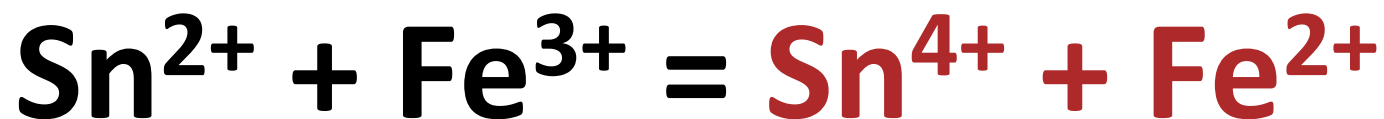
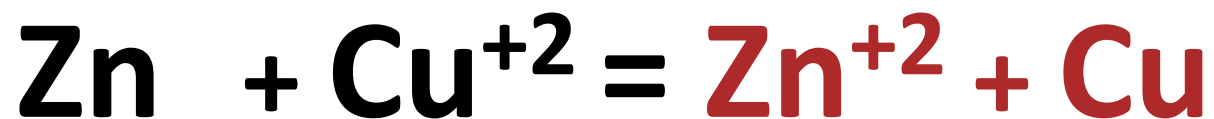


# Электрохимические процессы

1. Электродный потенциал
2. Гальванический элемент
3. Электролиз

**Эл/х процессы – это химические процессы с переносом заряда, т.е. ОВР**



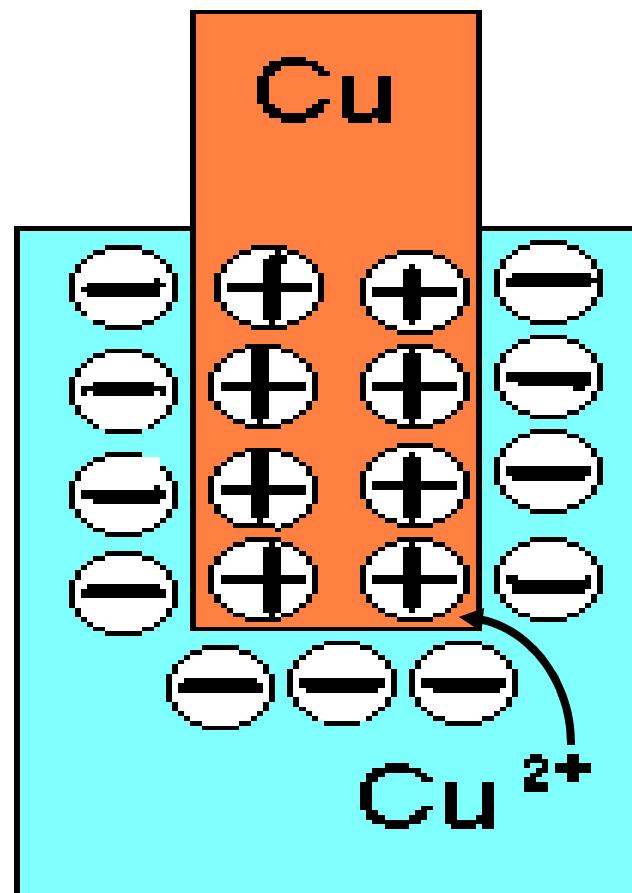
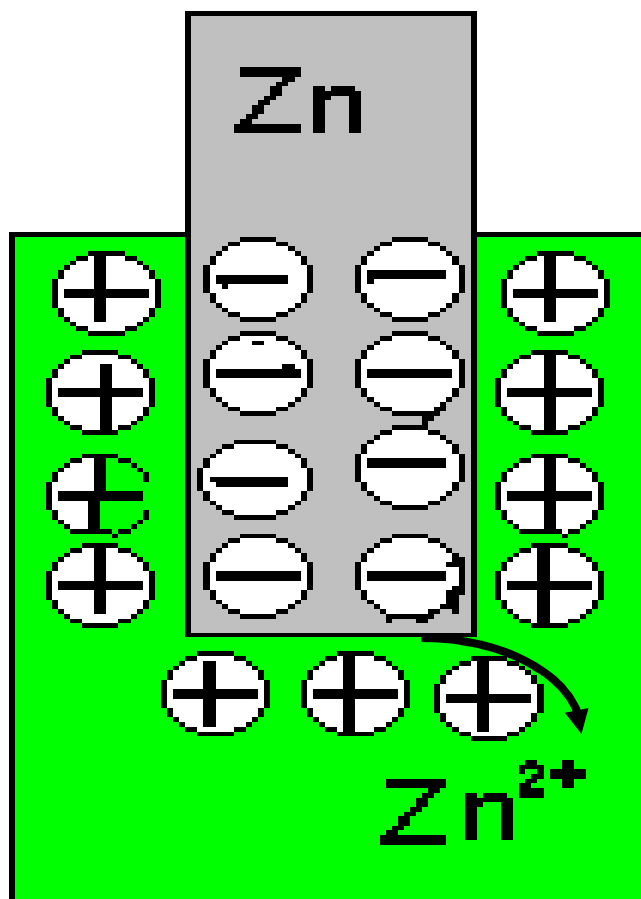
**окисление -  $\text{Red}_1 - ne = \text{Ox}_1$**

**восст-ние -  $\text{Ox}_2 + ne = \text{Red}_2$**

# Символическая запись электродов:

$Ox_1/Red_1$ ;  
 $Zn^{+2}/Zn$  :

$Ox_2/Red_2$   
 $Cu^{+2} / Cu$

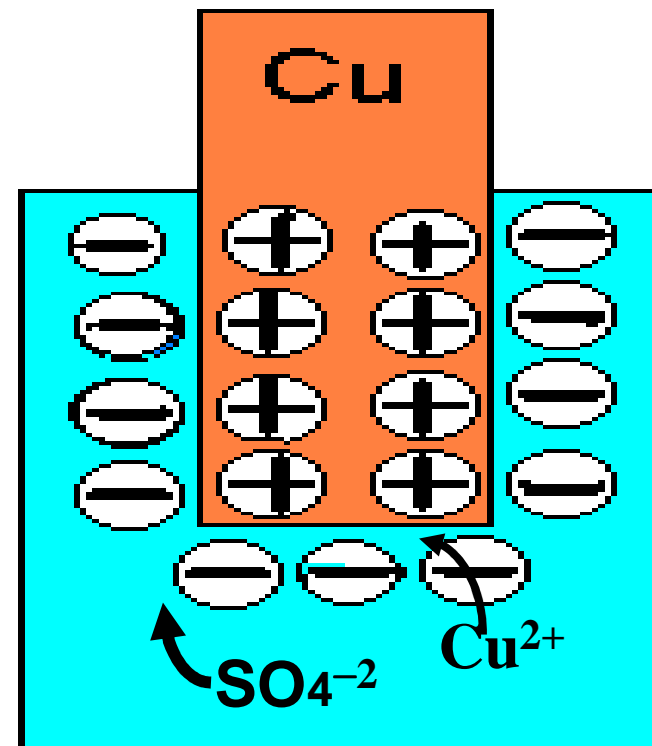
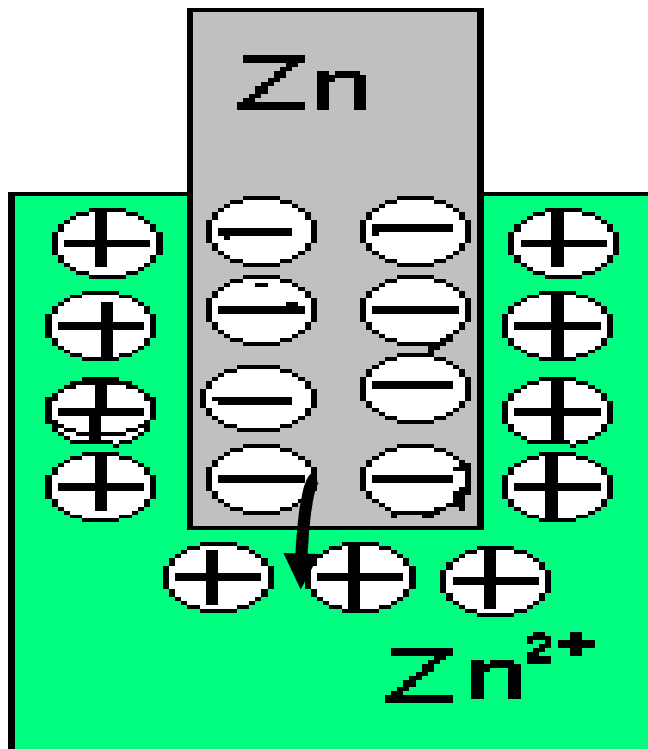


# Двойной электрический слой

образуется на границе раздела фаз

а) за счет выхода ионов **из металла**

б) за счет **адсорбции** ионов на поверхности металла



**Полное уравнение :**

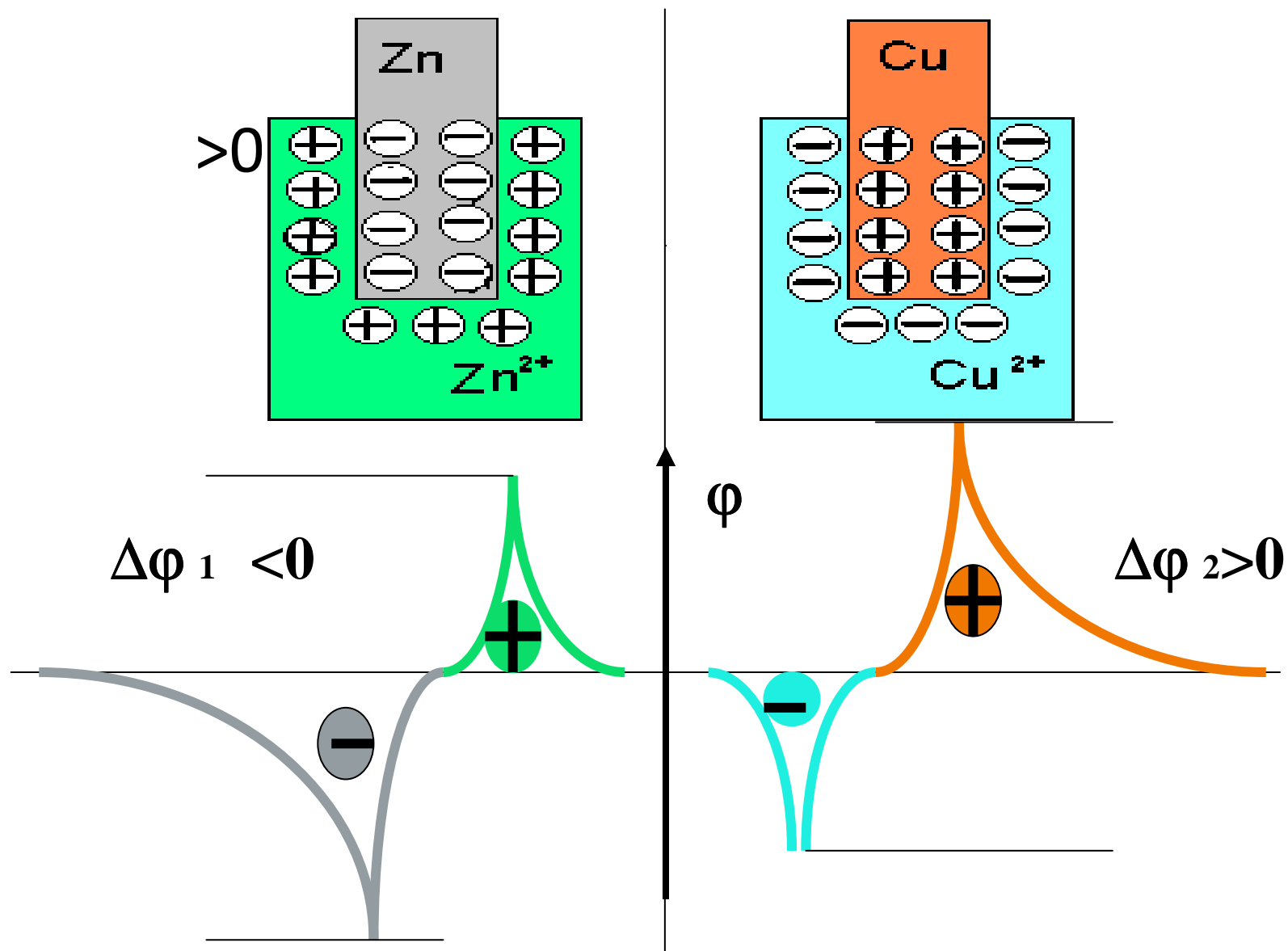


**Упрощенная запись:**



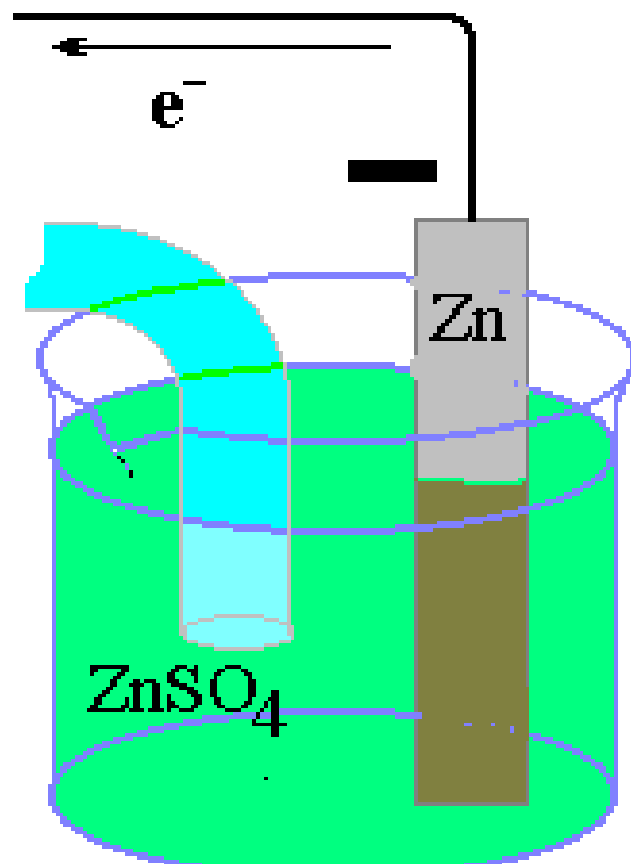
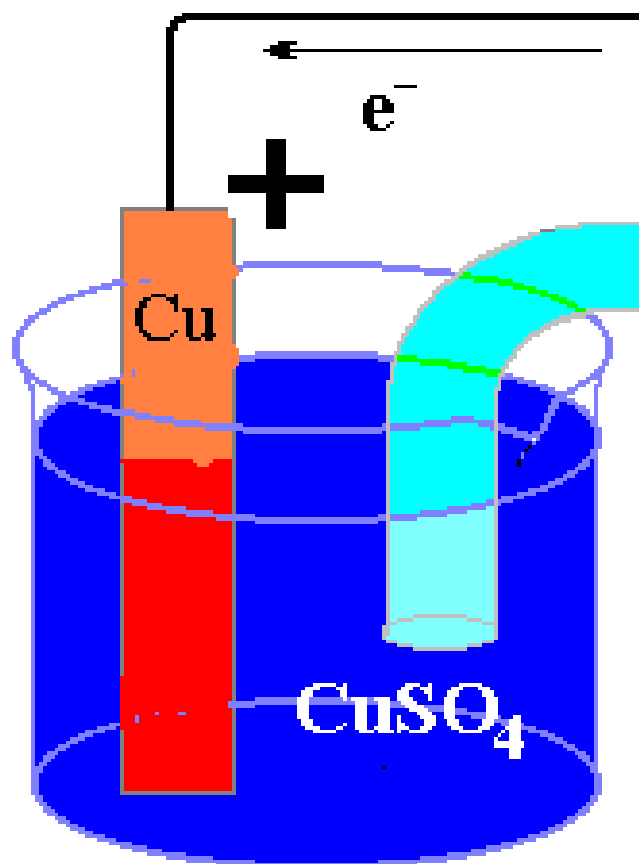
Стрелками указано направление  
реакций в **обычных** условиях

# Скачок потенциала на границе раздела фаз



- **Электродный потенциал ( $\varphi$ )**
  - величина **разности** потенциалов (со знаком «+» или «-»)
- $\varphi$  зависит от:
  - **природы** материала электрода
  - **концентрации** ионов в р-ре
  - **температуры**
  - **pH** среды

**Электрод 1-го рода –  
восстановленная форма –  
металл, окисленная – катион**

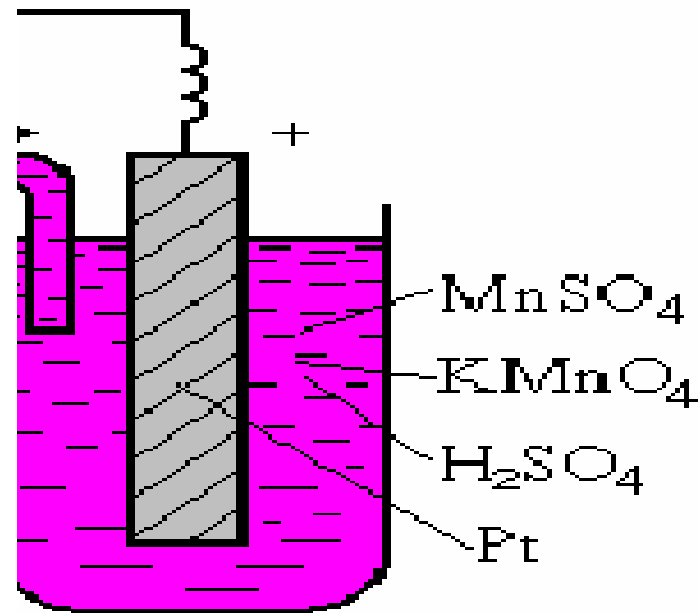




# Электрод 2-го рода

- **Металл, покрытый его нерастворимой солью (оксидом, гидроксидом)**
- $\text{Ag} | \text{AgCl}_{\text{ТВ}} | \text{Cl}^-$
- $\text{AgCl}_{\text{ТВ}} + e \rightarrow \text{Ag}_{\text{ТВ}} + \text{Cl}^-_{\text{р-р}}$

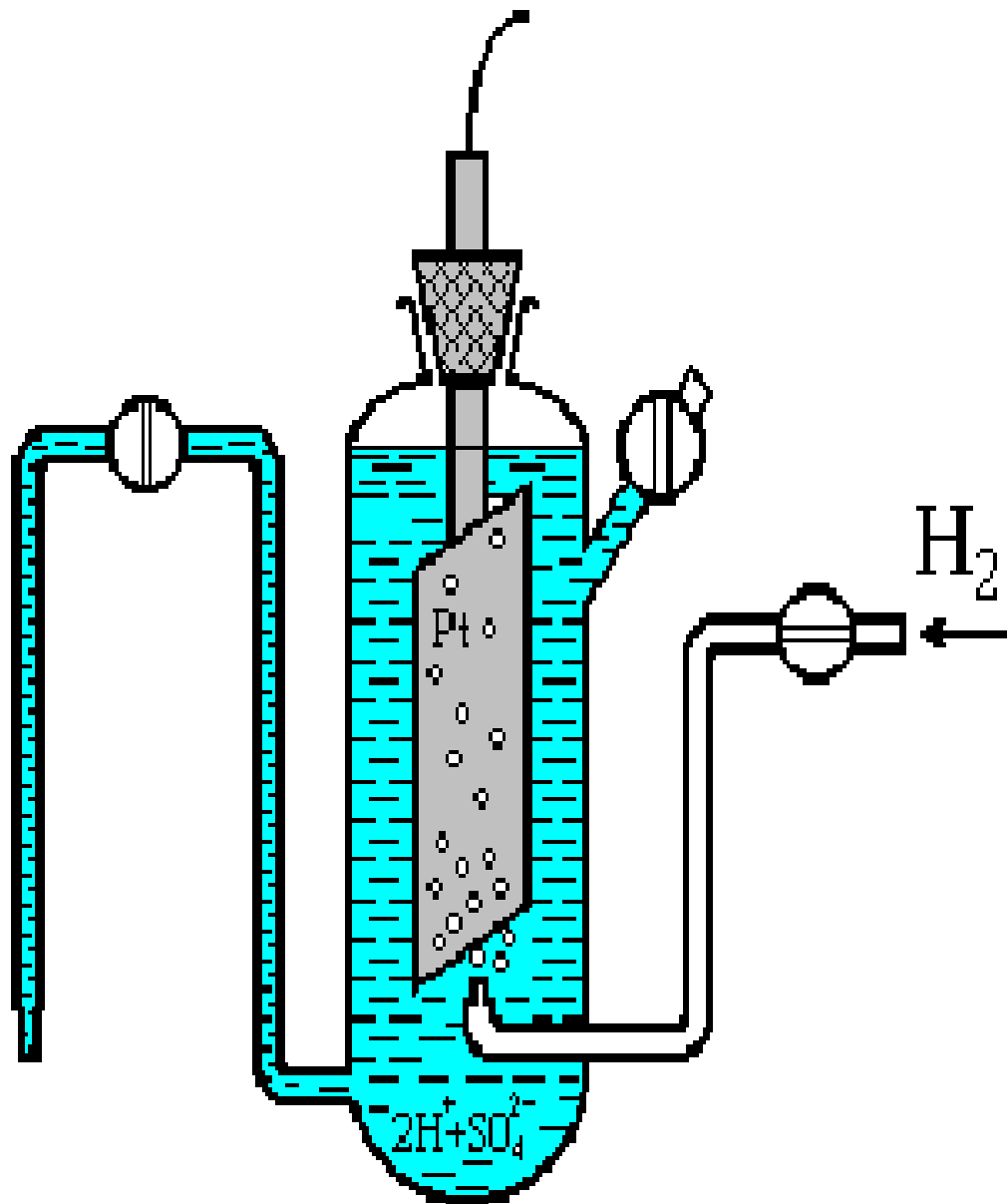
# Окислительно – восстановительный электрод



Cathode



# Стандартный водородный электрод – газовый эл-д



$\varphi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{В}$   
при станд. усл.

$$P_{(\text{H}_2)} = 10^5 \text{ Па}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$C = 1 \text{ моль/л}$$

- Связь потенциала и энергии:
- $-\Delta G = zF\Delta\varphi$  ( $z$  заряд носителя тока)
- Поэтому **абсолютное** значение электродного потенциала измерить **нельзя** (включает внутреннюю энергию)
- Условились принять за **0** потенциал водородного электрода в стандартном состоянии ( $P = 1$  атм,  $C = 1M$ )
- Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях **относительно** водородного электрода, называют

***стандартным электродным потенциалом***

## Ряд окисл. -восст. потенциалов

Полуреакция

$\varphi^0, \text{В}$



1,09



1,45



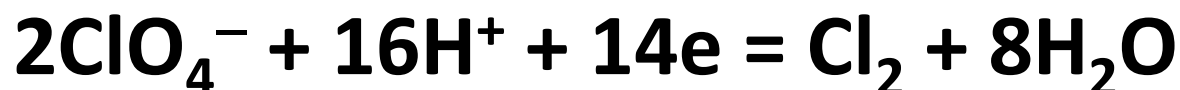
1,33



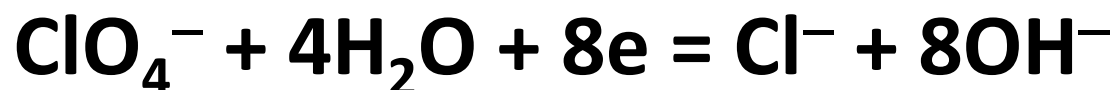
1,36



1,3



1,34



0,56

Полуреакции всегда записывают  
как реакции **восстановления!**

*Ряд напряжений металлов*

**или**

*Ряд активности металлов*

**Это металлы, выстроенные в ряд,  
по мере **увеличения** их  
**стандартных** электродных  
потенциалов**

**(Этот ряд верен **только** для  
стандартных условий, т.е.  $C = 1M$  и  
 $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ )**

# Электрохимический ряд активности металлов

Восст-ая активность **ме-лов** растет



Металл	Li	K	Ca	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr
Катион	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
φ°, В	-3,04	-3,00	-2,87	-2,36	-1,85	-1,67	-1,18	-0,76	-0,74

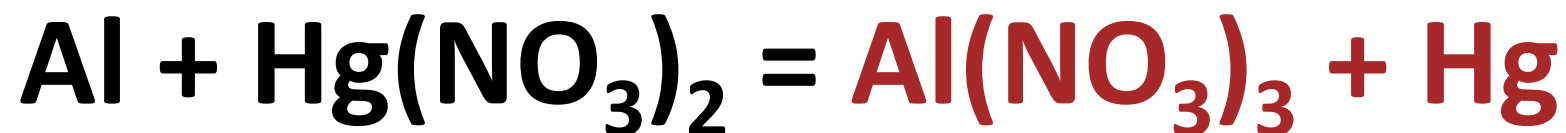
Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>
-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,2	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50

Ок-ая активность **ионов** растет



## *Свойства ряда напряжений металлов:*

- Каждый металл вытесняет из р-ров солей металлы, имеющие **большее** значение электродного потенциала



- Металлы, имеющие (-) потенциалы, вытесняют **водород** из растворов кислот – слабых окислителей





**Особенность ряда напряжений -  
активность металлов по  $\varphi^\circ$  и по  $I$  не  
всегда согласуются**

	Li	Ca	Na		Na	Li	Ca
$\varphi^\circ(\text{В}) =$	- 3,05	- 2,87	- 2,71	$I_1(\text{В}) =$	5,14	5,39	6,11

$I_1$  характеризует образование **свободных**  
(газ) катионов из **свободных** атомов:



$\varphi^\circ$  характеризует образование  
**гидратированных** катионов из атомов  
кристаллической решётки **металла**



# Направление ОВР

$$-\Delta G = zF\Delta\varphi$$

F – количество электричества, протекающего при растворении 1 моль-экв. в-ва (постоянная Фарадея) ; (F = 96487Кл/моль)

Z – заряд иона

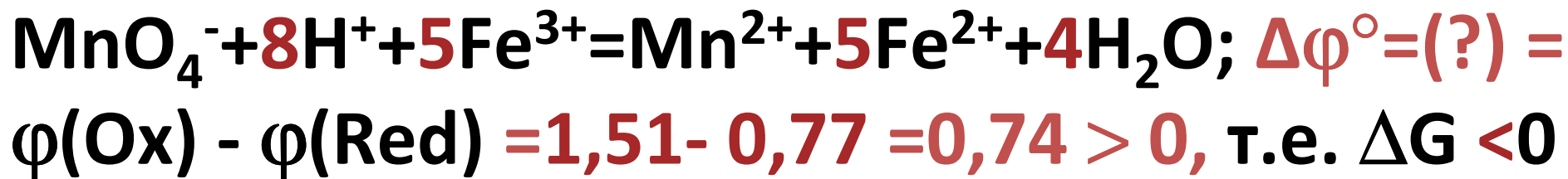
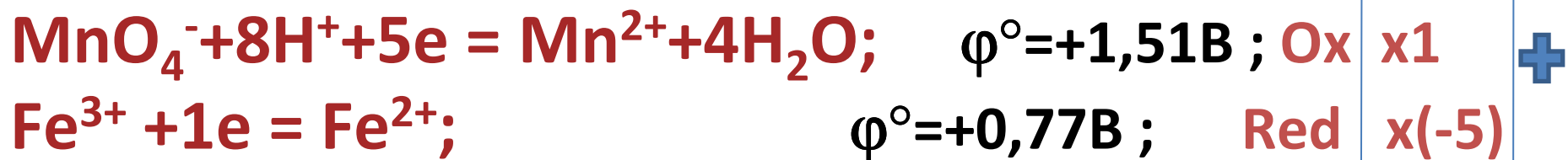
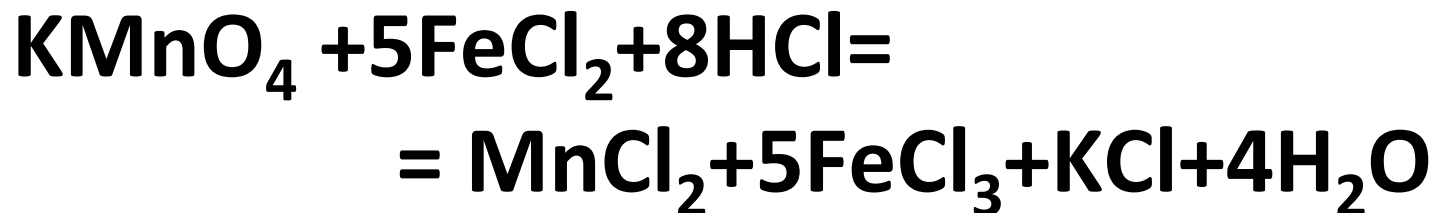
- Условие **прямого** направления процесса:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Ox}} - \varphi^{\circ}_{\text{Red}} > 0$$

- Для **обратного** направления процесса:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Ox}} - \varphi^{\circ}_{\text{Red}} < 0$$

## Пример . Определение направления реакции



***Реакция в прямом направлении  
возможна!***

Пример 2. Какой галоген способен  
восстановить  $\text{Fe}^{3+}$  в ст. условиях?

- $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$   $\varphi^\circ = 0,77\text{В}$
- $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$   $\varphi^\circ = 1,36\text{В}$
- $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$   $\varphi^\circ = 1,06\text{В}$
- $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$   $\varphi^\circ = 0,54\text{В}$
- $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$
- $\Delta\varphi = 0,77 - 0,54 > 0$ ; т.е. только  $\text{I}_2$

## Зависимость $\varphi$ от С и Т

- Ур. Вант-Гоффа:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

- В состоянии равновесия:

$$Q = K_p = \frac{Red^y}{Ox^x}$$

- Связь энергии и потенциала:

$$-\Delta G = zF\Delta\varphi$$

Тогда потенциал любого электрода будет иметь вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox^x}{Red^y}$$

(Уравнение **Нернста**)

**Ox** и **Red** - конц-я окисленной и восстановленной форм

**x** и **y** – стехиометрические коэффициенты

**n**- число электронов в полуреакции

**Для электрода, обратимого  
относительно  $M^{z+}$**



$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{z+}]$$

- **Для нормальных условий:**

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

- Уравнение Нернста применимо к любой полуреакции, требуется лишь заменить  $[M^{z+}]$  под логарифмом выражением для  $Q$  в степени **-1**.

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q^{-1},$$

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg Q^{-1}.$$

- Выражение для  $Q$ , **подобно константе равновесия** для полуреакции, записанной в направлении восстановления



Например, для полуреакции



$$\frac{1}{Q} = \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

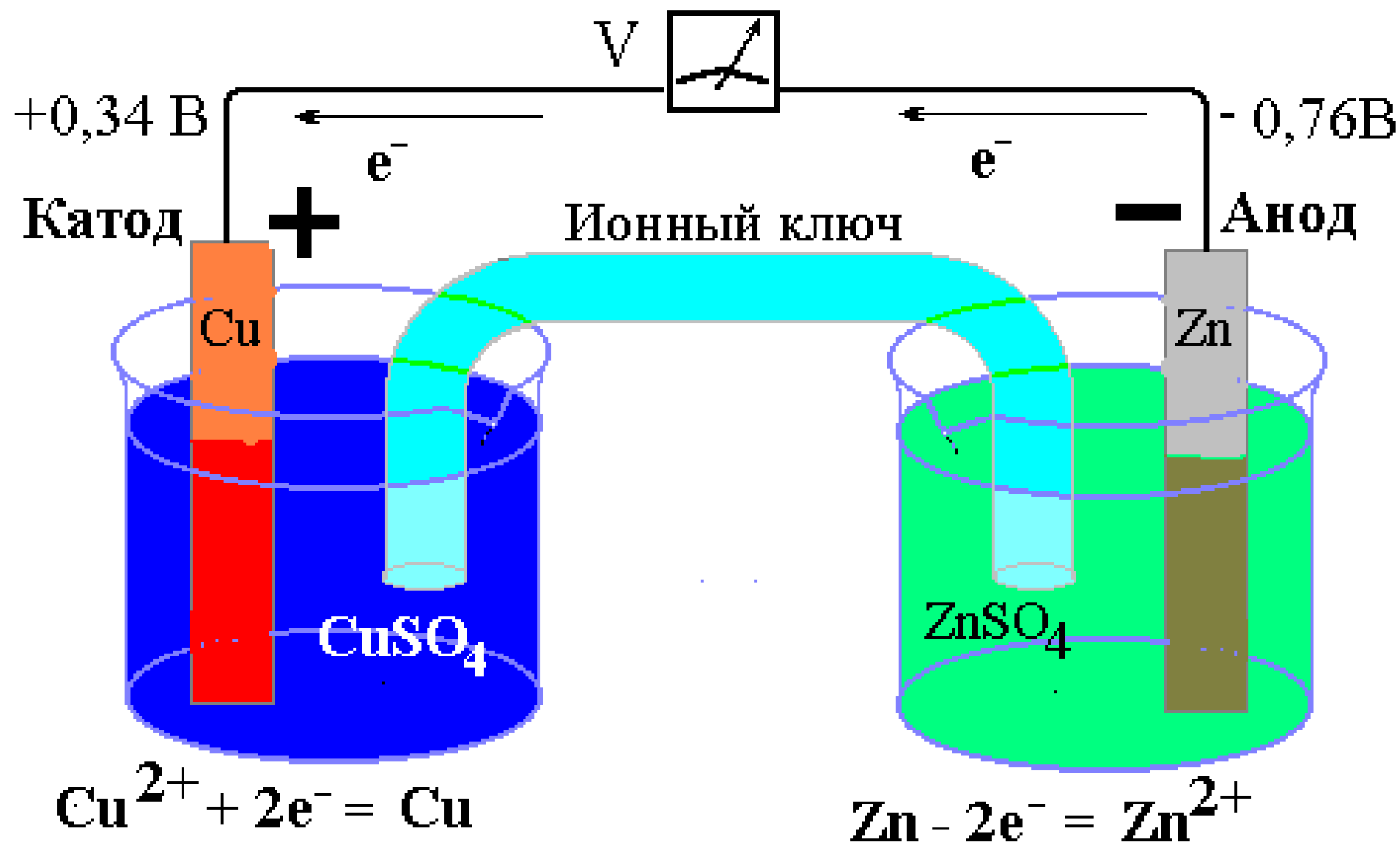
- концентрация воды в разб. растворах является константой (55,5 моль/л), она включается в Q

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

# Химические источники тока

- **Гальванические элементы**
- **Концентрационные элементы**
- **Топливные элементы**
- **Аккумуляторы**

# Гальванический элемент



# • Гальванический элемент

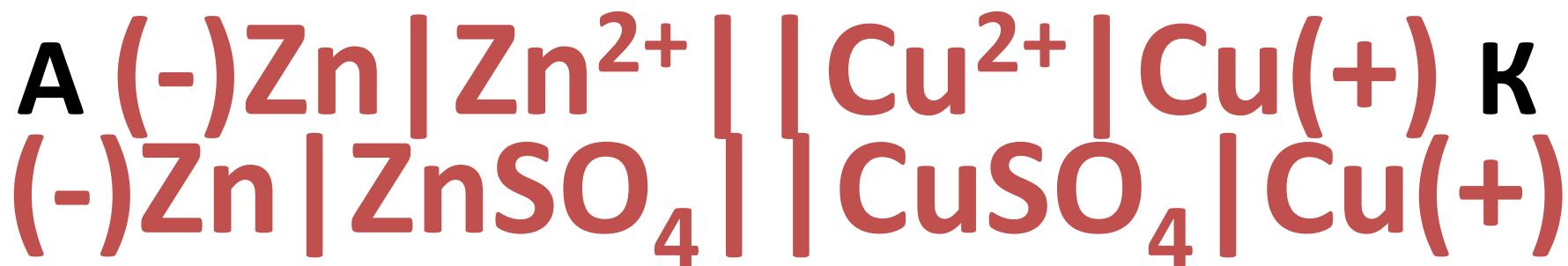
состоит из:

**анода** (процесс **окисления**) – Zn

**катода** (- **восстановления**) – Cu,

погружённых в раствор соотв. соли

Символическая запись:



- Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является **разность** электродных потенциалов (электродвижущая сила - ЭДС) двух **ОКИСЛИТ.-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ** систем, соединенных между собой ИОННЫМ КЛЮЧОМ:

$$\text{ЭДС} = \Delta \varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{кат}} - \varphi^{\circ}_{\text{ан}} > 0$$

- Для г.э. Zn/Cu

$$\text{ЭДС} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

- Это соответствует (в СИ):

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ} = -2 \times 96487 \times 1,1 = -212271 \text{ Дж/моль} = -212,3 \text{ кДж/моль}$$

*Гальванический элемент на ОВР,  
в которой нет **металла** среди  
реагентов*

- $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$   
 $= 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Здесь все реагенты **в растворе.**
- Используют Pt-электрод для **токосъёма и катализа ОВР**

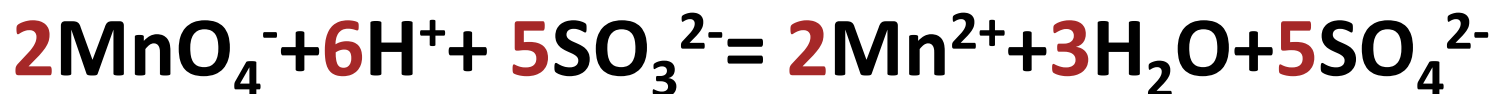
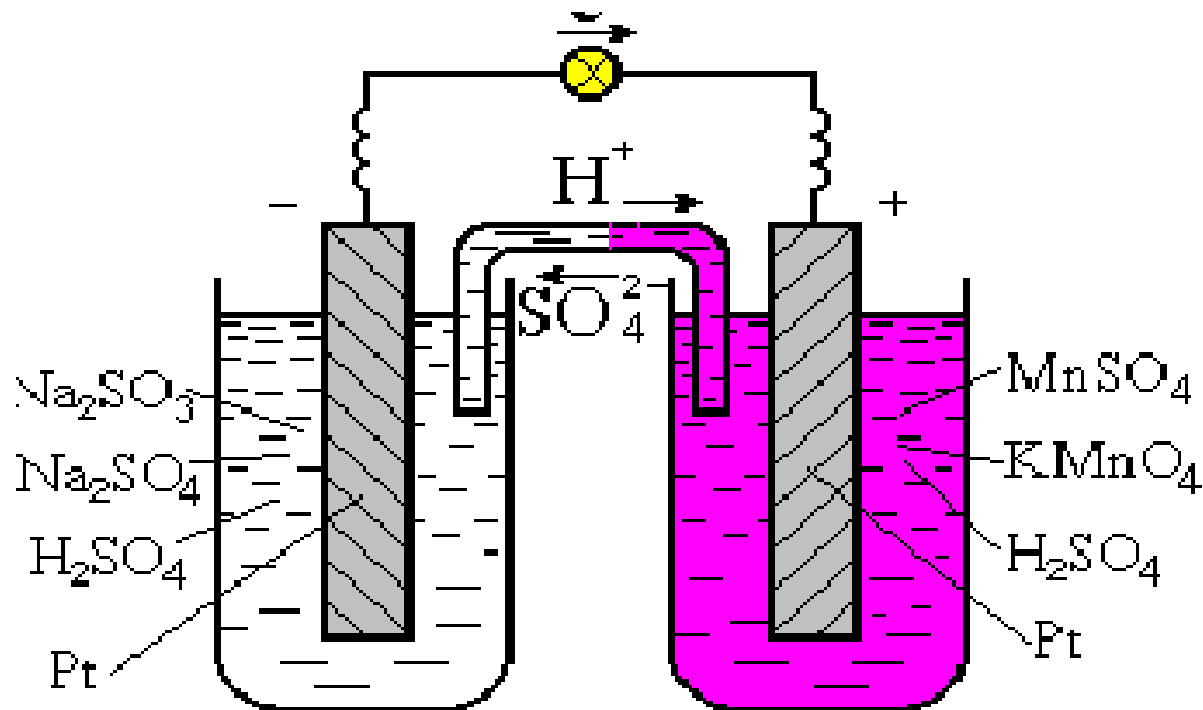


Схема э/х – цепи Г.Э.



## Концентрационный элемент



Электроды отличаются только  
концентрацией соли в растворе:  $C_1 < C_2$

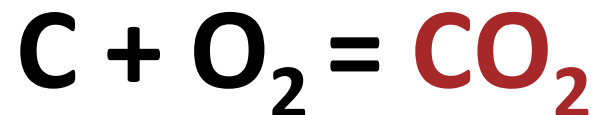
$$\Delta \varphi^\circ = 0$$

$$E^\circ = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_2}{C_1}$$



# Топливный элемент (ТЭ)

- Это источник тока, построенный на одной из «топливных» ОВР:



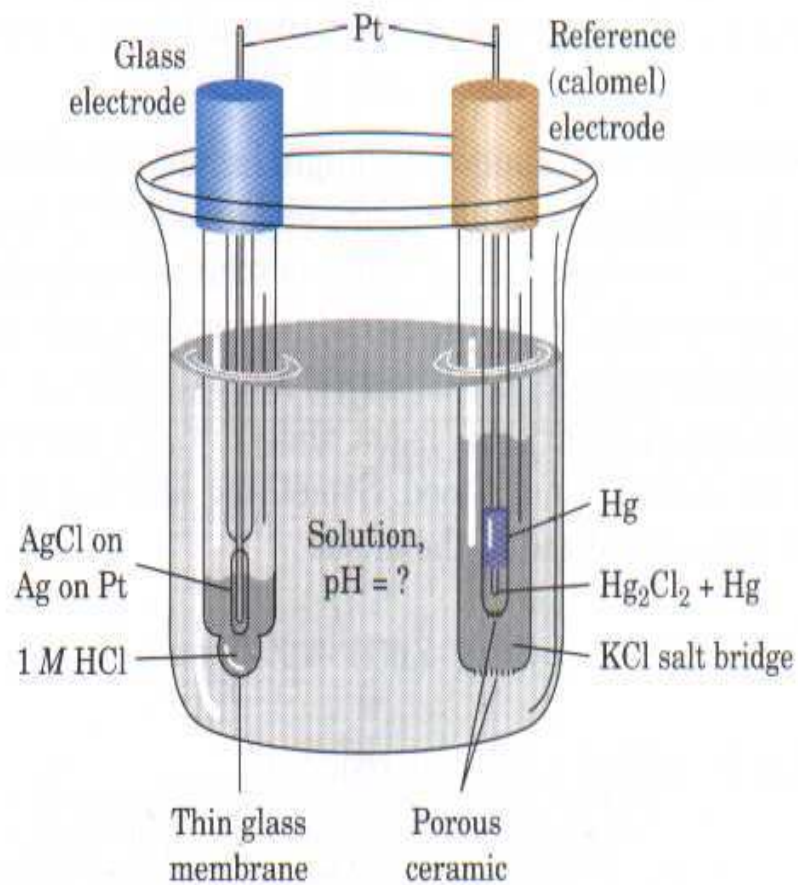
В ТЭ происходит **прямое** преобразование **химической** энергии в **электрическую**

# Водородно-кислородный ТЭ

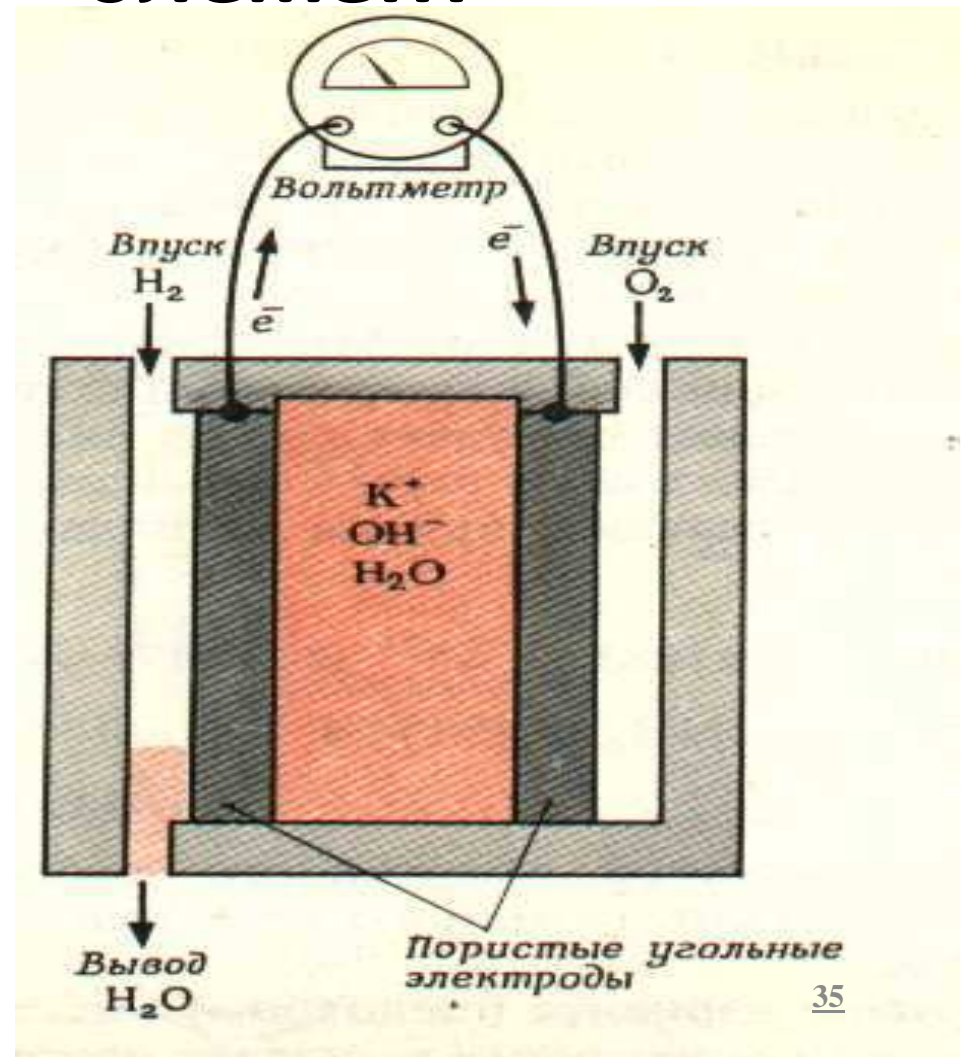
- $\text{H}_2(\text{C}) | \text{OH}^- , \text{H}_2\text{O} | (\text{C}) \text{O}_2$
- Полуреакции (на графитовых эл-дах):
- (А)  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ,  $\varphi^\circ = -0,83\text{В}$
- (К)  $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$   $\varphi^\circ = +0,4\text{В}$
- Токообразующая реакция:
- $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{к}} - \varphi^\circ_{\text{а}} = 0,4 - (-0,83) = +1,23\text{В}$

# Практическое приложение ГЭ

## pH - метр

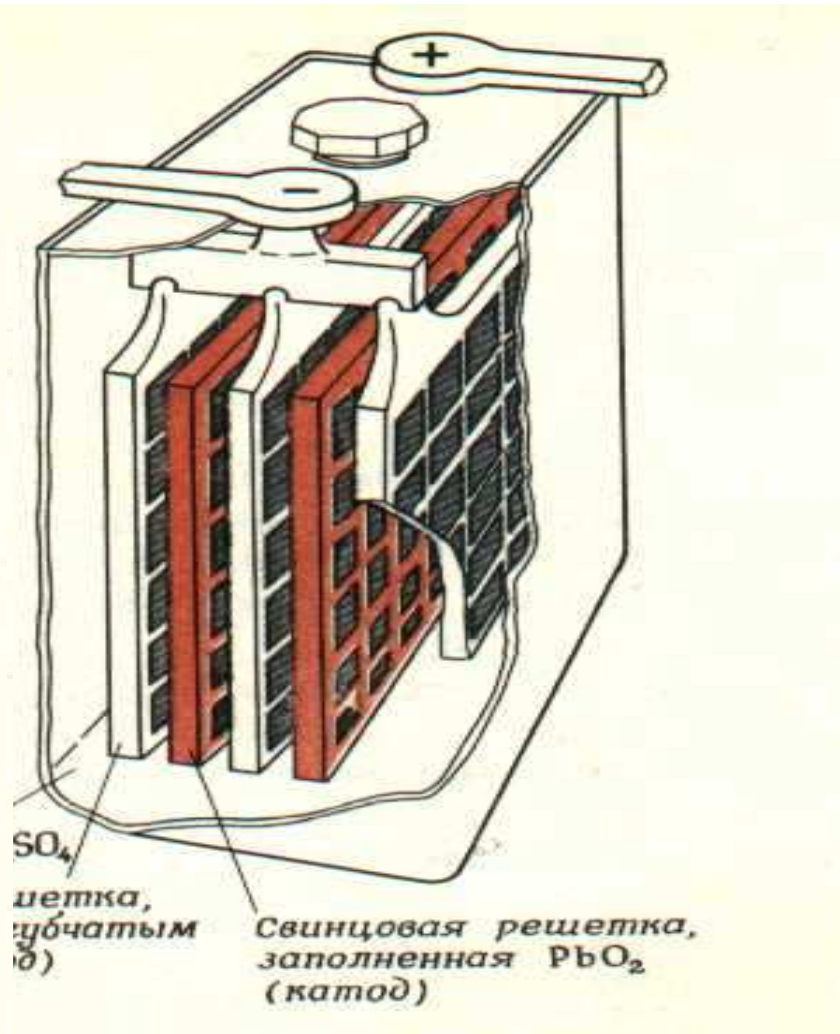
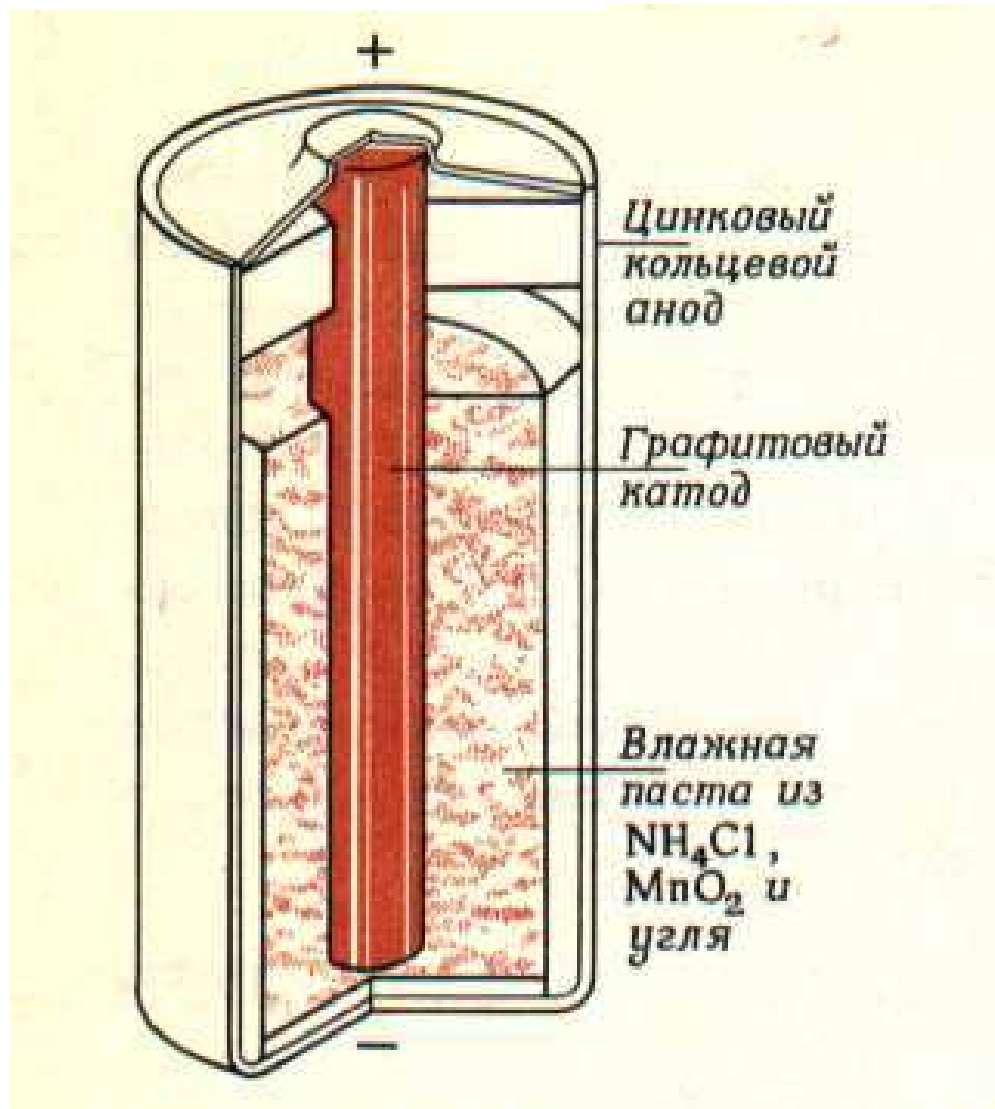


## топливный элемент



# батарея

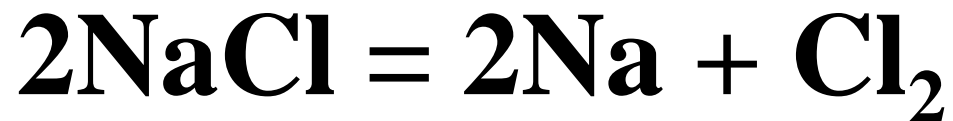
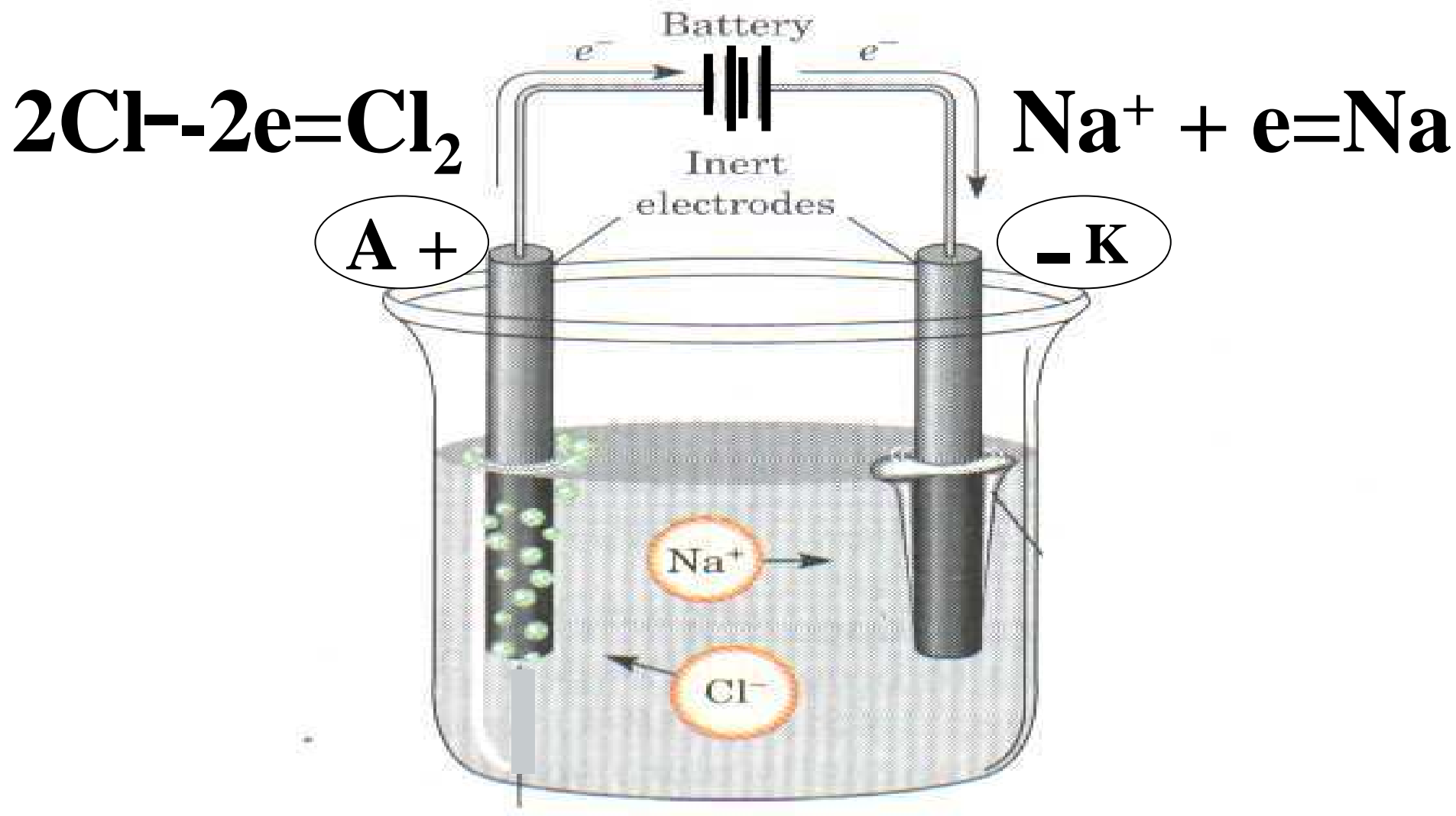
# Свинцовый аккумулятор



# Электролиз

- Это **ок.-вос. реакция**, вызываемая электрическим током при прохождении его через раствор или расплав электролита
- Электролиз - не самопроизвольный, а вынужденный процесс ( $\Delta G > 0$ ), **направлен против работы ГЭ**
- Движущая сила электролиза – **внешнее напряжение**, прикладываемое к электродам, которое заставляет катионы и анионы двигаться к катоду и к аноду

# Электролиз расплава соли



# Электродные процессы- - разрядка ионов

- Если напряжение электролиза больше разности потенциалов

$$U_{эл} > \varphi_a - \varphi_k ,$$

то это вызывает разрядку:

(-) анионов на (+) аноде

(+) катионов – на (-) катоде

- Полярные молекулы воды адсорбированы как на катоде, так и на аноде

# Реакции при электролизе расплава NaCl

Полуреакции на электродах:



Токообразующая реакция:





# Факторы, влияющие на электролиз

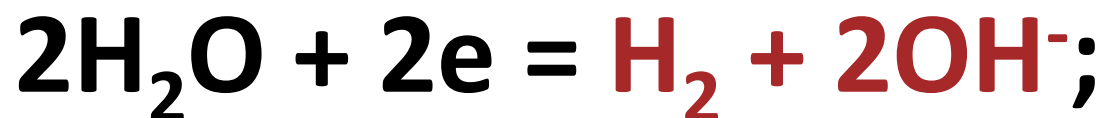
- Состав электролита
- Материал электрода
- Температура
- Напряжение
- Плотность тока и др.

# Последовательность разрядки ионов

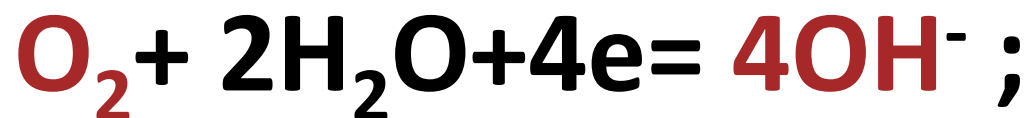
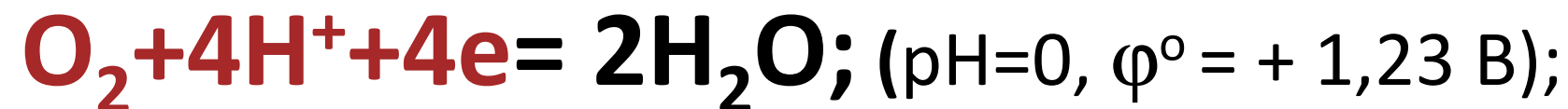
- На катоде **восстанавливаются** катионы в порядке **уменьшения** их потенциалов (справа – налево по ряду активности металлов: ***Au* → *Li*** )
- На аноде **окисляются** анионы в порядке **возрастания** их потенциалов (***I*<sup>-</sup> → *Br*<sup>-</sup> → *Cl*<sup>-</sup>**)

# Электрохимия воды

Вода, как составная часть раствора электролита, участвует в **электродных** процессах



(pH=14,  $\varphi^\circ = -0,828$  В; pH=7,  $\varphi^\circ = -0,41$  В)



(pH=7,  $\varphi^\circ = +0,401$  В)

# Правила электролиза разбавленных растворов

- 1. Катионы от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Be}^{2+}$  на катоде не восстанавливаются, восстанавливается **вода**
- 2. Катионы от  $\text{Al}^{3+}$  до  $\text{H}^+$  на катоде **восст.-ваются вместе с водой** (2-е реакции)
- 3. Катионы, стоящие после водорода, восстанавливаются на катоде **сами**, вода не восстанавливается
- 4. На аноде сами окисляются только **одноатомные анионы**, кроме  $\text{F}^-$  ( $\text{HF}_2^-$ ); в случае многоатомных – окисляется **вода**

Металл	Li	K	Ca	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr
Катион	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
φ°, В	-3,04	-3,00	-2,87	-2,36	-1,85	-1,67	-1,18	-0,76	-0,74

Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>
-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,2	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50

## На катоде:

 Ме не вос-ся в р-ре, а вос-ся вода

 Вос-ся металл и вода

 Вос-ся металл

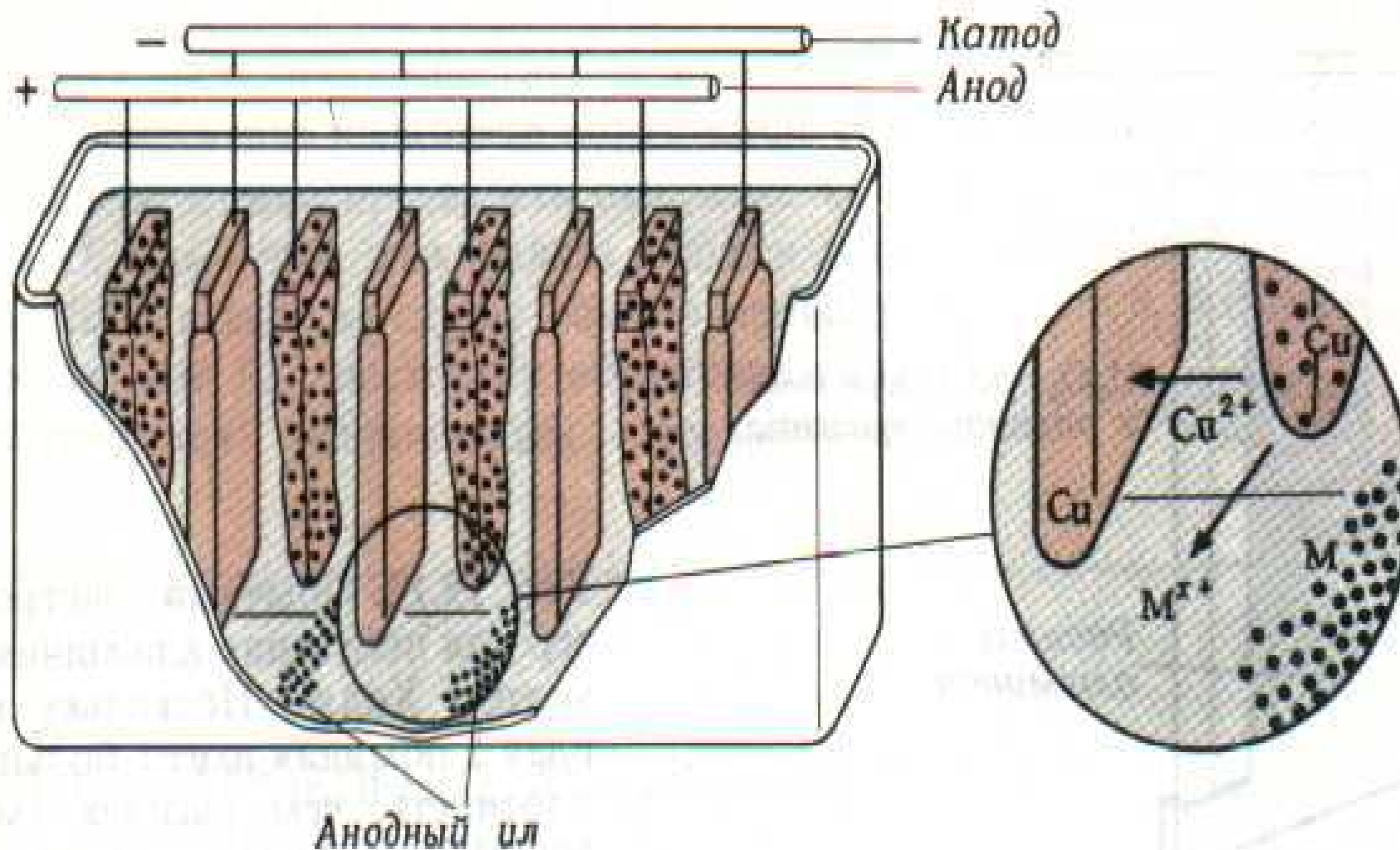
# Электролиз с активным анодом



Токообразующая реакция:



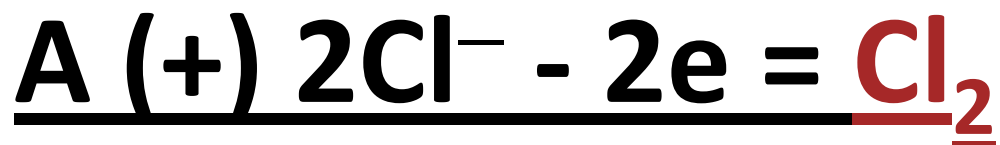
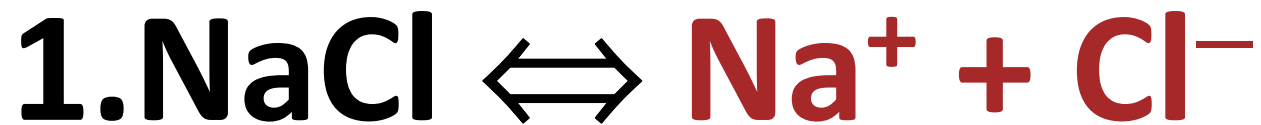
# Рафинирование металла



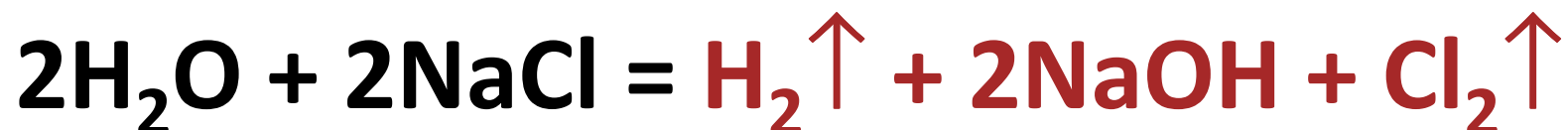
## Очистка меди

## ПРИМЕРЫ

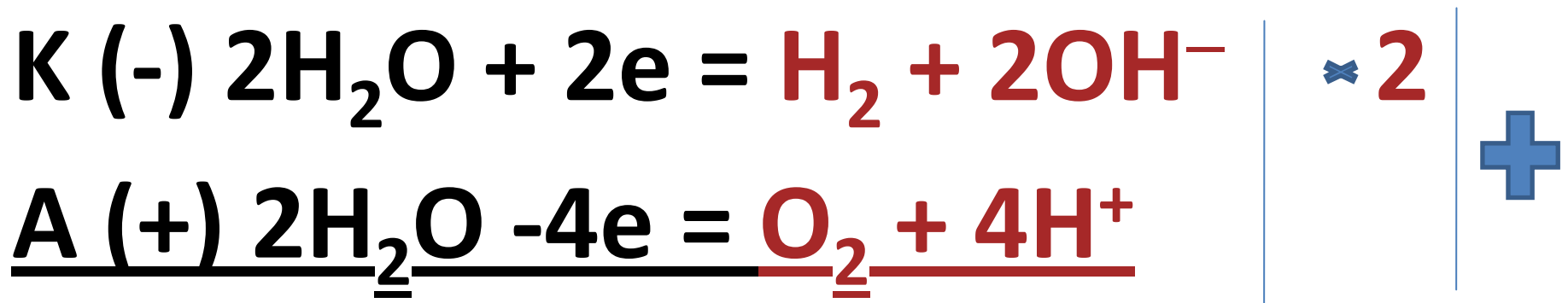
Электролиз водных р-ров солей  
с инертным анодом

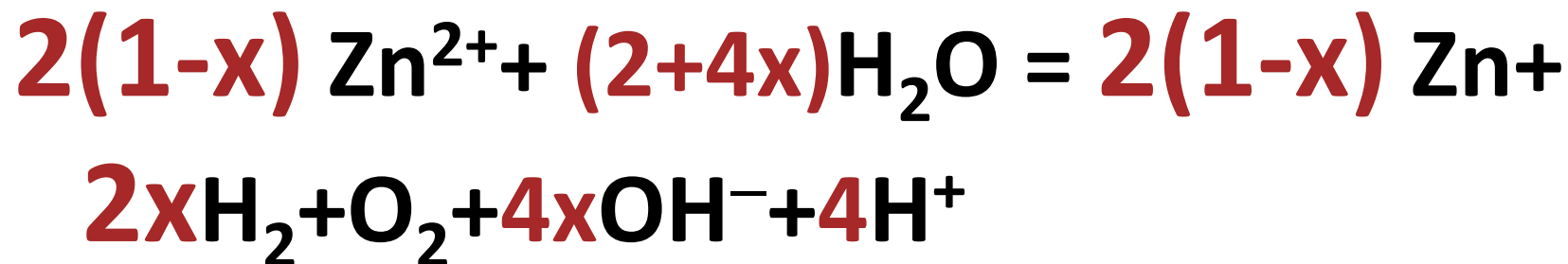
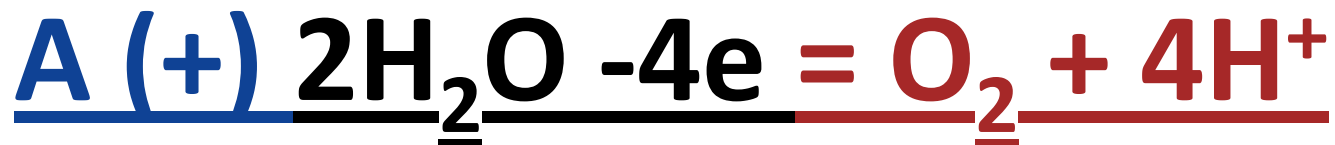
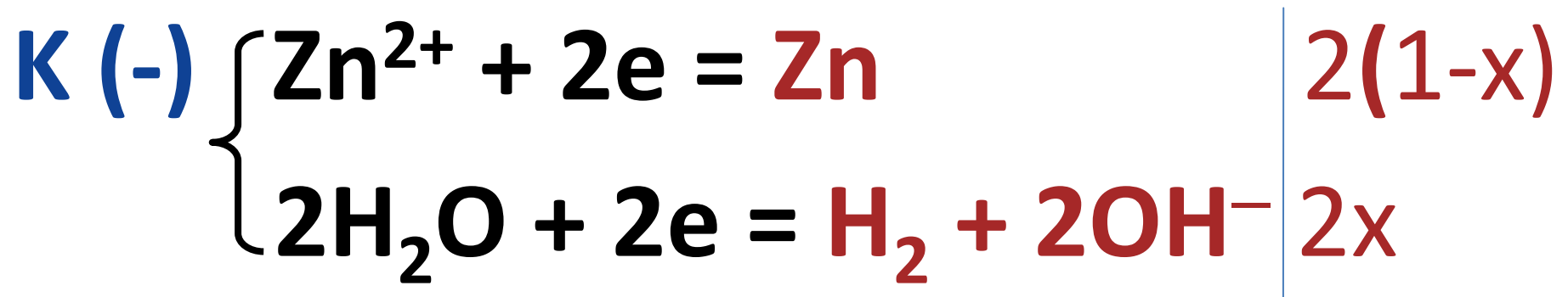
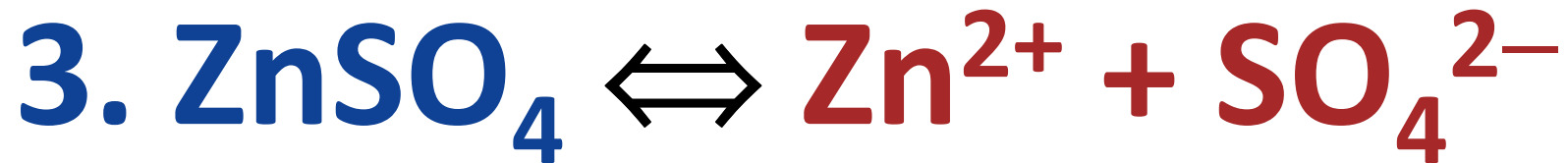


*Токообразующая реакция:*









- **Минимальное напряжение разрядки ( $U_{\text{разр}}$ ),**
- **равно разности окис.-восстанов-х потенциалов полуреакций:**

$$U_{\text{эл-за}} > U_{\text{разр}} = \varphi_{\text{ox}} - \varphi_{\text{red}}$$

**Для NaCl:**

$$\varphi^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$$

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

# Поляризация (ПЛ) электродов

- это изменение потенциала при протекании тока:

$$\Delta\varphi_{\text{п}} = \varphi_{\text{i}} - \varphi_{\text{р}}$$

Это изменение также называют

## Перенапряжением (ПН)

- ПЛ и ПН зависят от:
  - Природы электрода и электролита
  - Электропроводности электролита
  - Скорости э/х процесса
  - Мех. обработки поверхности электрода

## Виды перенапряжения (ПН) и поляризации (ПЛ)

- по месту - **катодная, анодная**
- При изменении природы электрода – **химическая поляризация**
- концентрации электролита – **концентрационная поляризация**
- **ПЛ и ПН м.б. связаны с замедленностью э/х стадии разрядки (Еа) – э/х поляризация (ПН)**

## Закономерности для ПН

- Чем благороднее металл, тем  $<$  ПН
- На газовых эл-дах ПН  $>$ , чем на эл-дах I-го рода
- ПН **уменьшается** с увеличением электропроводности электролита
- Шероховатость электрода **увеличивает** ПН

Пример: р-р  $\text{NiCl}_2$  на Pt – эл-дах

- Катод: (-)  $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$
- Pt покрывается Ni, **понижение  $\varphi(\text{Red})$**
- Анод: (+)  $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$
- Pt пропитывается  $\text{Cl}_2$  (вместо  $\text{H}_2$ ), **повышение  $\varphi(\text{Ox})$**
- $U_{\text{эл-за}} = \varphi(\text{Ox}) - \varphi(\text{Red})$   
**возрастает**

## Законы Фарадея (1832 г)

- Масса превращенного на электроде вещества, пропорциональна **количеству электричества**, прошедшего через р-р или расплав



При пропускании одинакового **количества электричества** через разные электролиты образуется равное **количество эквивалентов** вещества



$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F} \quad V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

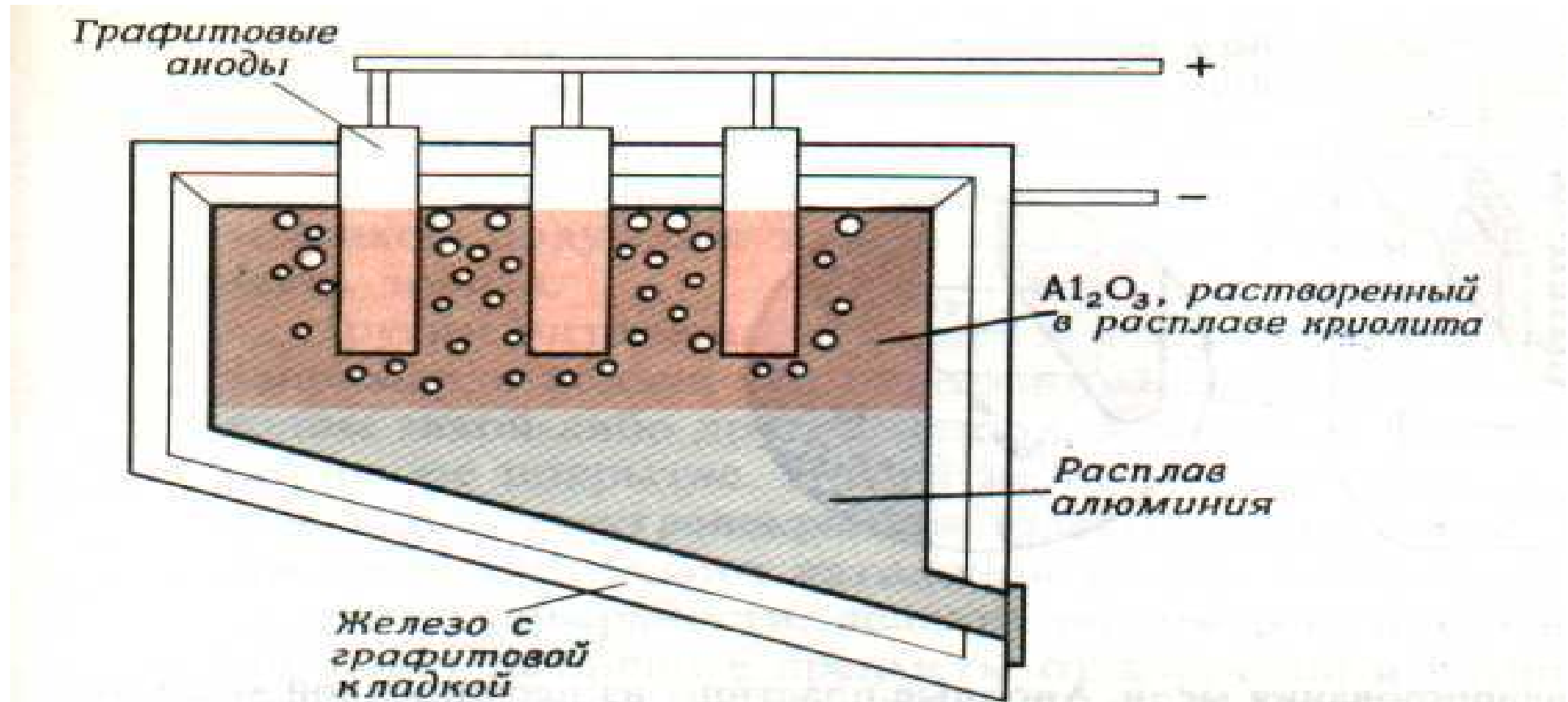
**$M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента**

**$I$  - сила тока [А]**

**$t$  - время [сек]**

**$F = 96487$  Кл - пост. Фарадея – это количество электричества, которое необходимо для превращения 1 эквивалента вещества**

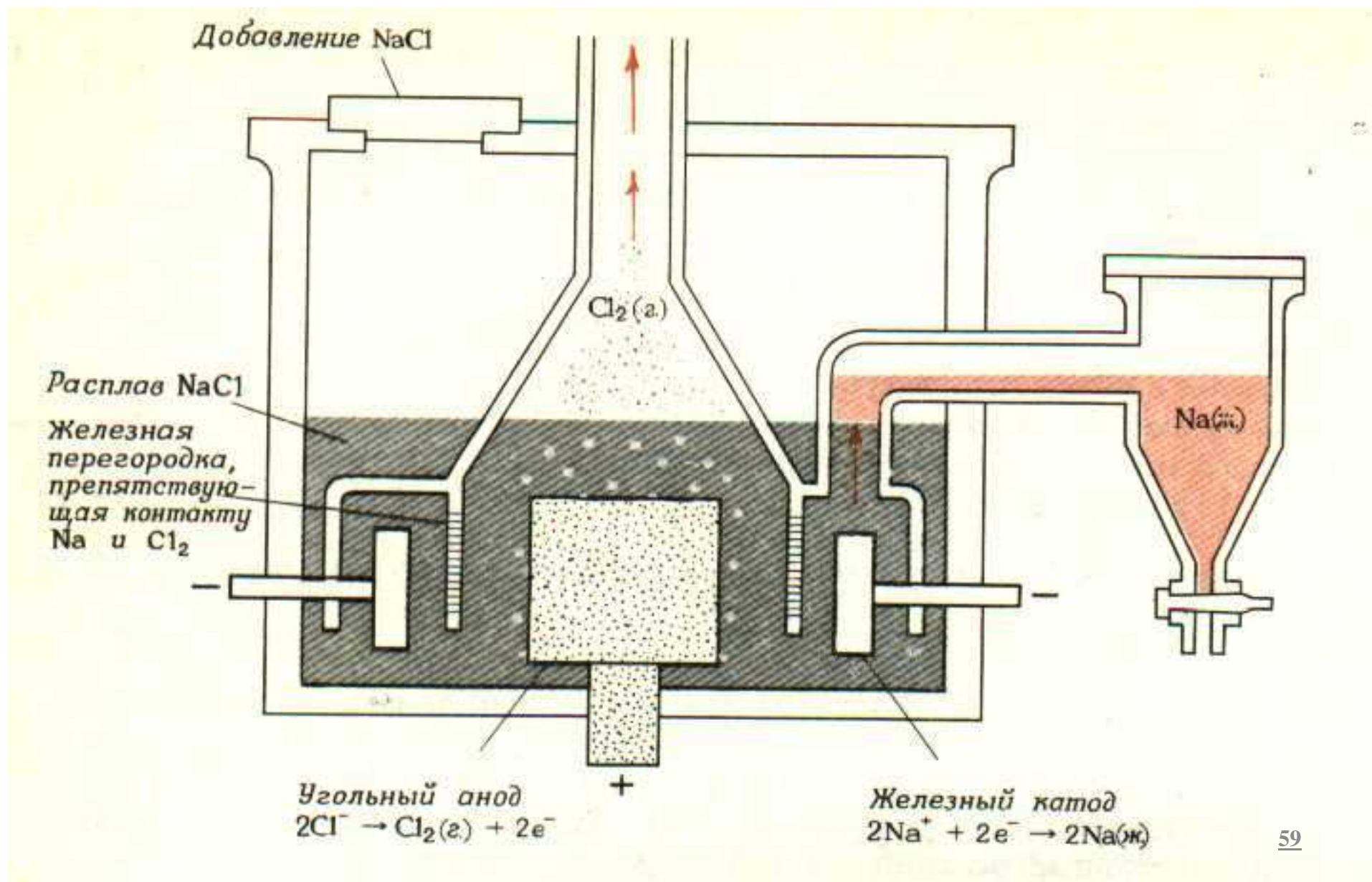
# Промышленное оформление электролиза в производстве Al



дах происходят реакции:



# Промышленное оформление электролиза в производстве Na и Cl<sub>2</sub>



# Промышленное оформление электролиза при нанесении $M$ в качестве покрытий

