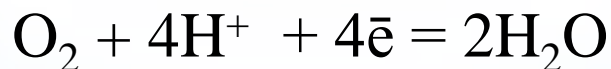


Кислородная деполяризация:

в нейтральной ($\varphi = 0,815 \text{ В}$) или щелочной среде ($\varphi = 0,4 \text{ В}$):

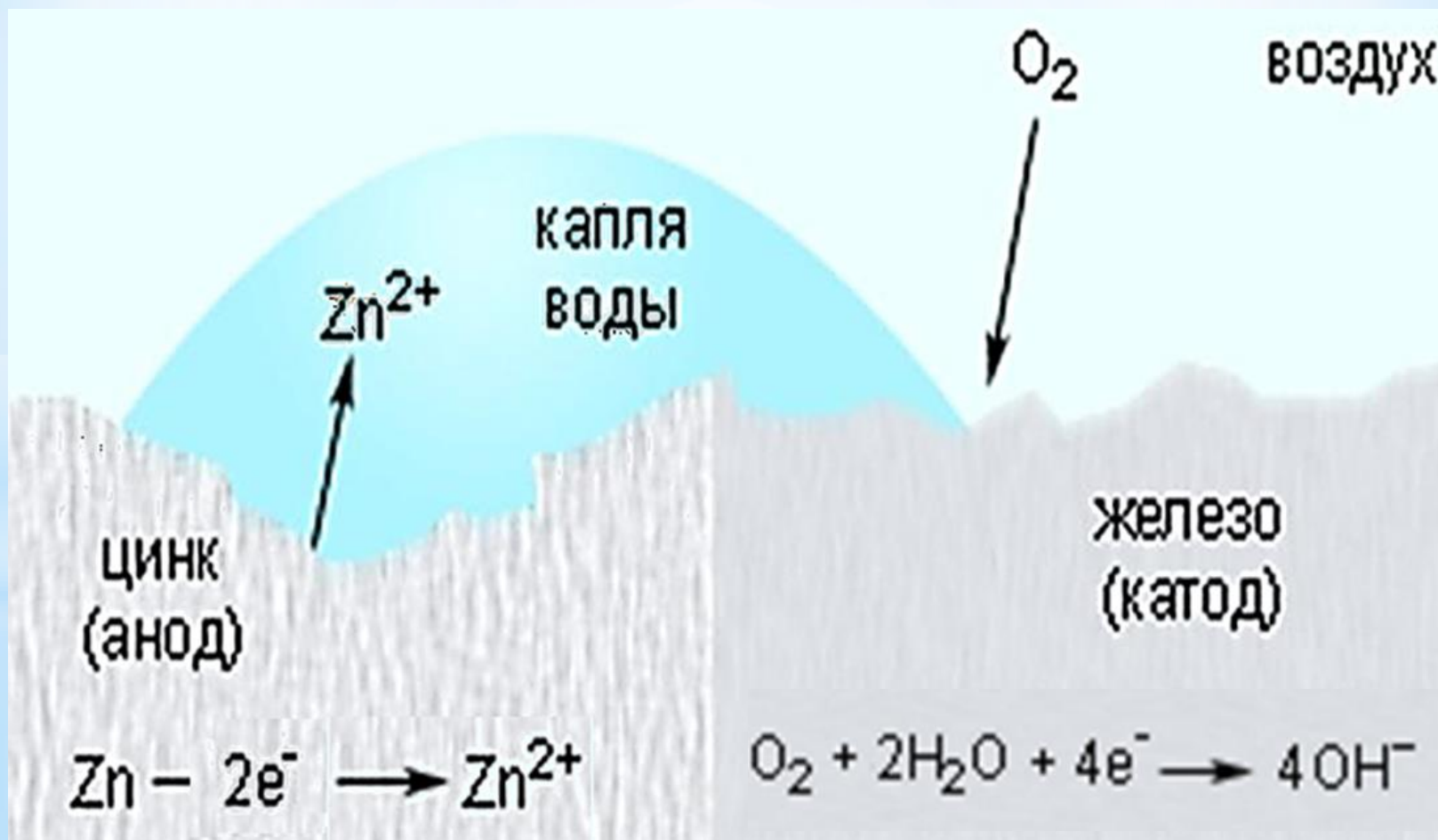


в кислой среде ($\varphi = 1,23 \text{ В}$):



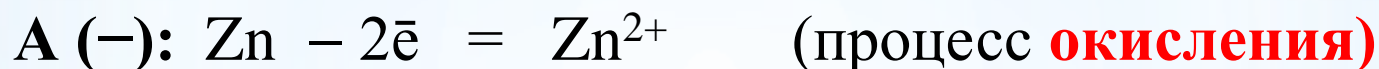
4. Коррозия

Контактная коррозия



2. Коррозия

Схема коррозионного элемента:



2. Коррозия

Методы защиты от коррозии

Неэлектрохимические

1. Легирование
2. Защитные покрытия
 - анодное
 - катодное
3. Изменение свойств коррозионной среды
4. Рациональное конструирование изделий

Электрохимические

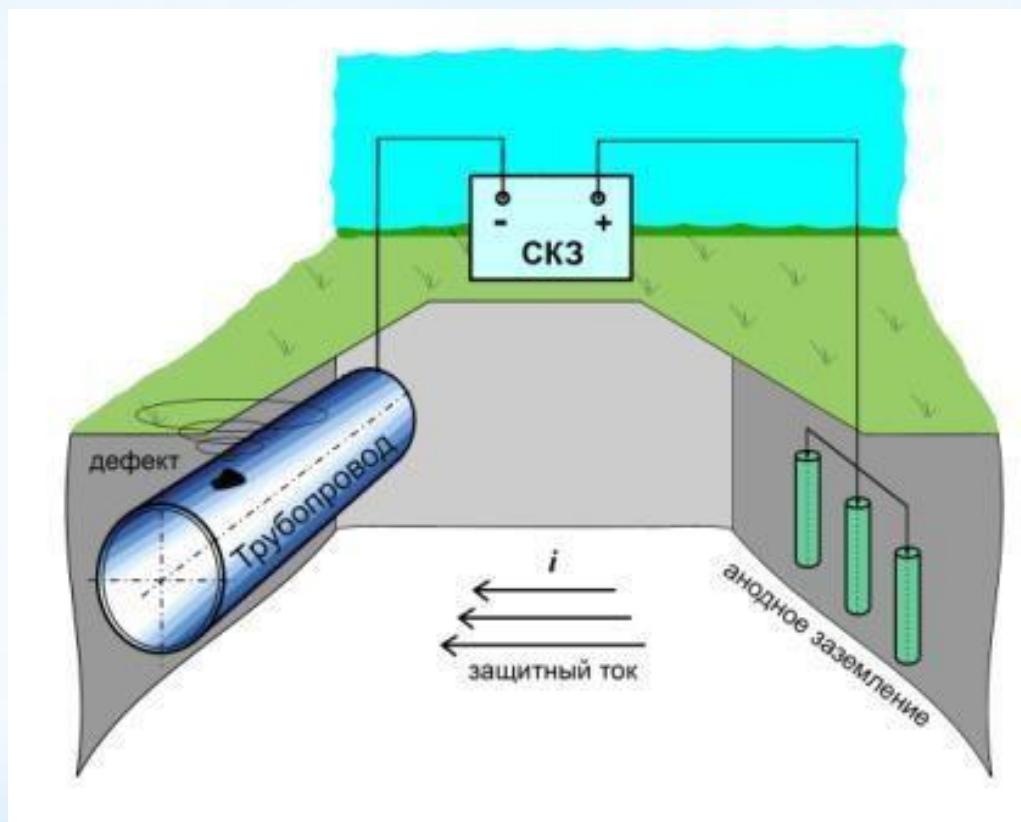
1. Метод протектора
2. Катодная защита
3. Анодная защита

4. Коррозия

Электрохимическая защита - этот метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса.



Метод протектора: к защищаемой металлической конструкции присоединяют кусок более активного металла (протектор), который служит анодом и разрушается в присутствии электролита.



Катодная защита состоит в приложении к изделию внешнего тока от отрицательного полюса, который поляризует катодные участки коррозионных элементов. Положительный полюс источника тока присоединяется к аноду. При этом коррозия защищаемой конструкции почти сводится к нулю. Анод же постепенно разрушается и его необходимо периодически менять.

Анодная защита

При **анодной защите** потенциал защищаемого металла смещается в более положительную сторону до достижения пассивного устойчивого состояния системы.

Анодная защита является одним из методов борьбы с коррозией металлов в агрессивных химических средах. Она основана на переводе металла из активного состояния в пассивное и поддержании этого состояния при помощи внешнего анодного тока.

3. Электролиз

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

Различают

- Электролиз **расплавов** и **р-ров** в-в
- Электролиз с **инертными** и **активными** электродами

3. Электролиз

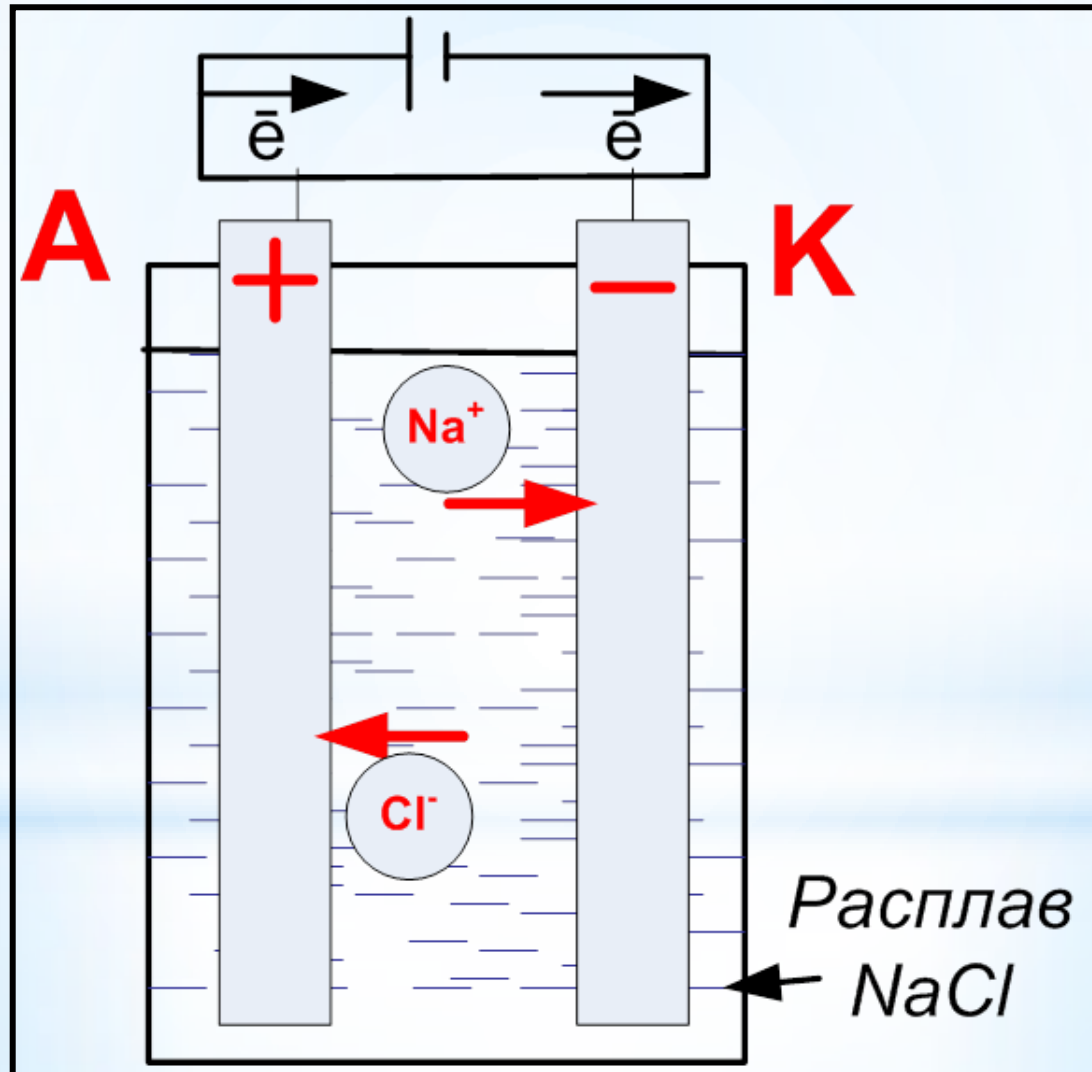
Факторы, влияющие на электролиз:

- Состав электролита
- Материал электрода
- Температура
- Напряжение
- Плотность тока и др.

3. Электролиз

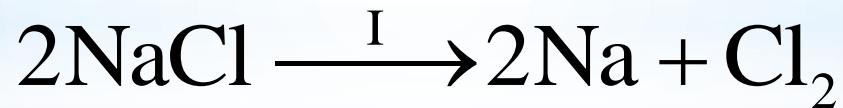
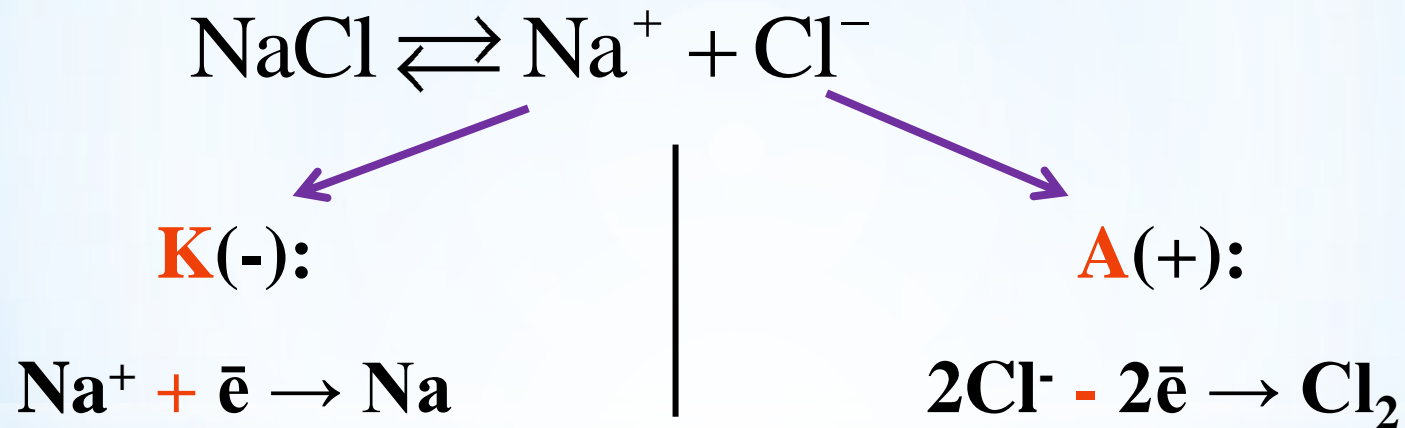
На **катоде** (–) происходит процесс **восстановления**,
а на **аноде** (+) происходит процесс **окисления**.

3. Электролиз



3. Электролиз

Электролиз **расплава** соли NaCl

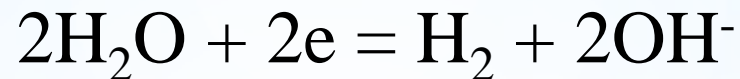


Токообразующая реакция

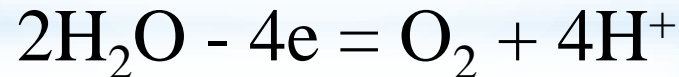
3. Электролиз

Электролиз растворов

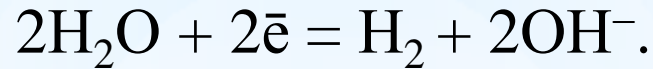
Процесс **восстан-ия** молекул H_2O (на катоде):



Процесс **окисления** молекул H_2O (на аноде):



3. Электролиз



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{H}^+] = 0 + \frac{0,059}{1} \lg [10^{-7}] = -0,41 \text{ В}$$

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al | Mn Zn Cr Fe Cd | Co Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

активные

средней
активности

малоактивные

$$\varphi \ll -0,41 \text{ В}$$

$$\varphi \approx -0,41 \text{ В}$$

$$\varphi > -0,41 \text{ В}$$

3. Электролиз

Катодные процессы

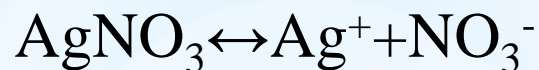
Li ... Al	Mn ... Cd	Co ... Au
Восстановление воды	Восстановление Me и восстановление воды	Восстановление Me
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + \text{ne} = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + \text{ne} = \text{Me}$

3. Электролиз

Анодные процессы

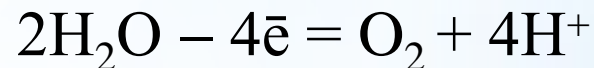
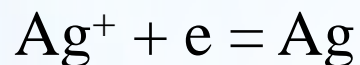
Простые анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др. (кроме F^-)	Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.) и F^-
Окисление иона $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$	Окисление воды $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

3. Электролиз



Катод (-)

Анод (+)



Суммарная реакция:

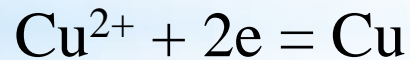


3. Электролиз

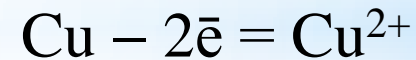
Электролиз с растворимым (активным) анодом

В растворе CuSO_4 с анодом из Cu :

Катод (-)



Анод (+)



3. Электролиз

Количественные законы электролиза – **законы Фарадея**

I Закон: «Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональна количеству электричества, пропущенному через раствор или расплав электролита»

$$m = k \cdot Q, \text{ где } Q = I \cdot \tau$$

m – масса вещества (г),

Q – количество электричества (Кл),

I – сила тока (А),

τ – время электролиза (с).

3. Электролиз

$$k = \frac{M_{\text{ЭК}}}{F}$$

$\frac{M_{\text{ЭК}}}{F}$ – электрохимический эквивалент,

$M_{\text{ЭК}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль экв),

F – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв).

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} I \cdot t}{F}$$

3. Электролиз

$$V = \frac{V_{\text{ЭК}} I \cdot t}{F}$$

V – объем выделившегося газа,

$V_{\text{ЭК}}$ – его эквивалентный объем.

3. Электролиз

II Закон: «При прохождении одного и того же электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их электрохимическим эквивалентам»

$$m = \frac{M_{\text{эк}}}{F} \quad (\text{при } Q = \text{const})$$

F – количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моль эквивалента вещества

«Электрохимические процессы»

Лектор: к.т.н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

Email: mauthksu@yandex.ru

10 корпус ТПУ 024Б