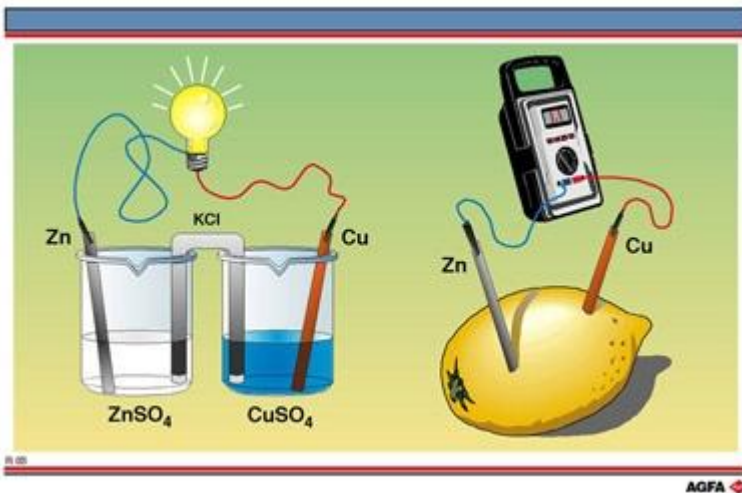


# Электрохимические процессы



**W. H. Nernst**

NOBELPRIS 1918  
2 KR  
SVERIGE

$$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$$
$$E = E^\ominus - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$
$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$
$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{n} \log Q_c$$

AGFA

# План лекции

- 1. Основные понятия электрохимии.***
- 2. Гальванический элемент, его ЭДС.***
- 3. Коррозия.***
- 4. Электролиз, законы электролиза.***

# ***1. Основные понятия электрохимии***

- **Электрохимические процессы – процессы взаимного превращения электрической формы энергии в химическую.**

# Электрохимические процессы

```
graph TD; A[Электрохимические процессы] --> B[Гальванический элемент]; A --> C[Электролиз];
```

## Гальванический элемент

Взаимное превращение энергии из химической в электрическую.

## Электролиз

Взаимное превращение энергии из электрической в химическую.

# 1. Основные понятия электрохимии

**Электродный потенциал** –  $\varphi$  – скачок потенциалов, возникающий на границе раздела металл – раствор за счет процессов растворения-осаждения металла.



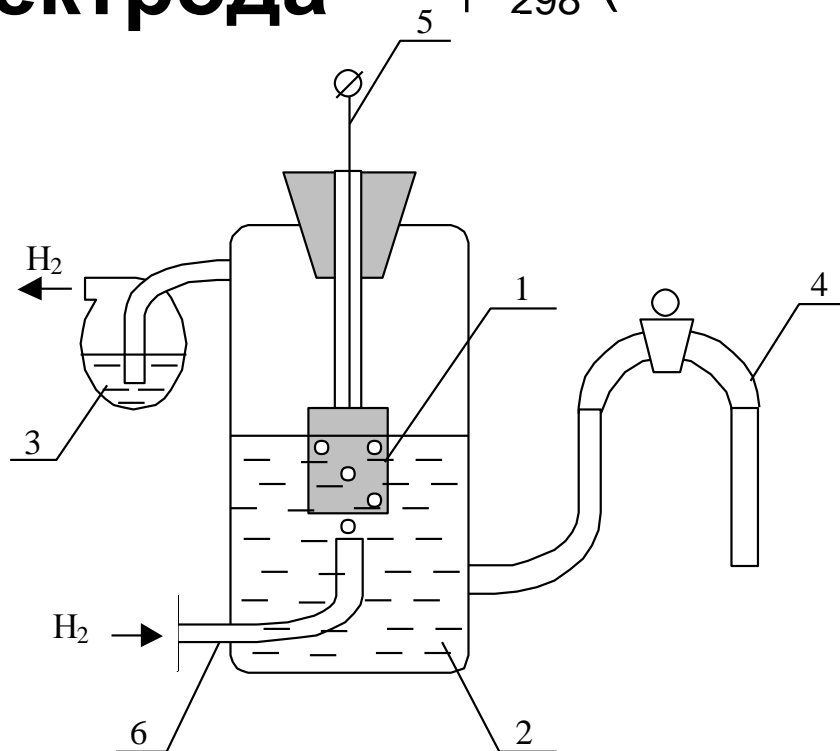
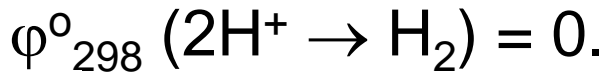
[ $\varphi$  ], В

# ***Электродный потенциал зависит:***

- 1) От природы металла;
- 2) От концентрации раствора;
- 3) От температуры.

- **Стандартный электродный потенциал –  $\varphi^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  –**
- потенциал, измеренный при стандартных условиях  $T=298$  и  $[\text{Me}^{n+}] = 1$  моль/л, относительно стандартного водородного электрода.

# Измерение стандартного потенциала относительно стандартного водородного электрода



1 – платиновый электрод; 2 – раствор кислоты; 3 – гидро-  
затвор; 4 – электролитический ключ; 5 – токоподвод; 6 –  
барботирующее устройство

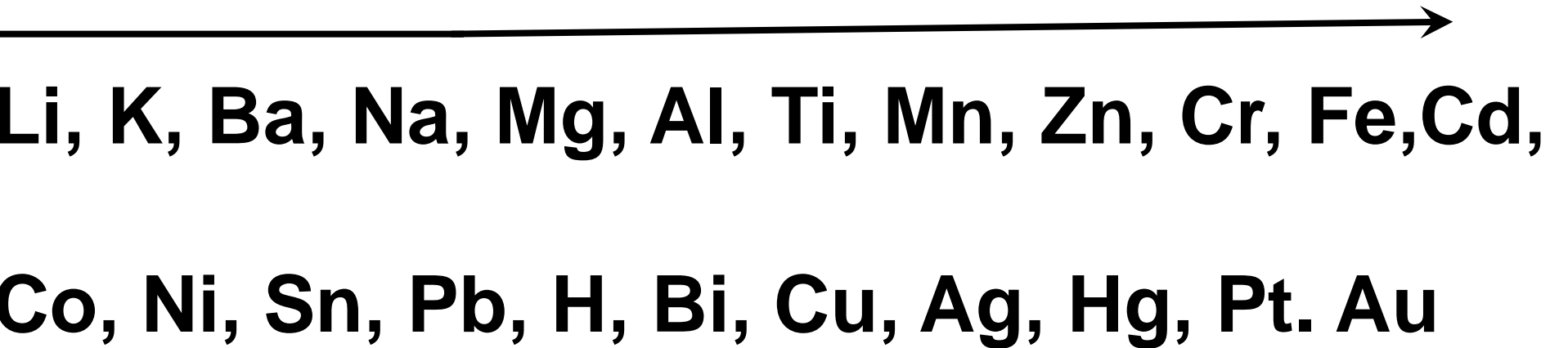




# Электрохимический ряд напряжения металлов

Н.Н.Бекетов

Усиливаются окислительные св-ва  $Me^+$



Усиливаются восстановительные св-ва  $Me$

# Уравнение Нернста

$$\varphi (Me^{n+}/Me) = \varphi^0(Me^{n+}/Me) + RT/nF \ln [Me^{n+}] \quad (1)$$

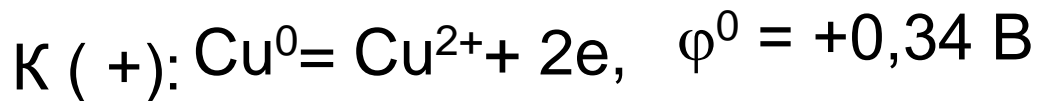
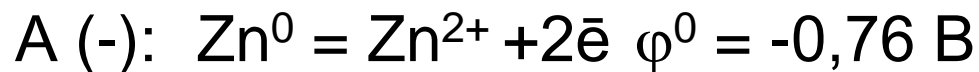
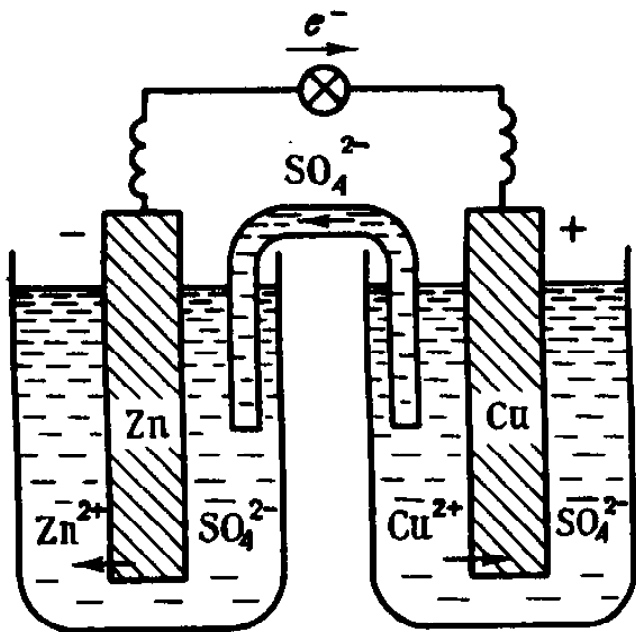
- где  $\varphi^0(Me^{n+}/Me)$  – стандартный электродный потенциал металла,
- $n$  – число электронов, принимающих участие в процессе,
- $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль),
- $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>),
- $T$  – абсолютная температура (К).

# Уравнение Нернста

При подстановке постоянных величин (R и F) и E= 298K

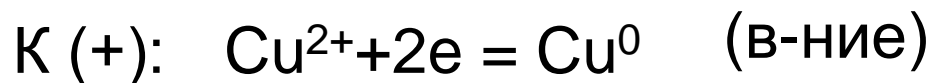
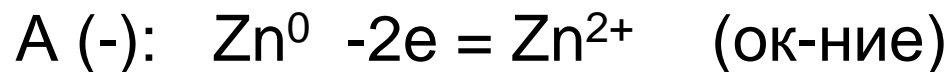
$$\varphi(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (2)$$

## 2. Принцип работы гальванического элемента (ГЭ)



*Схема медно-цинкового  
гальванического элемента*

# Схема ГЭ



# Электродвижущая сила – ЭДС –

– максимальная разность потенциалов электродов данного ГЭ в условиях равновесия, определяется:

- При стандартных условиях

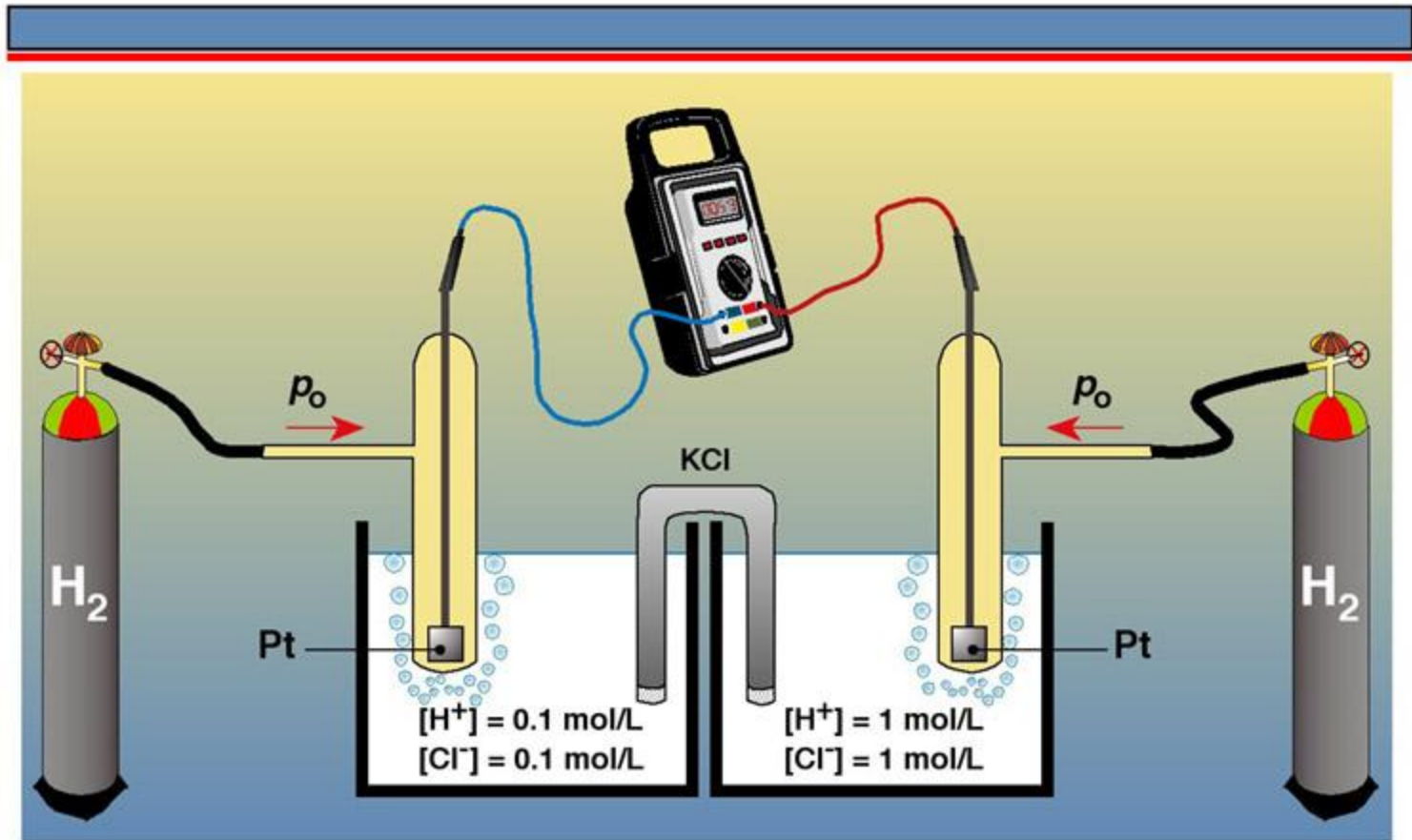
$$\bullet \text{ ЭДС} = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}} \quad (3)$$

# Связь энергии Гиббса и ЭДС

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \text{ЭДС} \quad (4)$$

Если ЭДС  $> 0$ , то реакция возможна.

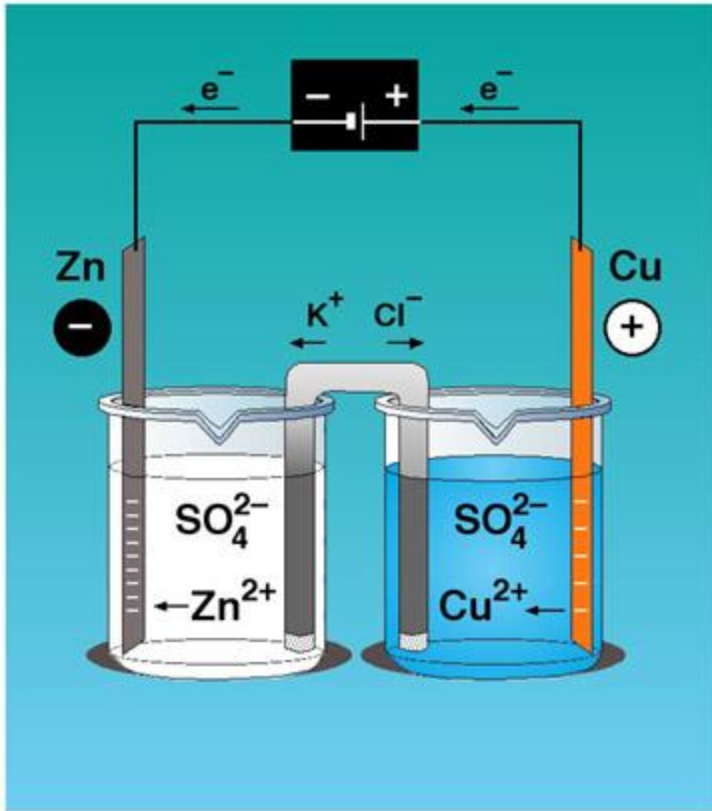
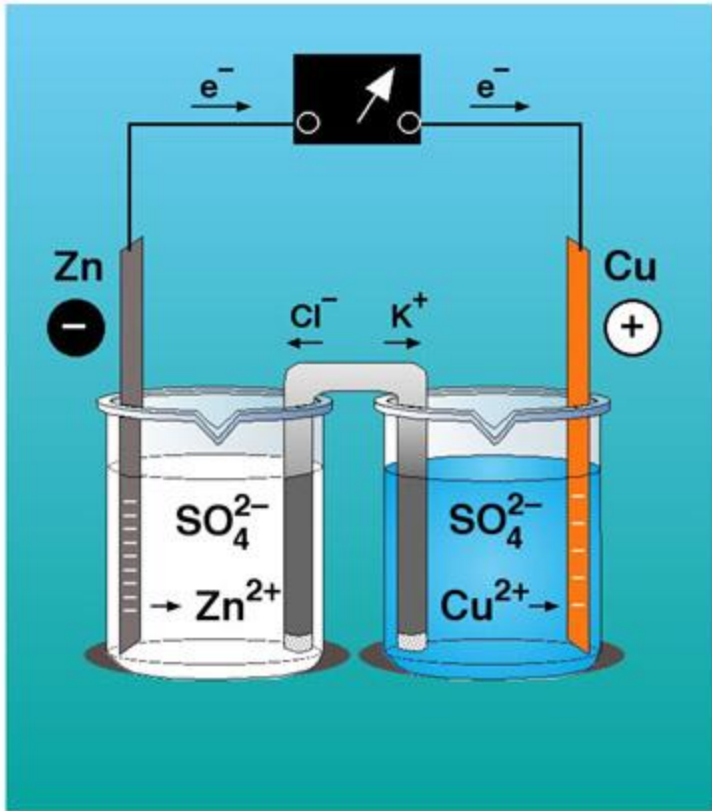
Если ЭДС  $< 0$ , то реакция невозможна.



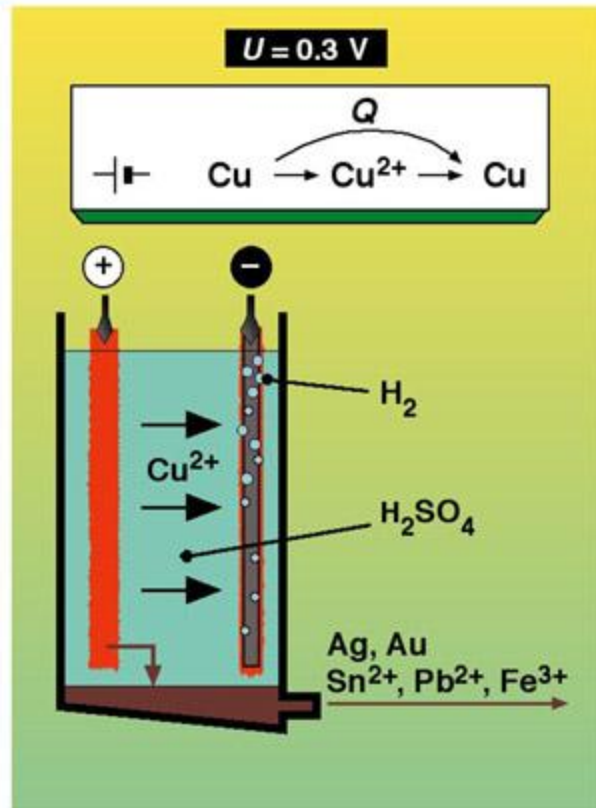
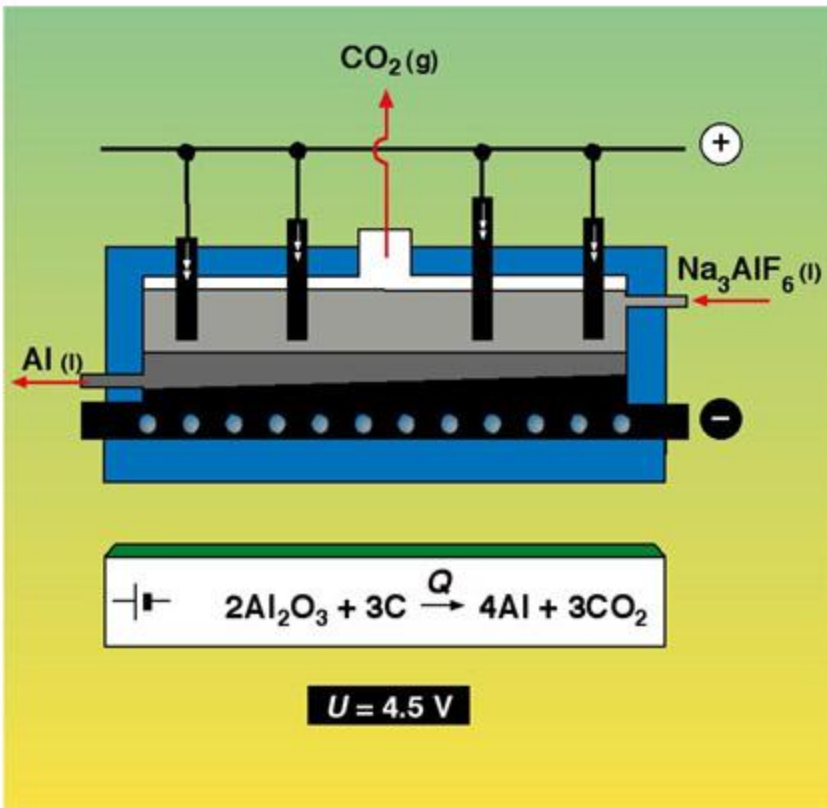
R 09

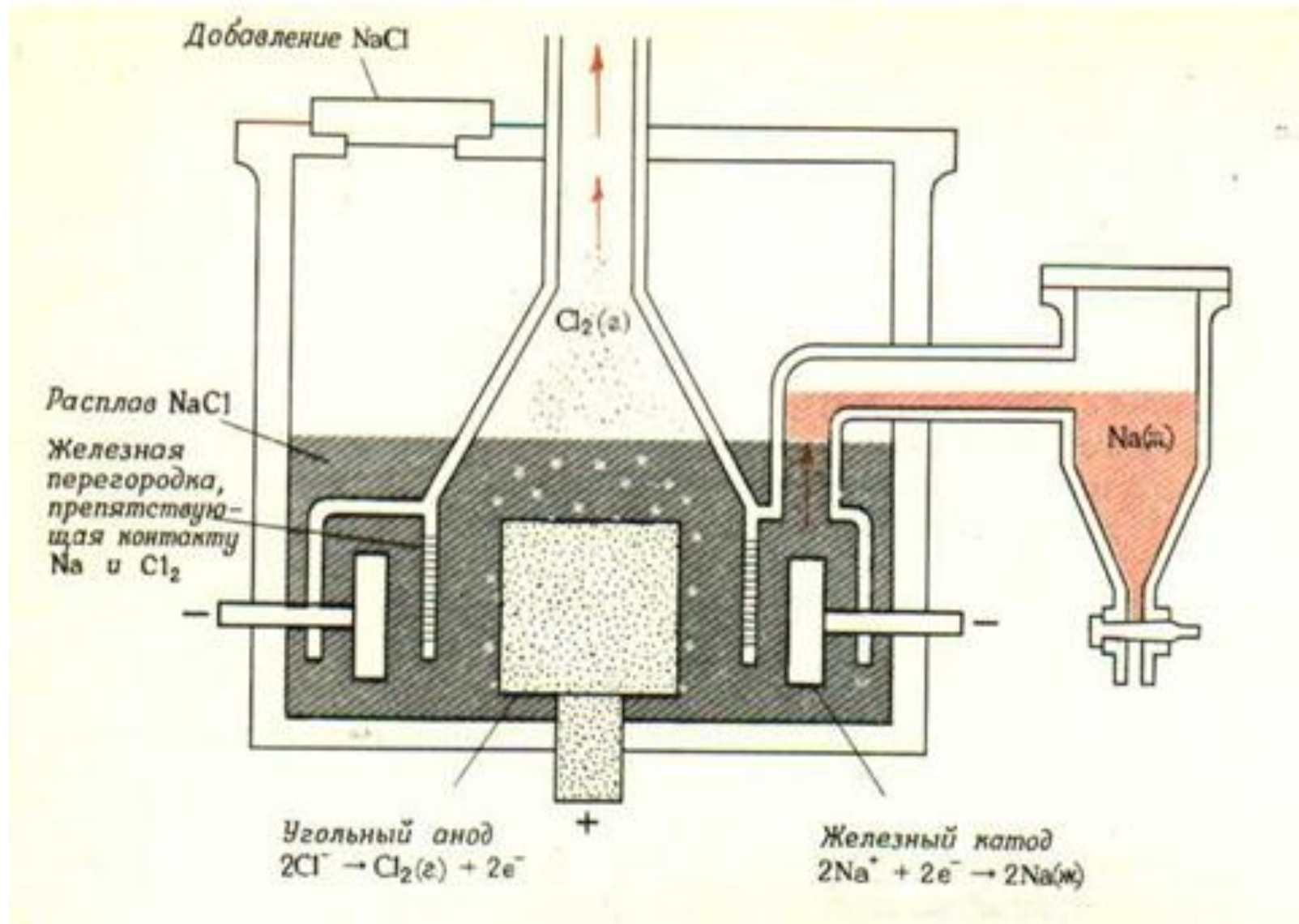
AGFA 

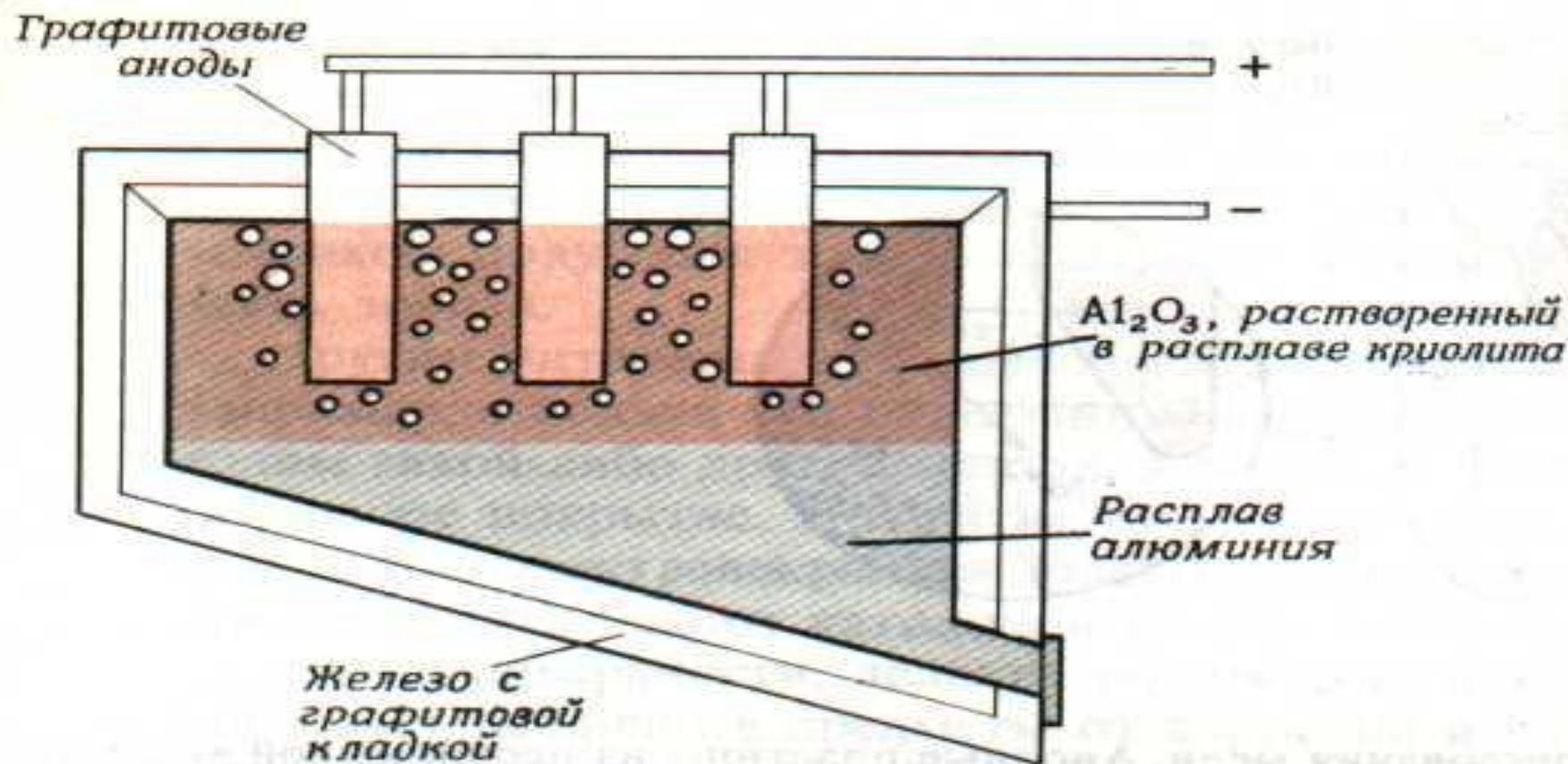




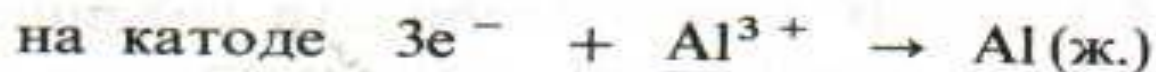
R 11







дах происходят реакции:



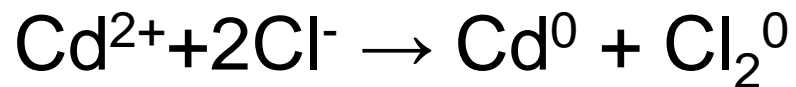
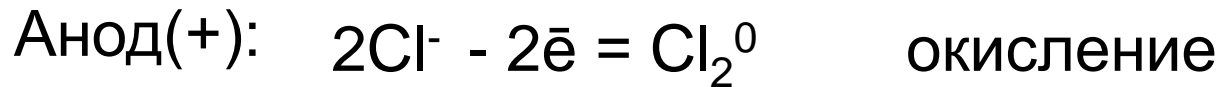
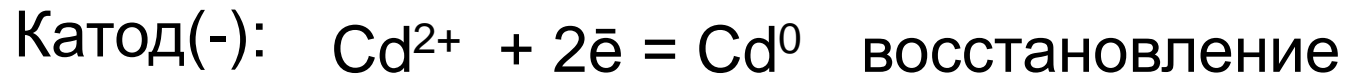
# Электролиз

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

Ток постоянный от ИПТ (источник постоянного тока)

# Электролиз расплавов солей

Расплав хлорида кадмия



# Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

## Катодные процессы

1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al включительно, не разряжаются на катоде. На катоде восстанавливаются молекулы воды:



2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений от Al до Cd ( $\varphi^0 = -0,41\text{В}$ ), разряжаются параллельно с водой:



3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше  $\varphi^0 = -0,41\text{В}$ , восстанавливаются до металла:



# Последовательность электродных процессов при электролизе раствора

## Анодные процессы

1. Простые анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др. (кроме  $\text{F}^-$ ) разряжаются на аноде:

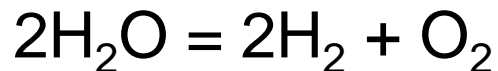
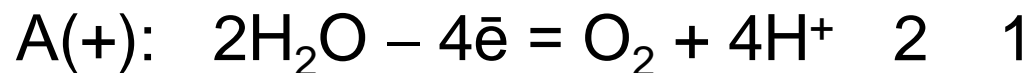
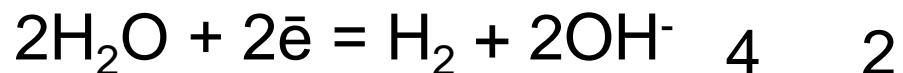


2. Сложные анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и т.д.) и  $\text{F}^-$  на аноде не разряжаются, происходит окисление воды:





# Электролиз раствора сульфата натрия



# Законы электролиза. Законы Фарадея (1833)



Майкл Фарадей

1. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

# Законы электролиза

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

где  $m$  – масса выделившегося или подвергшегося превращению вещества (г),  
 $M_{\text{эк}}$  – экв.масса вещества (г/моль экв),  
 $I$  – сила тока (А),  
 $t$  – время (с),  
 $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв),  
 $M_{\text{э}}/F$  – электрохимический эквивалент

# Законы электролиза Законы Фарадея (1833)

2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

# Напряжение разложения

- **Уразл.** - наименьшее напряжение, при котором начинает протекать электролиз.

$$\text{Уразл.} = \varphi(\text{ок-ля}) - \varphi(\text{в-ля})$$

Для NaCl:

$$\varphi^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$$

$$\text{Уразл.} = 1,36 - (-2,71) = 4,07 \text{ В}$$

# Перенапряжение

Это разница между теорет. и реальным напряжением разложения.

$$\text{Уразл.} = \varphi(\text{ок-ля}) - \varphi(\text{в-ля}) + \Sigma U$$

Причина:

1. Кинетические затруднения
2. Потери энергии в цепях

# Факторы, влияющие на перенапряжение

- **Материал электрода:** чем более благородный металл, тем меньше перенапряжение
- **Поверхность эл-да:** необходима более гладкая поверхность
- **Электропроводность раствора:**
  - должна быть выше
  - **Расстояние между эл-дами:** как можно меньше
  - **Температура элетролита:** нежелательно повышение  $t^{\circ}$ -ры

# Факторы, влияющие на перенапряжение

**Материал электрода:** чем более благородный металл, тем меньше перенапряжение

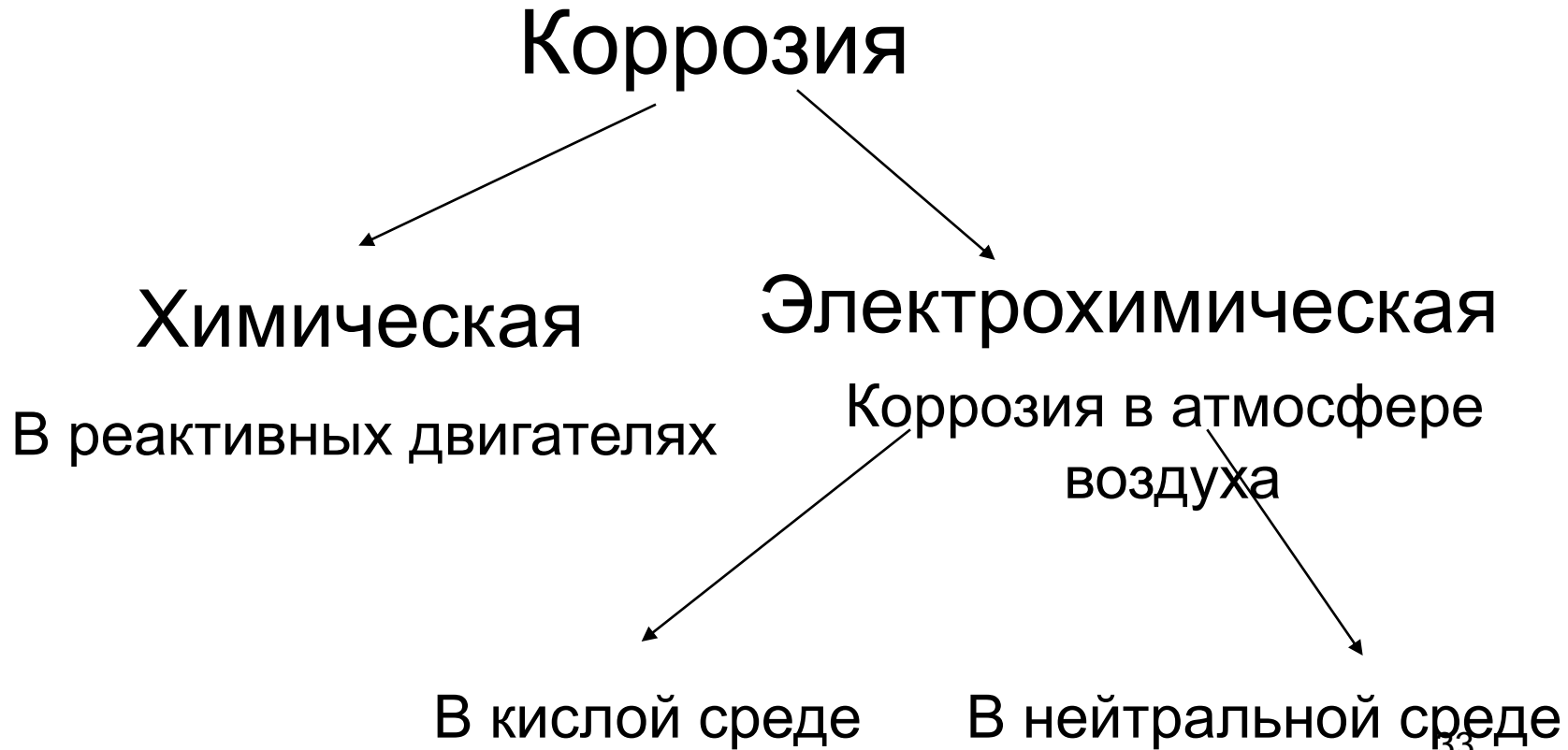
 Например: перенапряжение  $H_2$

Металл	$\eta(H_2)$
Pt	0
Ag	0,15
Cu	0,23
Hg	0,78



# Коррозия

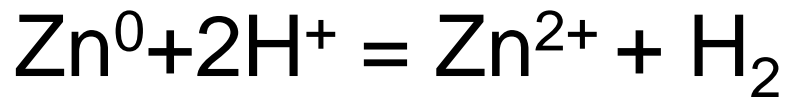
– самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.



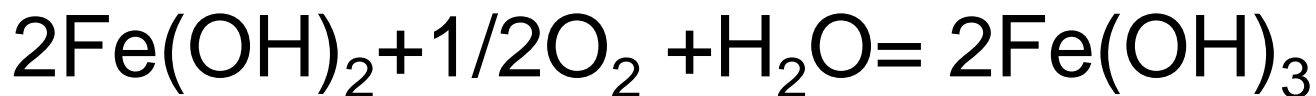
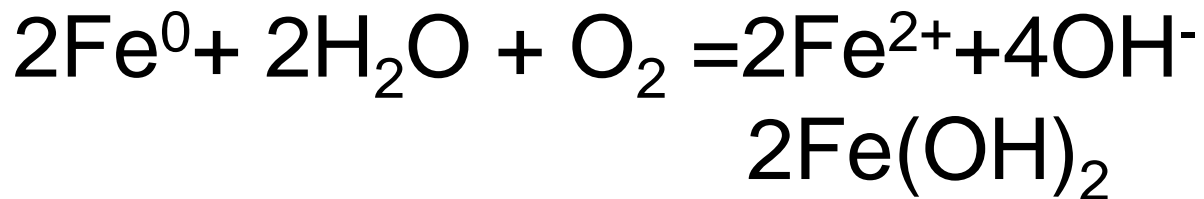
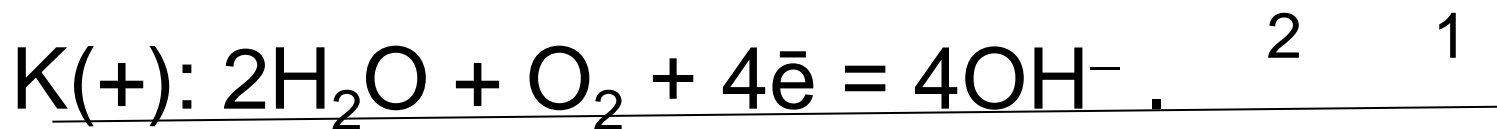
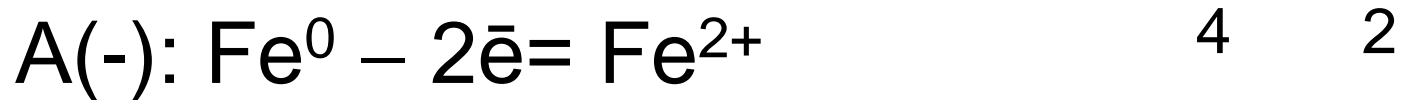
# 1. Коррозия с водородной деполяризацией (кислая среда)

коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в кислом растворе

- А(-):  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$
- К(+):  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$



## 2. Коррозия с кислородной деполяризацией (нейтральная среда)



# Атмосферная коррозия

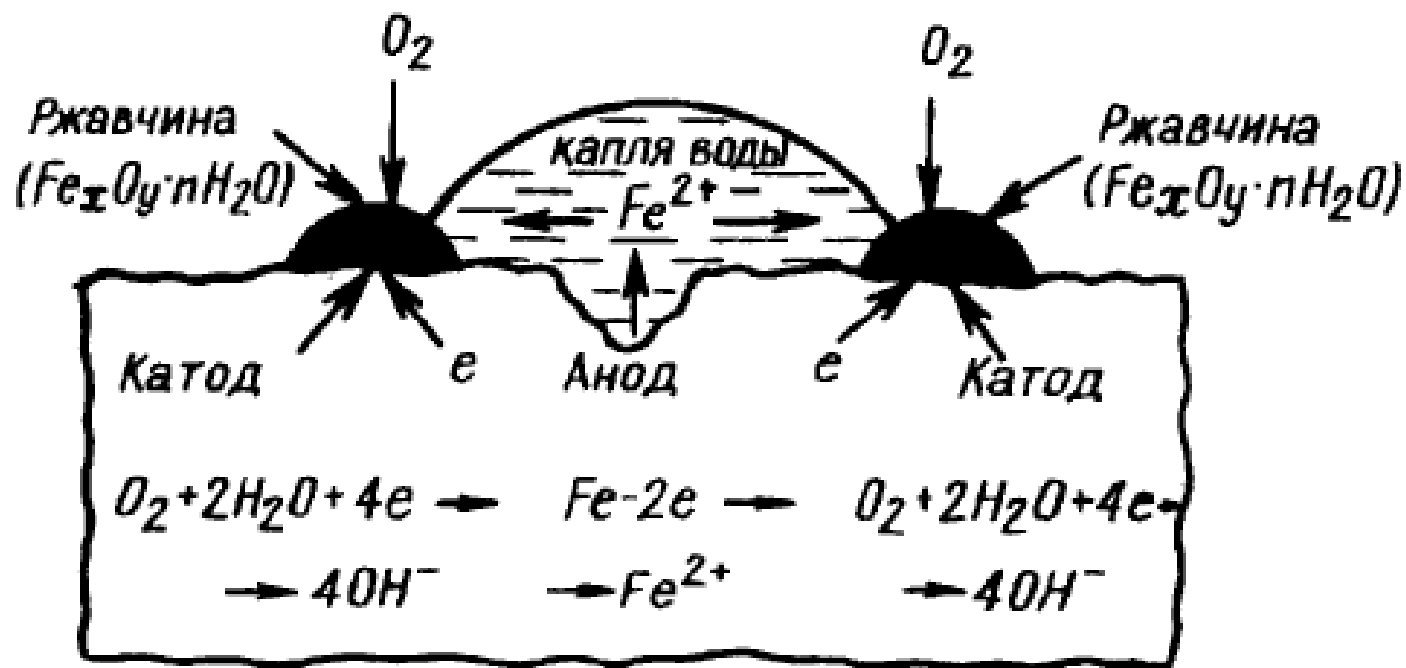


Схема коррозии стали при контакте с водой