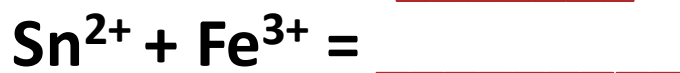
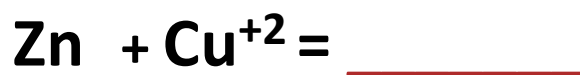
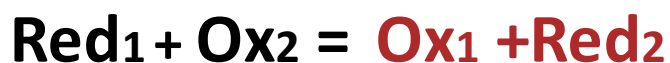


# Электрохимические процессы

1. Электродный потенциал
2. Гальванический элемент
3. Электролиз

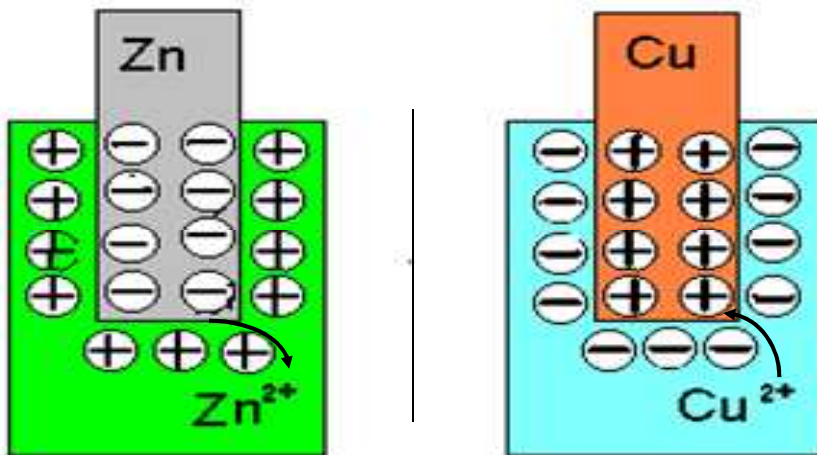
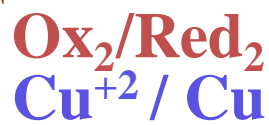
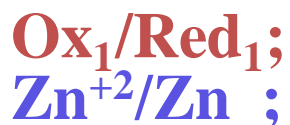
Эл/х процессы – это химические процессы с \_\_\_\_\_ заряда, т.е. \_\_\_\_\_



окисление -  $\text{Red}_1 - \underline{\hspace{2cm}}$

восст-ние -  $\text{Ox}_2 + \underline{\hspace{2cm}}$

## Символическая запись электродов:

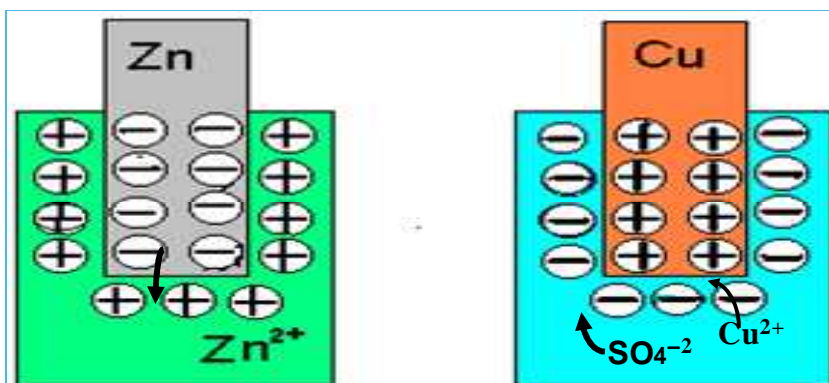


## Двойной электрический слой

образуется на границе раздела фаз

а) за счет выхода ионов **из** \_\_\_\_\_

б) за счет \_\_\_\_\_ ионов на поверхности металла



уравнение :



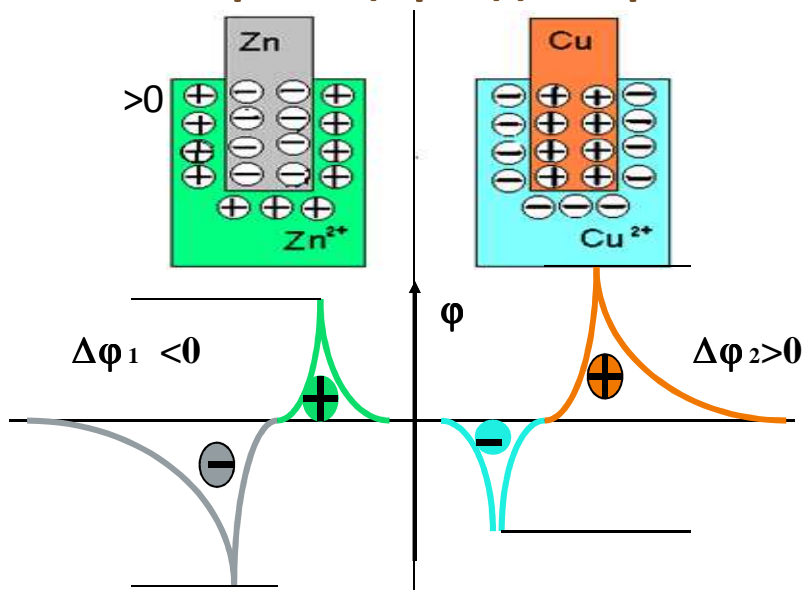
запись:



Стрелками указано направление реакций в \_\_\_\_\_ условиях

5

### Скачок потенциала на границе раздела фаз



6

• **Электродный потенциал ( $\phi$ )**

- величина \_\_\_\_\_ потенциалов (со знаком «+» или «-»)

•  $\phi$  зависит от:

- \_\_\_\_\_ материала электрода

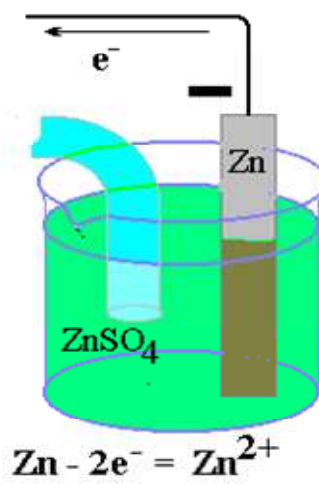
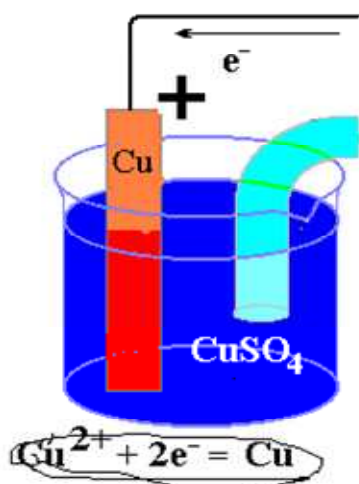
- \_\_\_\_\_ ионов в р-ре

- \_\_\_\_\_

- \_\_\_\_\_ среды

7

**Электрод 1-го рода –  
восстановленная форма – \_\_\_\_\_,  
окисленная – \_\_\_\_\_**



8

## Электрод 2-го рода

- **Металл, покрытый его**

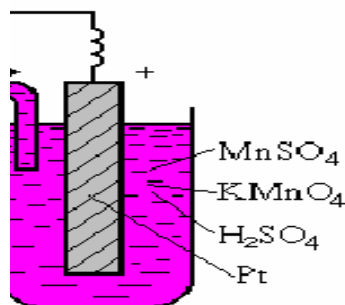
**(оксидом, гидроксидом)**

- **$\text{Ag} | \text{AgCl}_{\text{ТВ}} | \text{Cl}^-$**

- **$\text{AgCl}_{\text{ТВ}} + e \rightarrow$  \_\_\_\_\_**

9

## Окислительно – восстановительный электрод

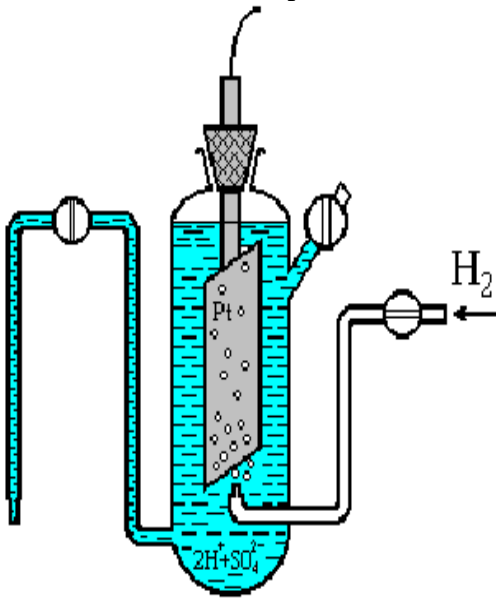


Cathode  
 **$\text{Pt} | \text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}$**

**$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + e =$  \_\_\_\_\_**

10

## Стандартный водородный электрод – газовый эл-д



$\Phi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = \underline{\hspace{1cm}} \text{ В}$   
при станд. усл.

$P_{(\text{H}_2)} = \underline{\hspace{1cm}}$

$T = \underline{\hspace{1cm}}$

$C = \underline{\hspace{1cm}}$

11

- Связь потенциала и энергии:
- $-\Delta G = \underline{\hspace{1cm}}$  ( $z$  заряд носителя тока)
- Поэтому  $\underline{\hspace{1cm}}$  значение электродного потенциала измерить  $\underline{\hspace{1cm}}$  (включает внутреннюю энергию)
- Условились принять за  $\underline{\hspace{1cm}}$  потенциал водородного электрода в стандартном состоянии ( $P=1 \text{ атм}$ ,  $C=1\text{M}$ )
- Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях  $\underline{\hspace{1cm}}$  водородного электрода, называют

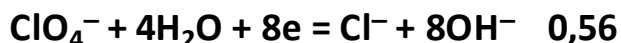
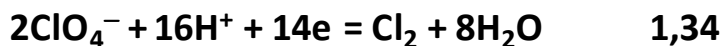
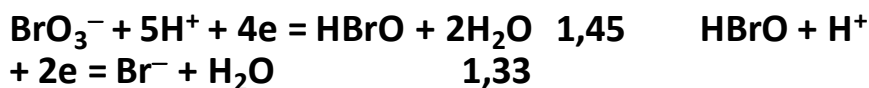
***стандартным электродным потенциалом***

12

## Ряд окисл. -восст. потенциалов

Полуреакция

$\varphi^0, \text{В}$



Полуреакции всегда записывают  
как реакции \_\_\_\_\_

13

*Ряд напряжений металлов*

или

*Ряд активности металлов*

Это металлы, выстроенные в ряд,  
по мере \_\_\_\_\_ их  
\_\_\_\_\_ электродных  
потенциалов

(Этот ряд верен \_\_\_\_\_ для  
стандартных условий, т.е.  $C = \underline{\quad}$  ,  
 $P = \underline{\quad}$  ,  $T = \underline{\quad}$  К)

14

## Электрохимический ряд активности металлов

Восст-ая активность мет-в растёт

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 растёт

### Свойства ряда напряжений металлов:

- Каждый металл вытесняет из р-ров солей металлы, имеющие \_\_\_\_\_
- значение электродного потенциала



- Металлы, имеющие (\_\_\_) потенциалы, вытесняют \_\_\_\_\_ из растворов кислот – слабых окислителей

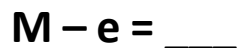




**Особенность ряда напряжений -  
активность металлов по  $\varphi^\circ$  И по  $I_1$  \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ согласуются**

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 \_\_\_\_\_  
 (газ) катионов из \_\_\_\_\_ атомов:



$\varphi^\circ$  характеризует образование  
 \_\_\_\_\_ катионов из атомов  
 кристаллической решётки \_\_\_\_\_



17

## Направление ОВР

$$-\Delta G = \underline{\hspace{2cm}}$$

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

Z – заряд иона

- Условие \_\_\_\_\_ направления процесса:

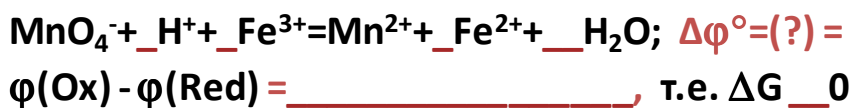
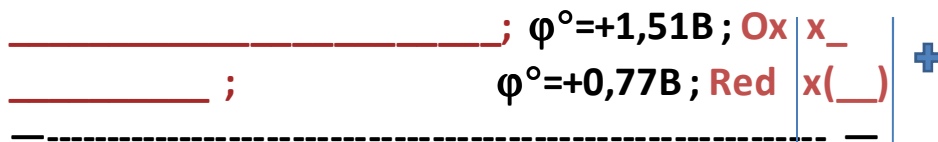
$$\varphi^\circ_{\text{Ox}} - \varphi^\circ_{\text{Red}} \underline{\hspace{1cm}}$$

- Для \_\_\_\_\_ направления процесса:

$$\varphi^\circ_{\text{Ox}} - \varphi^\circ_{\text{Red}} \underline{\hspace{1cm}}$$

18

### Пример 1. Определение направления реакции



*Реакция в прямом направлении*

*возможна!*

19

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

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

20



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



**Ох = \_\_\_\_\_ Red = \_\_\_\_\_**

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 +$$

- Для нормальных условий:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 +$$

23

- Уравнение Нернста применимо к любой полуреакции, требуется лишь заменить  $[M^{z+}]$  под логарифмом выражением для \_\_\_\_\_

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 +$$

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^0 +$$

- Выражение для Q \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_ для полуреакции, записанной в направлении восстановления

24

Например, для полуреакции  
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{1}{Q}$$



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

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{-----}$$

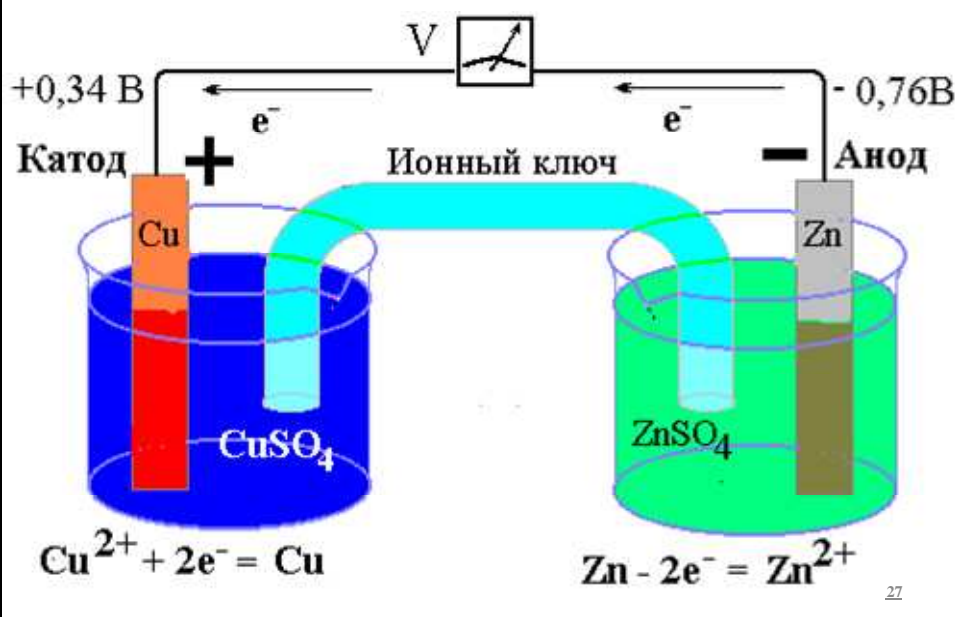
25

## Химические источники тока

- Гальванические элементы
- Концентрационные элементы
- Топливные элементы
- Аккумуляторы

26

# Гальванический элемент



## • Гальванический элемент

состоит из:

**анода** (процесс \_\_\_\_\_) – Zn

**катода** (- \_\_\_\_\_) – Cu,

погружённых в раствор соотв. соли

Символическая запись:

A      K  
(-) \_\_\_\_\_ (+)



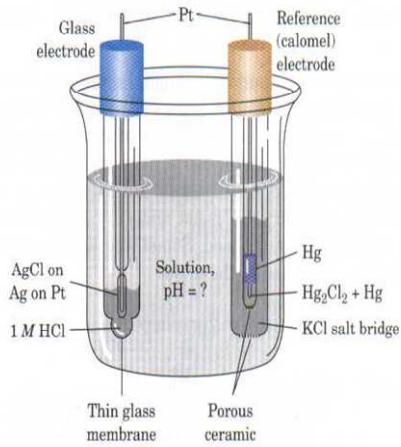




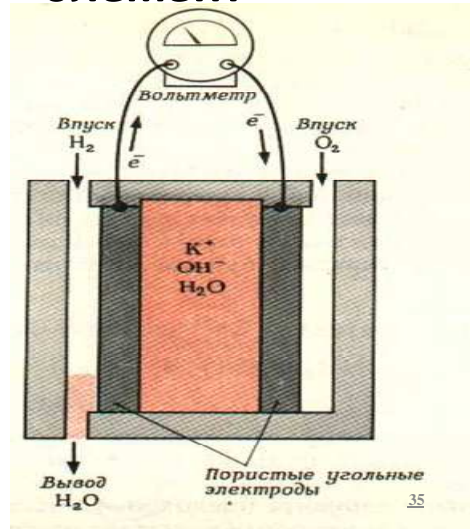


# Практическое приложение ГЭ

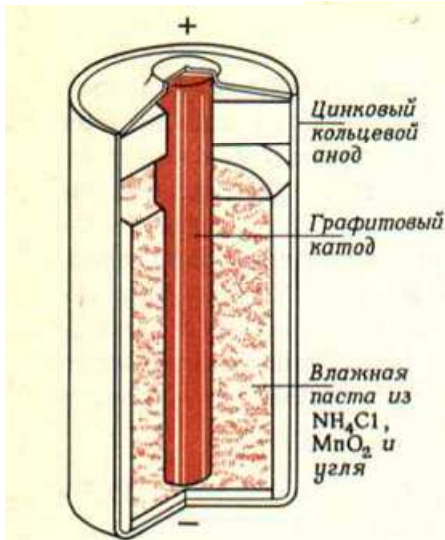
## pH - метр



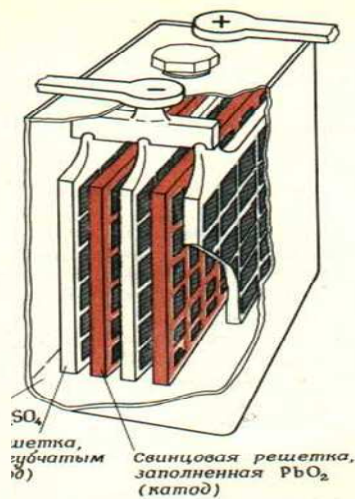
## топливный элемент



## батарея



## Свинцовый аккумулятор

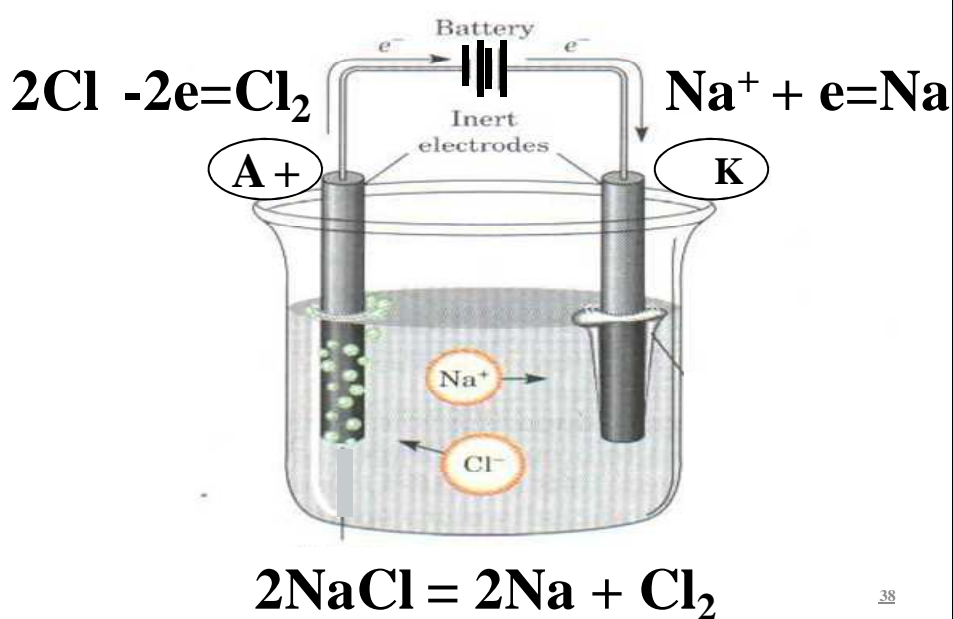


## Электролиз

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

37

## Электролиз расплава соли



38

## Электродные процессы - разрядка ионов

- Если напряжение электролиза больше разности потенциалов

$$U_{эл} \text{ ___ } \varphi_a - \varphi_k,$$

то это вызывает разрядку:

(-) \_\_\_\_\_ на (+) \_\_\_\_\_

(+) \_\_\_\_\_ – на (-) \_\_\_\_\_

- Полярные молекулы \_\_\_\_\_ адсорбированы как на катоде, так и на аноде

39

## Реакции при электролизе расплава NaCl

Полуреакции на электродах:

A(+) \_\_\_\_\_

K(-) \_\_\_\_\_

Токообразующая реакция:

\_\_\_\_\_

40

## Факторы, влияющие на электролиз

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

41

## Последовательность разрядки ионов

- На катоде \_\_\_\_\_ катионы в порядке \_\_\_\_\_ их потенциалов (справа – налево по ряду активности металлов: *Au* \_\_ *Li*)
- На аноде \_\_\_\_\_ анионы в порядке \_\_\_\_\_ их потенциалов ( $I^-$  \_\_  $Br^-$  \_\_  $Cl^-$ )

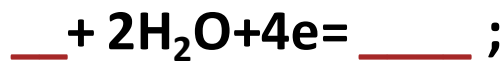
42

## Электрохимия воды

Вода, как составная часть раствора электролита, участвует в \_\_\_\_\_ процессах



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



(pH=7,  $\varphi^\circ = +0,401 \text{ В}$ )

43

## Правила электролиза разбавленных растворов

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

44

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

45

## Электролиз с активным анодом

катод (Cu): Cu \_\_\_\_\_

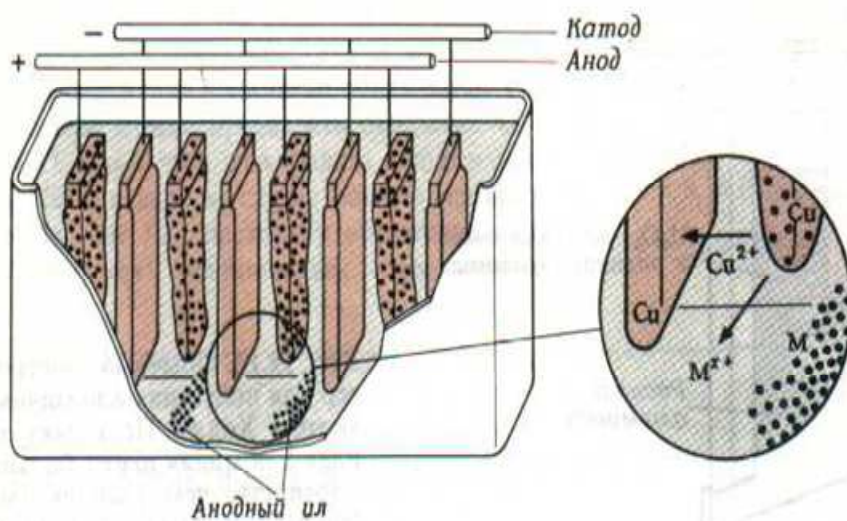
анод (Cu): Cu \_\_\_\_\_

Токообразующая реакция:

$Cu^{2+} + Cu^0 =$  \_\_\_\_\_ ;  $\Delta\varphi^0 =$  \_\_\_\_\_

46

## Рафинирование металла



### Очистка меди

47

### ПРИМЕРЫ

Электролиз водных р-ров солей  
с инертным анодом

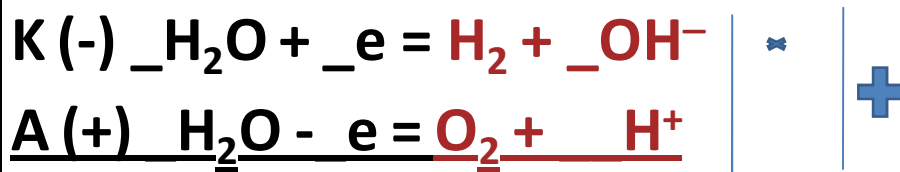


Токообразующая реакция:



48





49



50

• **Минимальное напряжение разрядки ( $U_{\text{разр}}$ )**

- равно \_\_\_\_\_ окисл.-восстанов-х потенциалов полуреакций:

$$U_{\text{эл-за}} - U_{\text{разр}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Для NaCl:

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

$$U_{\text{разр}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

51

**Поляризация (ПЛ) электродов**

- это изменение потенциала при протекании тока:

$$\Delta\varphi_{\text{п}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Это изменение также называют

**перенапряжением (ПН)**

- ПЛ и ПН зависят от:

- \_\_\_\_\_ электрода и электролита
- \_\_\_\_\_ электролита
- \_\_\_\_\_ э/х прцесса
- \_\_\_\_\_ поверхности электрода

52

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

- по месту - \_\_\_\_\_ поляризация
- При изменении природы электрода – \_\_\_\_\_ поляризация
- - концентрации электролита – \_\_\_\_\_ поляризация
- ПЛ и ПН м.б. связаны с замедленностью э/х стадии разрядки (Еа !) – \_\_\_\_\_ (ПН)

53

## Закономерности для ПН

- Чем благороднее металл, тем \_\_ ПН
- На газовых эл-дах ПН \_\_, чем на эл-дах I-го рода
- ПН \_\_\_\_\_ с увеличением электропроводности электролита
- Шероховатость электрода \_\_\_\_\_ ПН

54


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

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

55

### Законы Фарадея (1832 г)

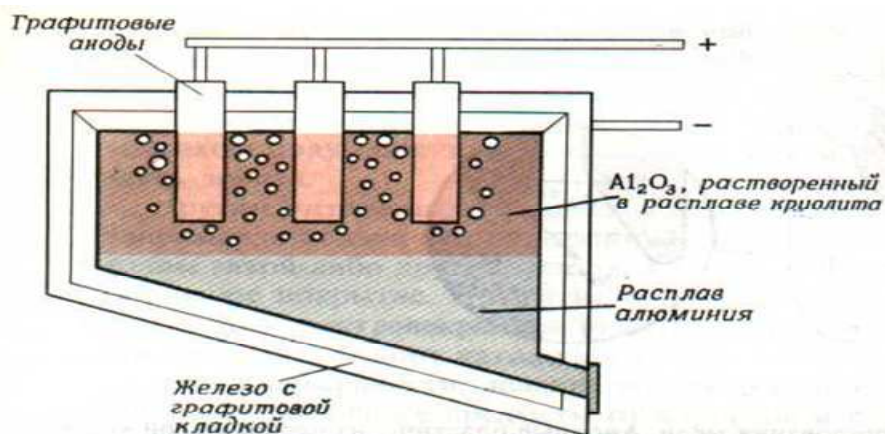
- Масса превращенного на электроде вещества, пропорциональна, \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ прошедшего через р-р или расплав

 При пропускании одинакового \_\_\_\_\_ через разные электролиты образуется равное \_\_\_\_\_

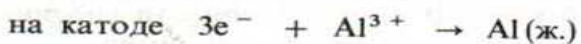
 вещества

56

## Промышленное оформление электролиза в производстве Al

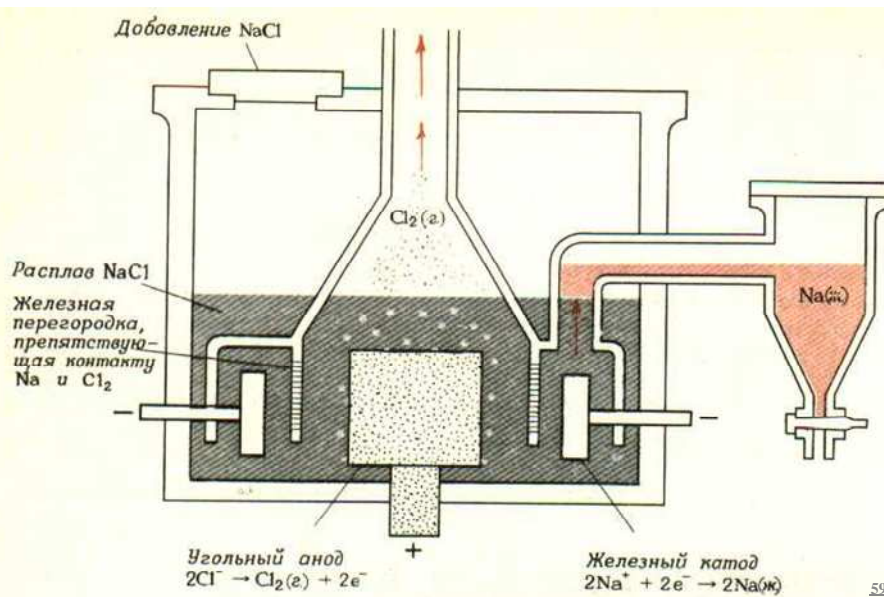


В электролизерах происходят реакции:



58

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



59

Промышленное оформление  
электролиза  
при нанесении М в качестве покрытий

