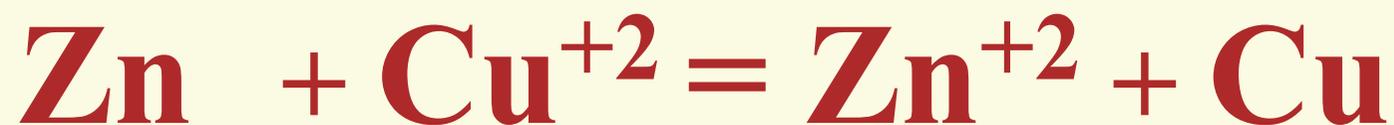
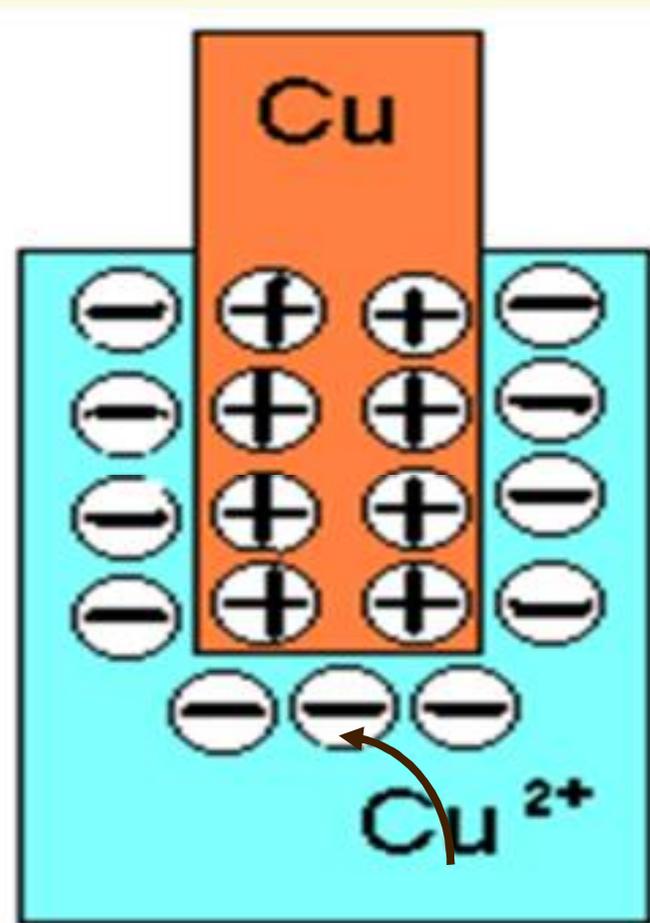
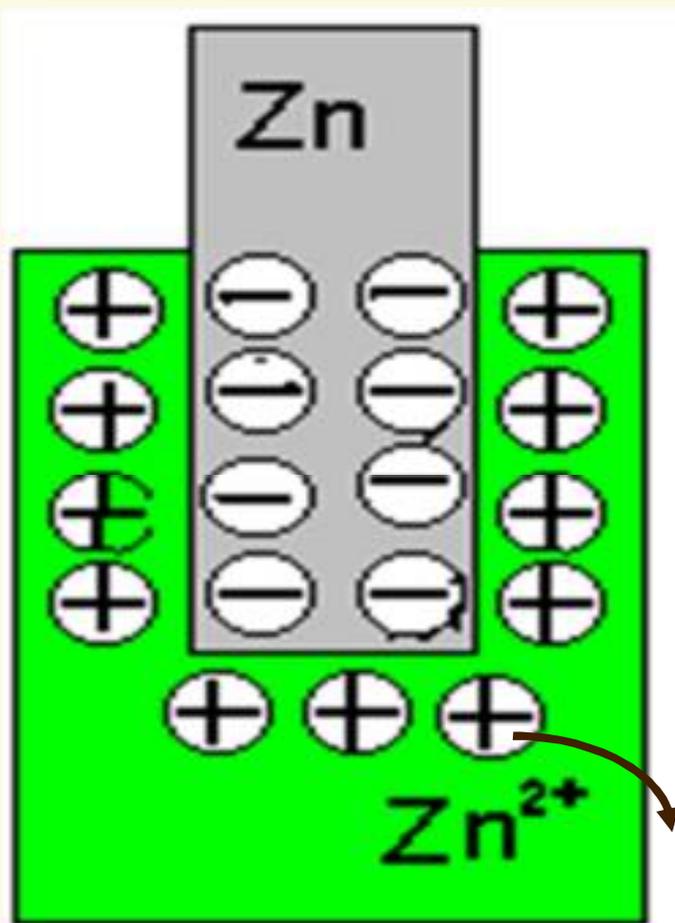
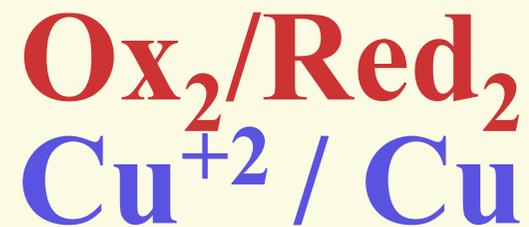
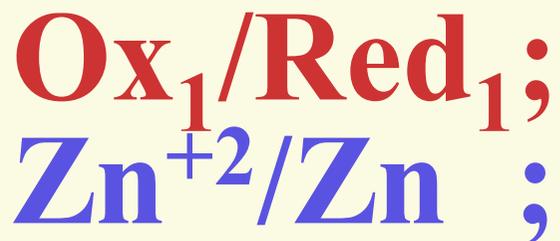


Электрохимические процессы

**Электрохимические процессы –
это все химические процессы,
связанные с переносом заряда**

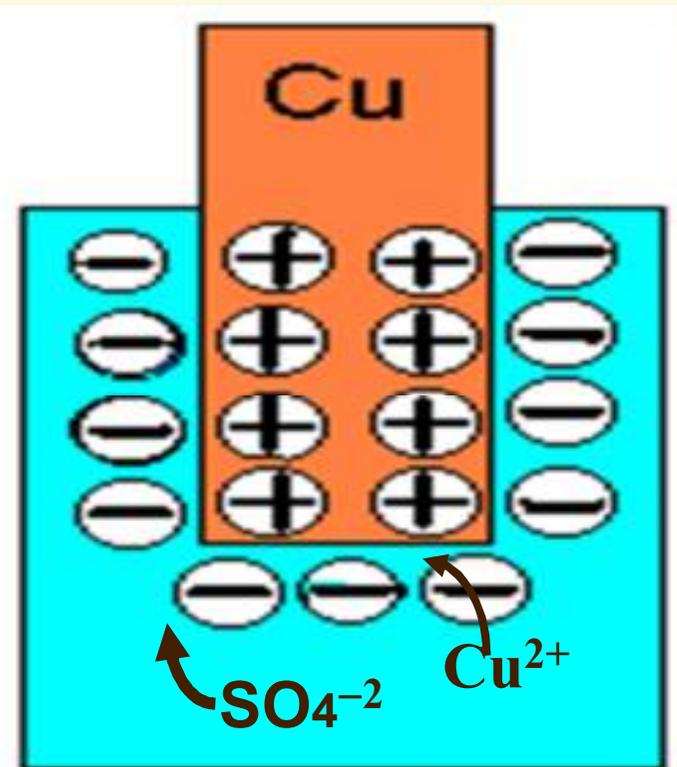
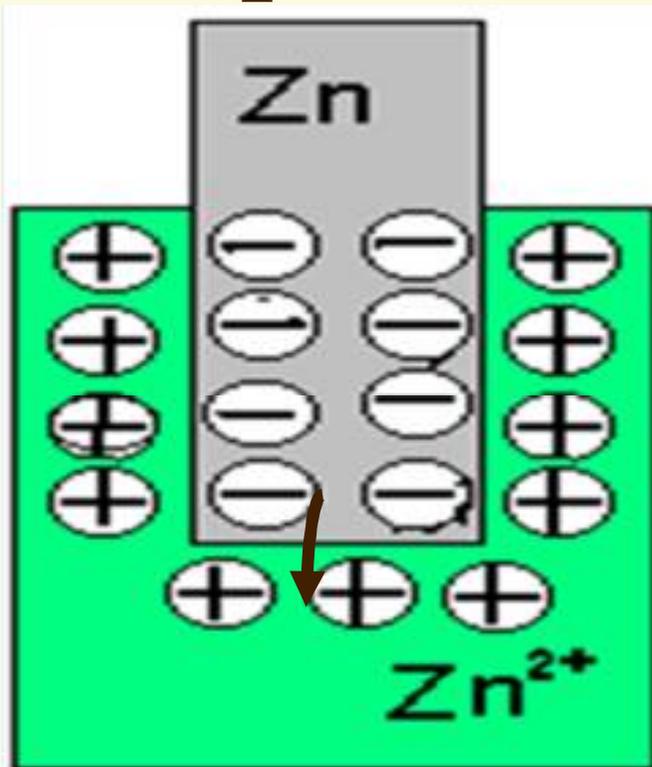


Символическая запись:



На границе раздела фаз образуется двойной электрический слой:

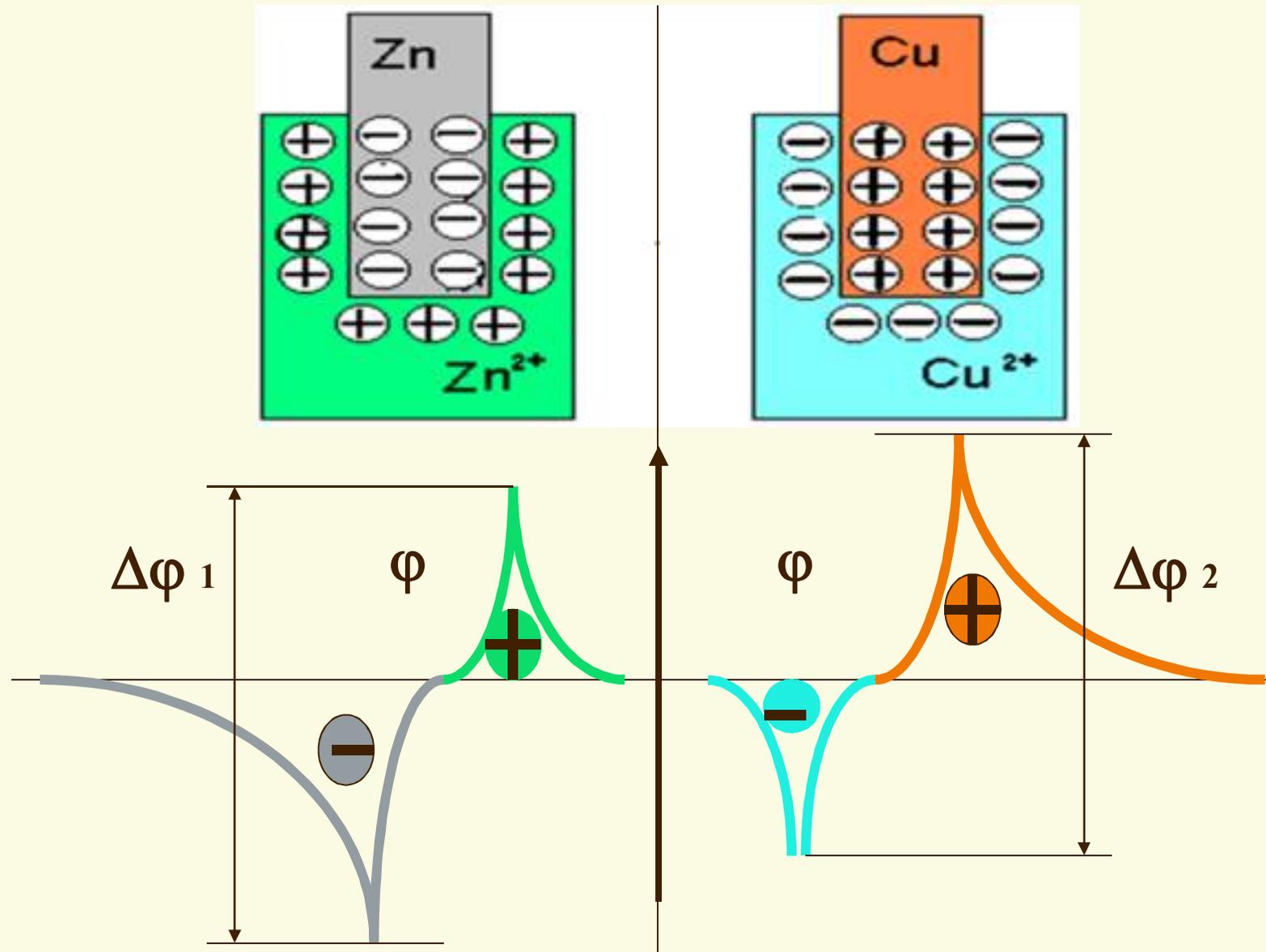
- а) за счет выхода ионов из металла
- б) за счет адсорбции ионов на поверхности металла



На границе раздела фаз возможны переходы поверхностных частиц из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением энергии системы (ΔG) :



Разность зарядов на границе раздела фаз обуславливает скачок потенциала

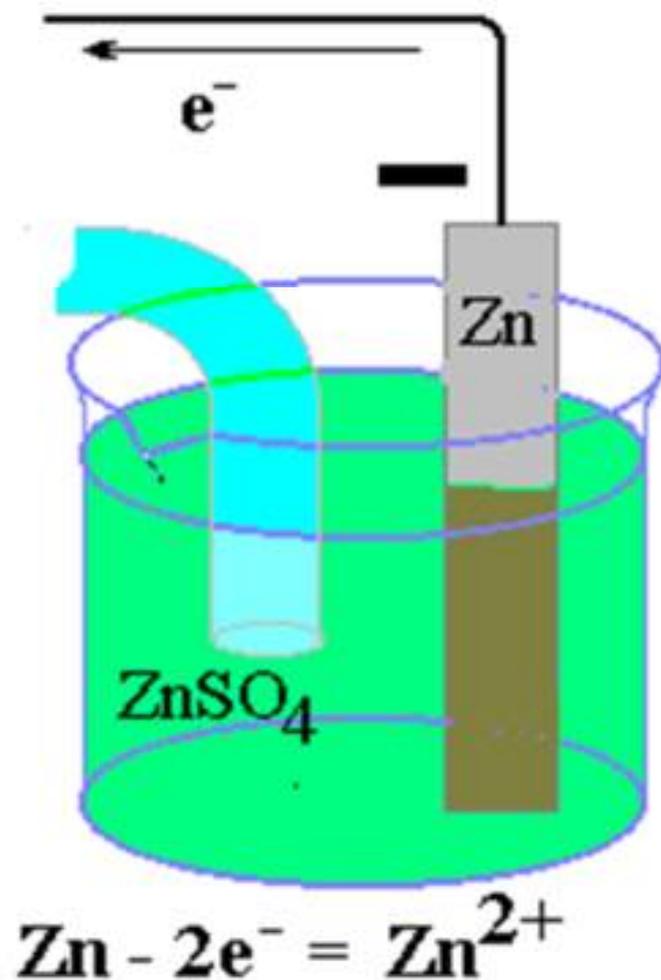
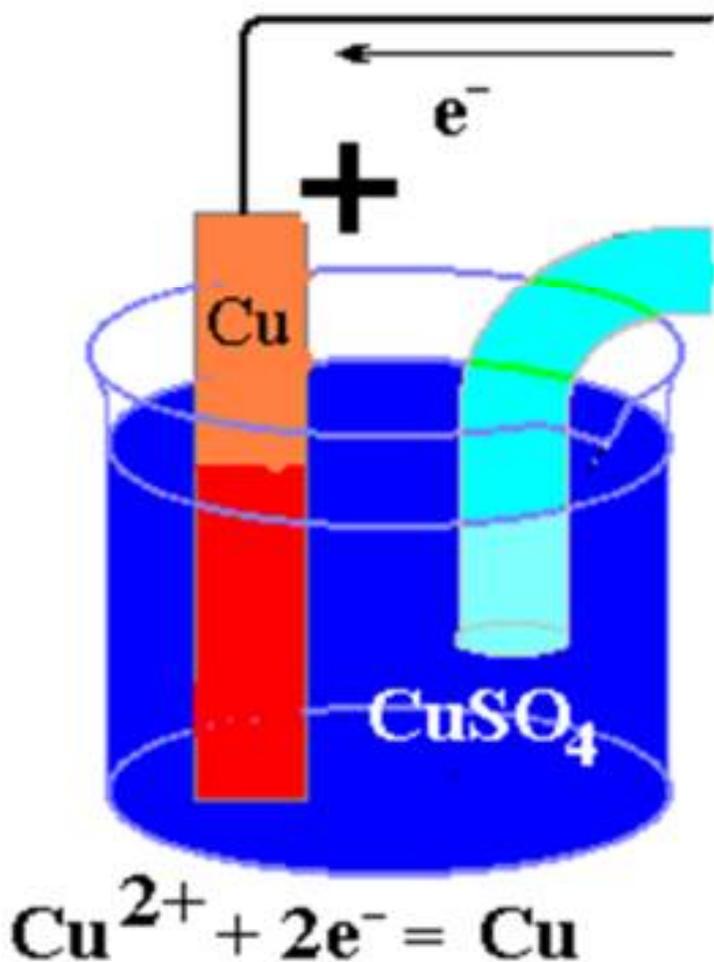


 **Величину разности потенциалов называют электродным потенциалом (φ)**

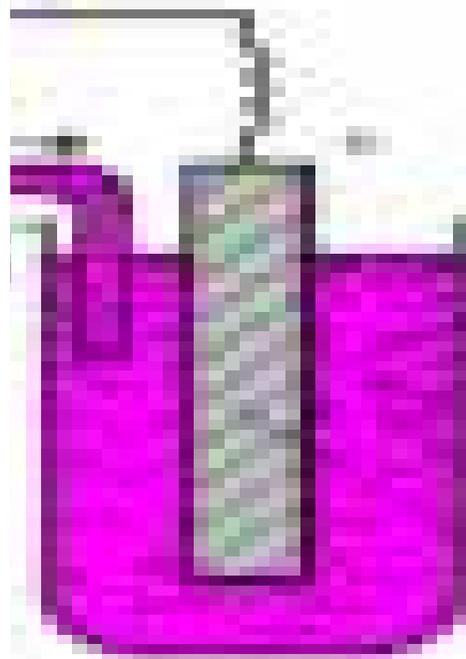
 **φ зависит от:**

- природы материала электрода
- концентрации ионов в растворе
- температуры
- рН среды

Различают:
электрод I рода - обратимый
относительно катиона (K^+)



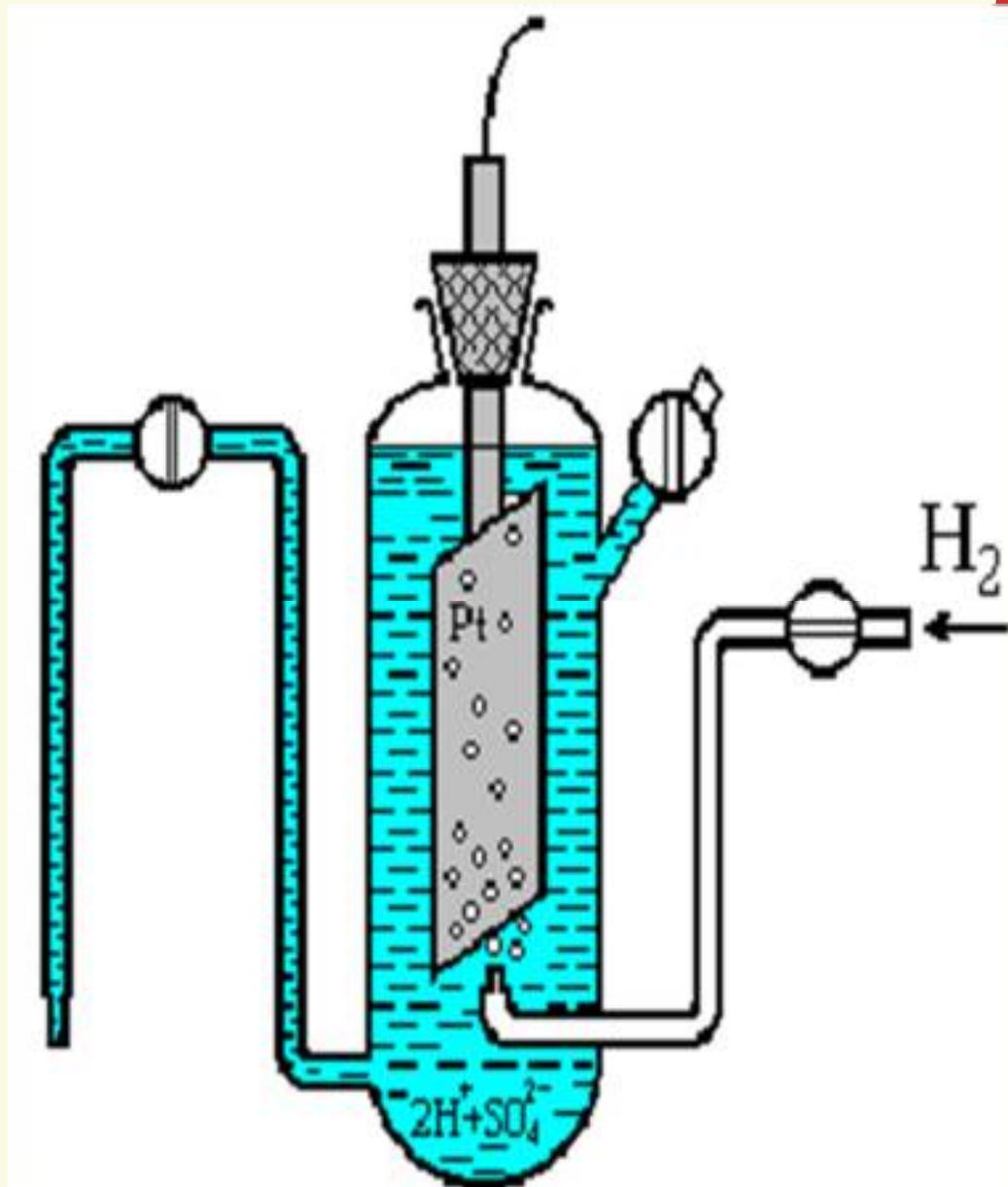
Электрод II рода - обратимый относительно аниона (A^-)



 **Абсолютное значение
электродного потенциала
измерить нельзя**

 **Электродный потенциал,
измеренный в стандартных
условиях ($T = 298\text{K}$, $P = 1\text{ атм}$, $C = 1\text{M}$)
относительно другого эл-да
называют стандартным
электродным потенциалом**

Стандартный водородный электрод



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

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

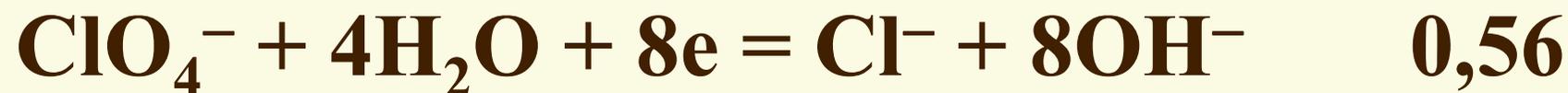
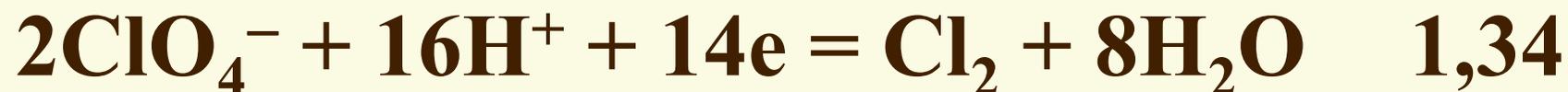
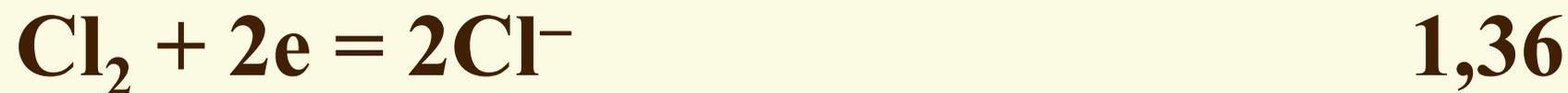
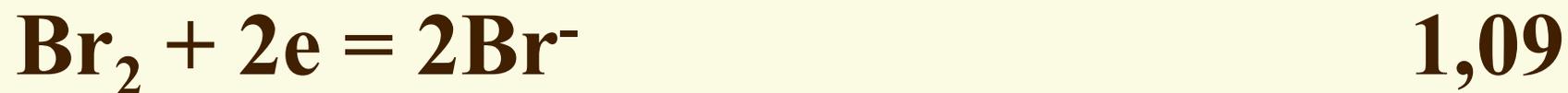
$$T = 298 \text{ К}$$

$$C = 1 \text{ моль/л}$$

Ряд окислительно–восстановительных потенциалов

Полуреакция

$\varphi^0, \text{В}$



Ряд напряжений металлов:

Электр. процесс φ^0 , В



Электр. процесс φ^0 , В



Электрохимический ряд активности металлов

Восст-ая активность мет-в растёт



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

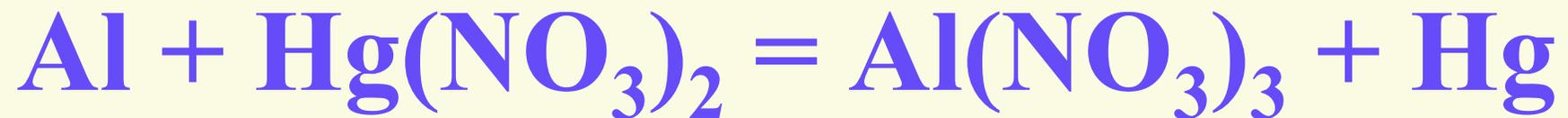
Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H ₂	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Fe ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,2	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50

Ок-ая активность ионов растёт

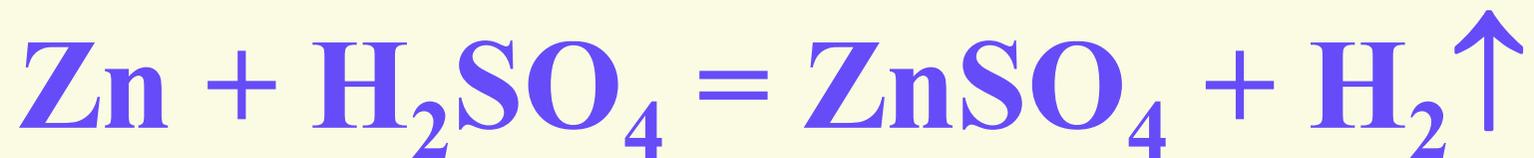


В ряду напряжений металлов:

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



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



Химические источники тока

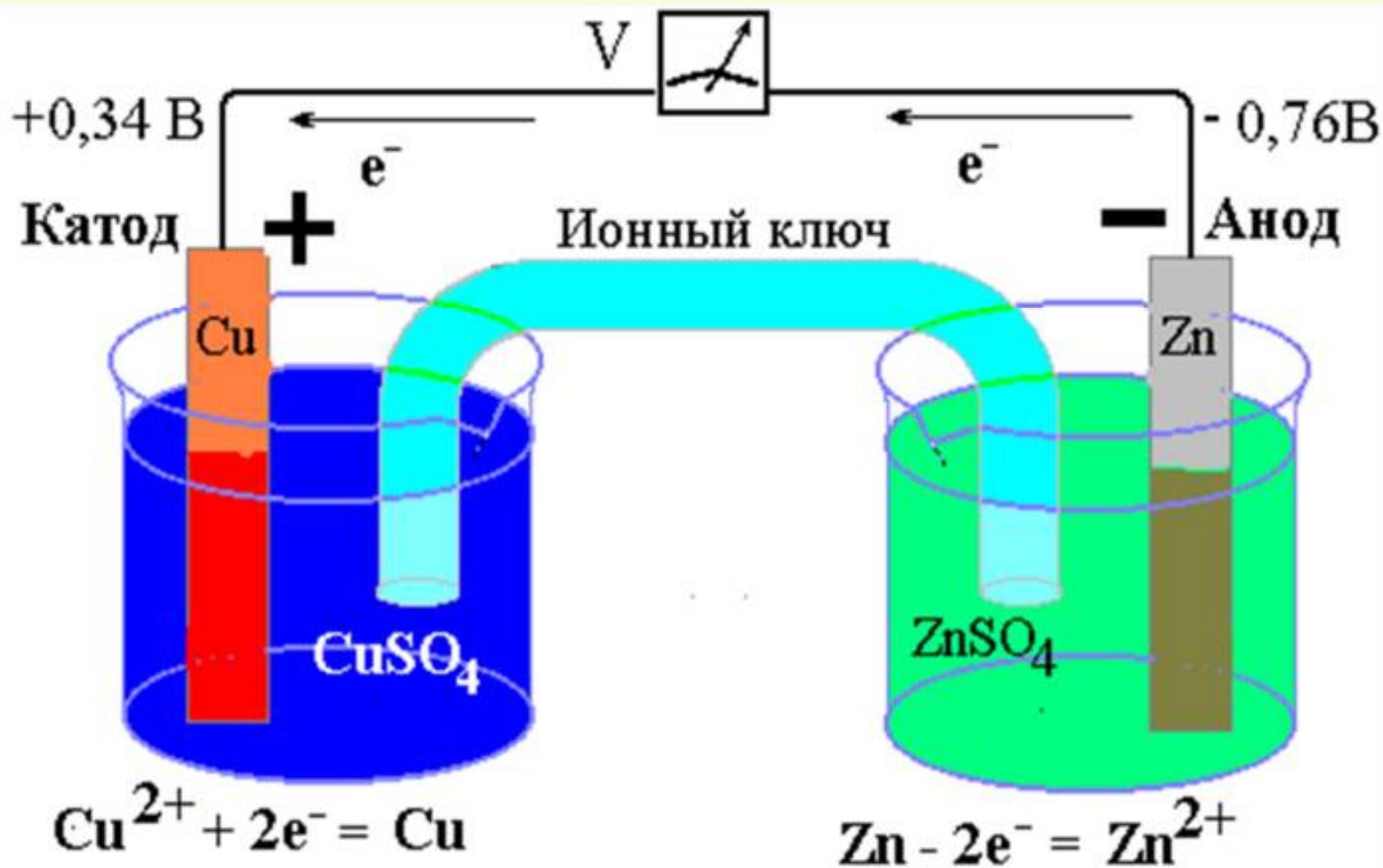
 Гальванические элементы

 Концентрационные элементы

 Топливные элементы

 Аккумуляторы

Гальванический элемент



Гальванический элемент

состоит из:

анода (процесс окисления)

катода (процесс восстановления)

Символическая запись:



 Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (электродвижущая сила - ЭДС) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой

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

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

Если условия отличаются от стандартных,
то для вычисления электродных
потенциалов анода и катода используют

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА:

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

$F = 96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $T = 298 \text{ К}$

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

Концентрационный элемент



$$C_1 < C_2$$

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

Топливный элемент

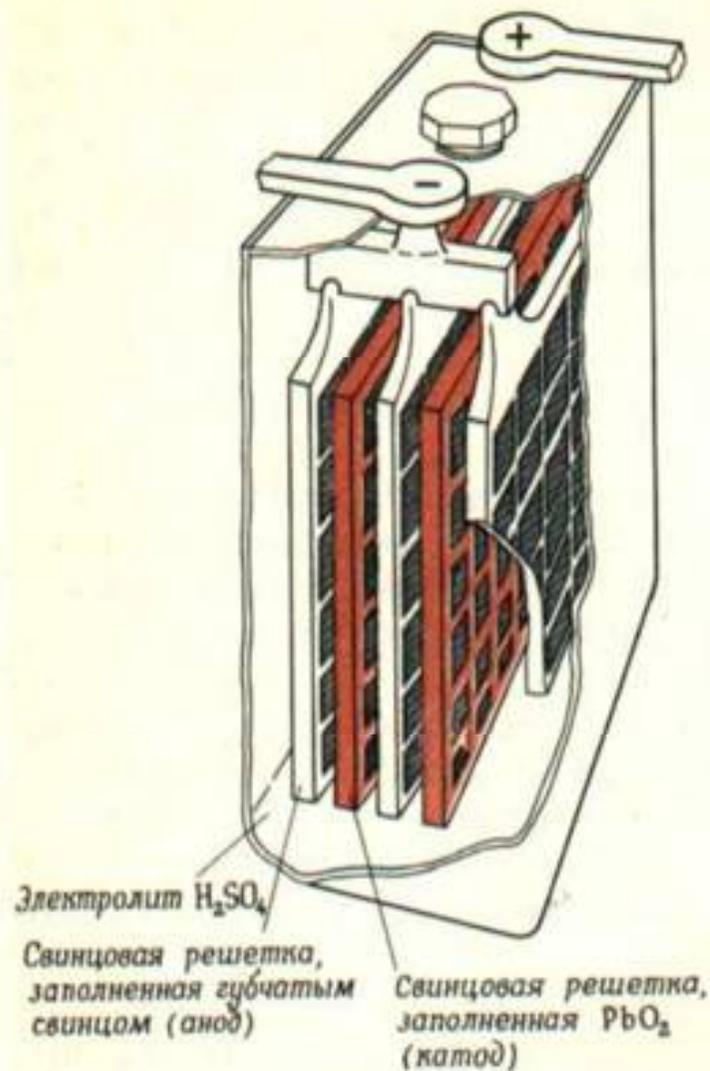
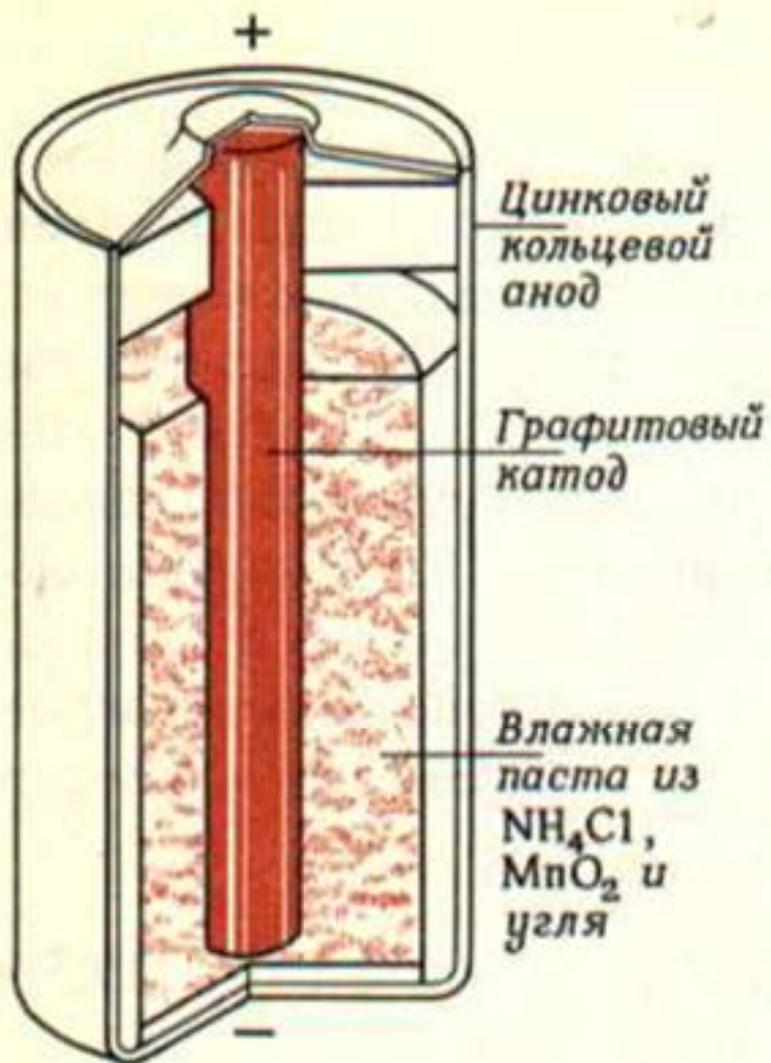
 Это источник тока, состоящий из двух газопроницаемых пористых электродов и размещенного между ними тонкопленочного электролита

 Энергия генерируется в результате химической реакции между топливом (H_2) и окислителем (кислород воздуха)



батарея

Свинцовый аккумулятор



Электролиз

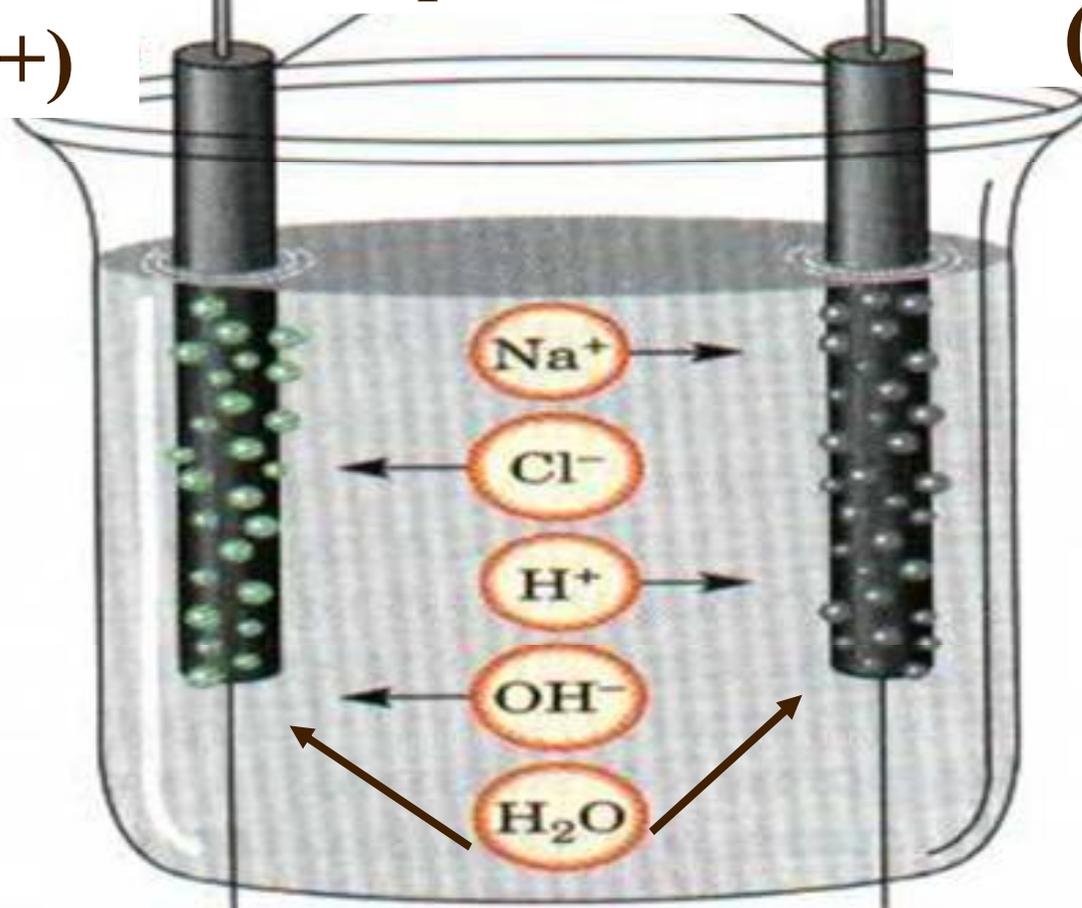
- 📄 Электролиз - не самопроизвольный процесс ($\Delta G > 0$)
- 📄 Это ок-вос процесс, вызываемый электрическим током при прохождении его через раствор или расплав электролита
- 📄 Движущей силой электролиза - напряжение, прикладываемое к электродам, которое заставляет катионы и анионы двигаться к катоду и к аноду

$\varphi_a > \varphi_{\text{рав}}$ **Источник тока** $\varphi_k < \varphi_{\text{рав}}$

**Анод
(+)**

Инертные эл-ды

**Катод
(-)**



Электродные процессы- - разрядка ионов

📄 На катоде создается (-) потенциал

$$\varphi_{\text{к}} < \varphi_{\text{рав}}$$

📄 на аноде – (+) потенциал

$$\varphi_{\text{а}} > \varphi_{\text{рав}}$$

📄 ЭТО ВЫЗЫВАЕТ РАЗРЯДКУ:

(-) **анионов** на (+) **аноде**

(+) **катионов** – на (-) **катоде**

📄 Полярные молекулы воды, могут притягиваться как к катоду, так и к аноду

Факторы, влияющие на электролиз

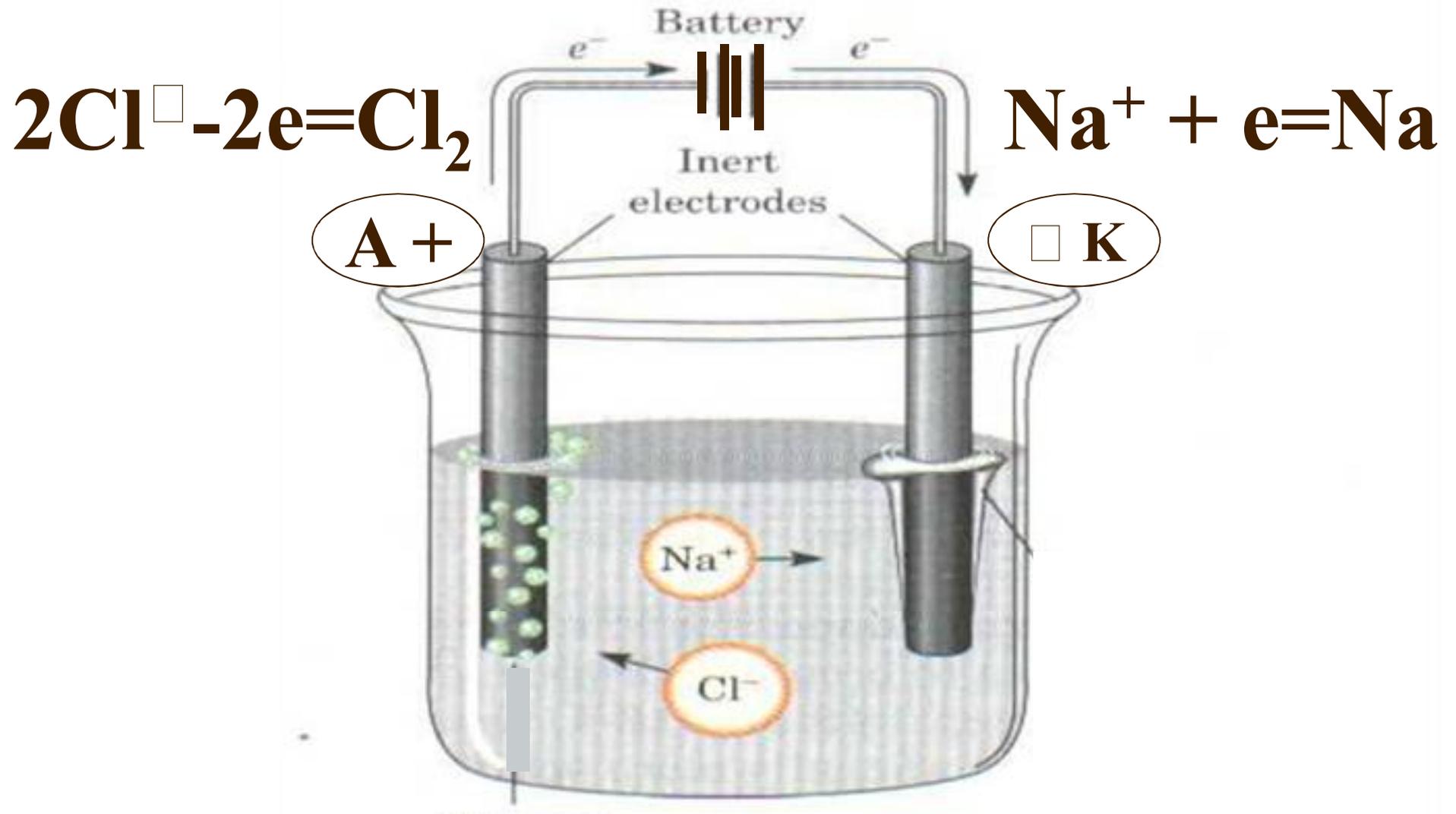
-  Состав электролита
-  Материал электрода
-  Температура
-  Напряжение
-  Плотность тока и др.



Разрядка катионов

происходит одновременно с разрядкой анионов; следовательно, налагаемое извне напряжение делится на две части, идущие на анодное окисление и на катодное восстановление ионов или, иногда молекул.

Электролиз расплава соли



Если в растворе два и более видов катионов и анионов то, наиболее вероятен процесс с минимальной затратой энергии

Последовательность разрядки ионов

 На катоде восстанавливаются катионы в порядке уменьшения их потенциалов

 На аноде окисляются анионы в порядке возрастания их потенциалов

Электрохимический ряд активности металлов

Порядок ок-ия



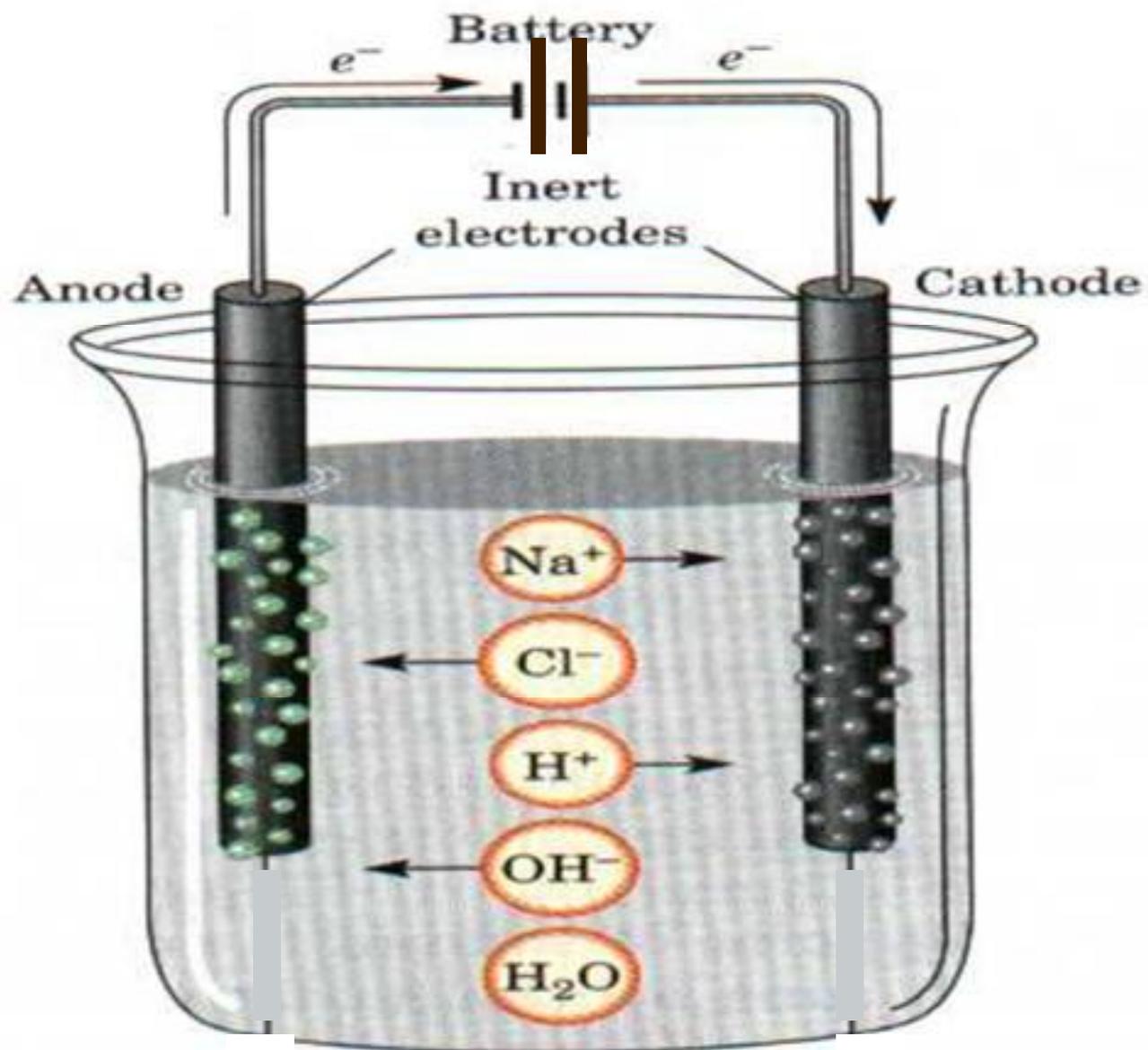
Металл	Li	K	Ca	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr
Катион	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺
φ°, В	-3,04	-3,00	-2,87	-2,36	-1,85	-1,67	-1,18	-0,76	-0,74

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

Порядок восст-ия



Электролиз раствора соли



Вода, как составная часть раствора электролита принимает участие в электродных процессах

 Окисление воды:



 Потенциалы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ,

CO_3^{2-} и др. $>$ чем $+ 1,23 \text{ В}$

 Следовательно, эти анионы не могут быть окислены в их водном растворе

Восстановление воды:



 в щелоч. среде: $\varphi^0 = -0,828 \text{ В}$

 в нейтральной среде: $\varphi^0 = -0,41 \text{ В}$

 Потенциалы ионов щелочных и щелочно-земельных металлов, Al, Ti < чем потенциал восстановления водорода

 Следовательно, эти металлы не могут быть получены электролизом из водных растворов их солей

Металл	Li	K	Ca	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr
Катион	Li⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Be²⁺	Al³⁺	Mn²⁺	Zn²⁺	Cr³⁺
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	H₂	Bi	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Fe²⁺	Cd²⁺	Ni²⁺	Sn²⁺	Pb²⁺	H⁺	Bi³⁺	Cu²⁺	Ag⁺	Hg²⁺	Pt²⁺	Au³⁺
-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**

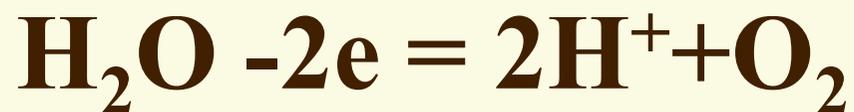
 **Вос-ся металл и вода**

 **Вос-ся металл**

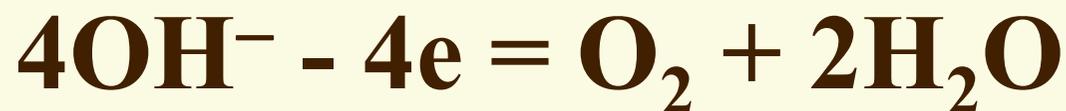
На инертном аноде:

 Ок-ся простые анионы в порядке возрастания их потенциалов, не превышающих +1,5В (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-)

 Если р-р содержит оксоанионы, то ок-ся не они, а молекулы воды:



 В щелочных р-рах ок-ся OH^- ионы:

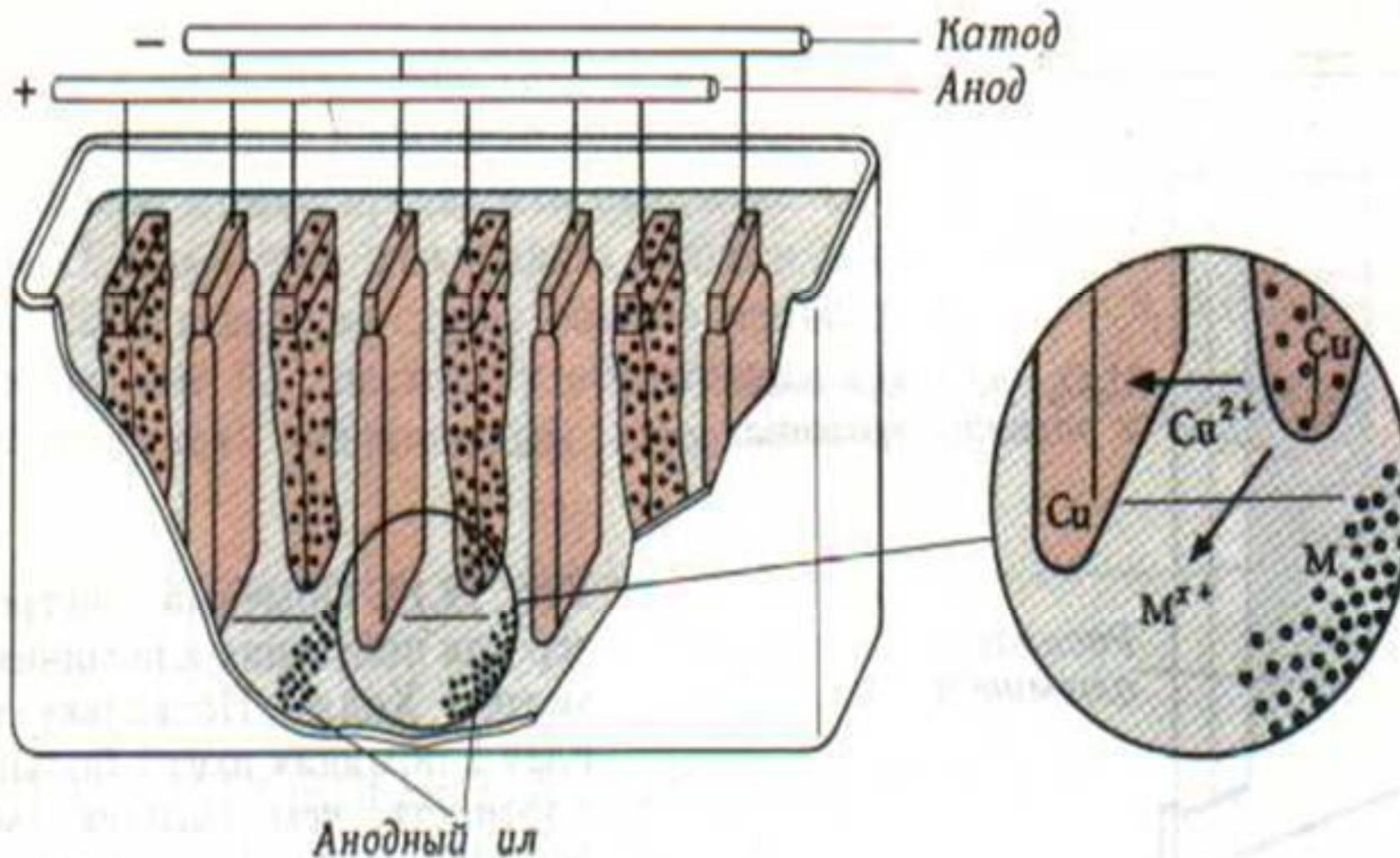


Электролиз с активным анодом

 Анод изготовлен из металла, способного окисляться раньше, чем частицы в растворе



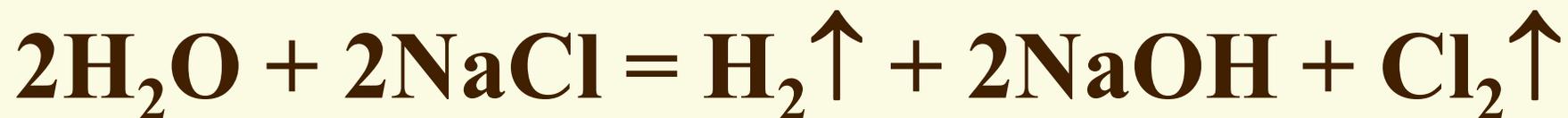
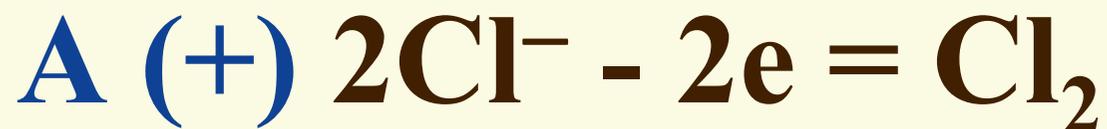
Рафинирование металла

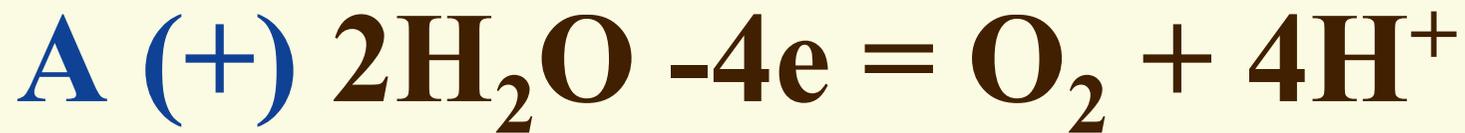


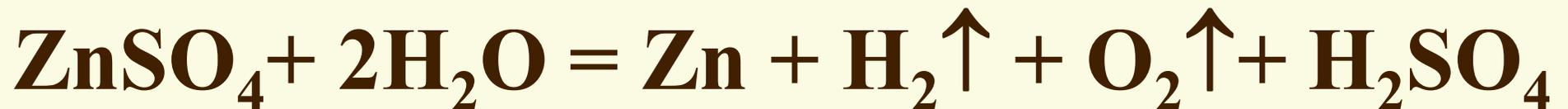
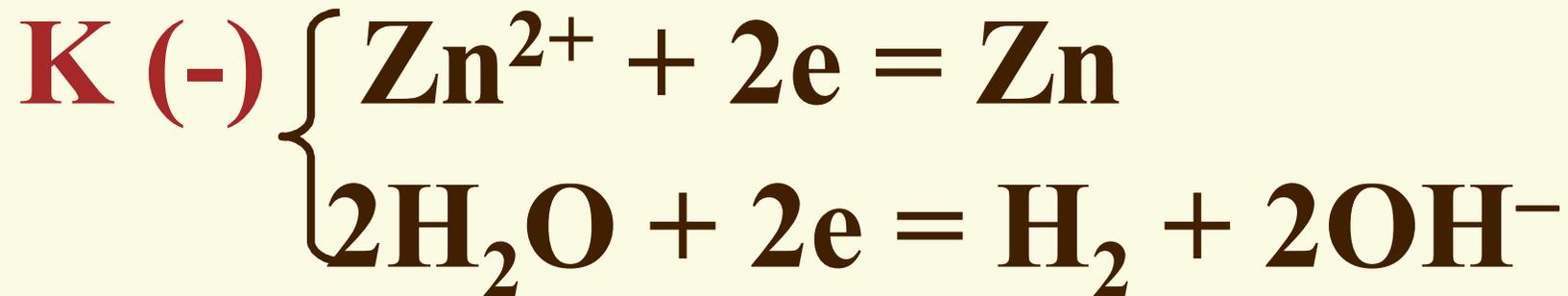
Очистка меди

ПРИМЕРЫ

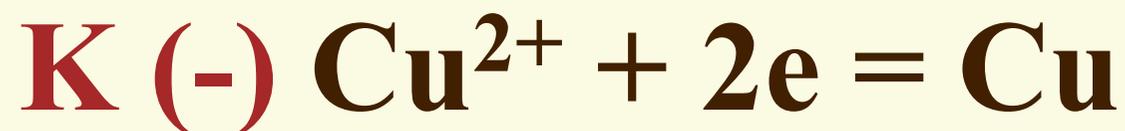
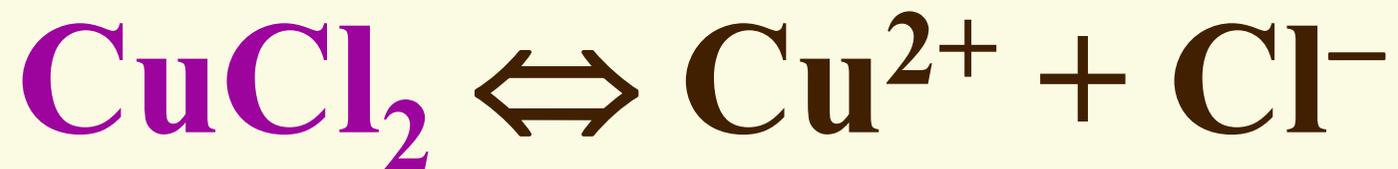
Электролиз водных р-ров солей
с инертным анодом







Электролиз водных р-ров солей с активным анодом



 **Наименьшее напряжение, при котором протекает электролиз ($U_{\text{эл}}$), равно разности ок-вос потенциалов полуреакций:**

$$U_{\text{эл}} = U_{\text{разр}} = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$$

Для NaCl:

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

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

Перенапряжение

- 📄 Это разница между теорет. и реальным напряжением разложения
- 📄 Оно возникает из-за сопутствующих кинетических явлений, происходящих на электродах, которые меняют порядок разрядки ионов и молекул воды
- 📄 Из-за потерь энергии в цепях

Факторы, влияющие на перенапряжение

- ☞ Чем более благородный металл, тем < меньше перенапряжение
- ☞ Необходима более гладкая поверхность электрода
- ☞ Должна быть выше электропроводность
- ☞ Меньше расстояние между эл-дами
- ☞ Нежелательно повышение t° -ры

Поляризация электродов

- это возникновение обратной ЭДС в процессе электролиза

 причина в сдвиге потенциала от исходного равновесного значения

Изменение $\Phi_{рав}$ вызванное измен-ем:

 концентрации электролита называют **конц-ной поляризацией**

 природы электрода - **химической поляризацией**

Дополнительный расход электричества

Закон 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

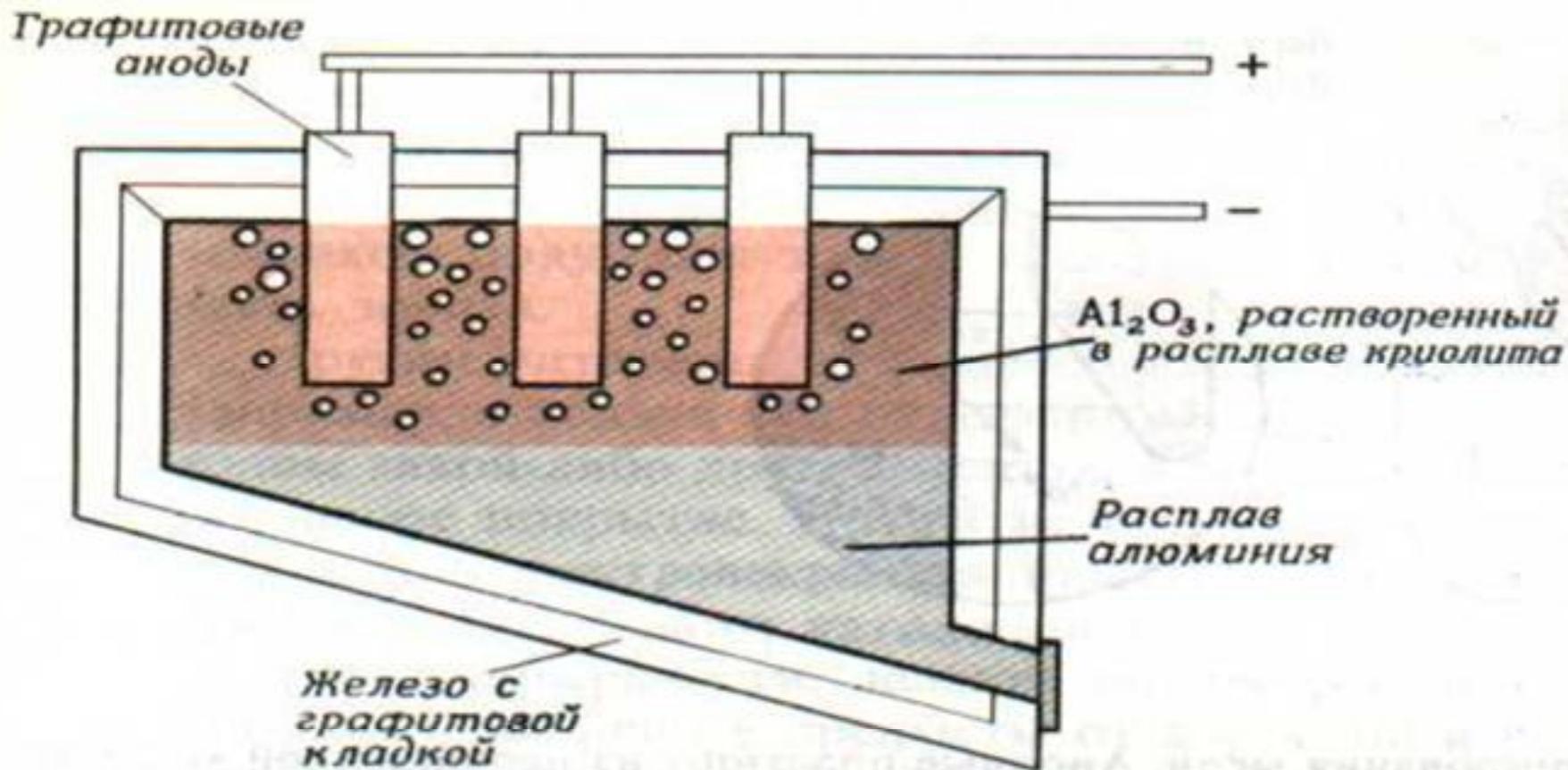
I - сила тока [А]

t - время [сек]

$F = 96487$ Кл - пост. Фарадея –

***это кол-во эл-ва, которое
необходимо для получения 1 экв.
в-ва***

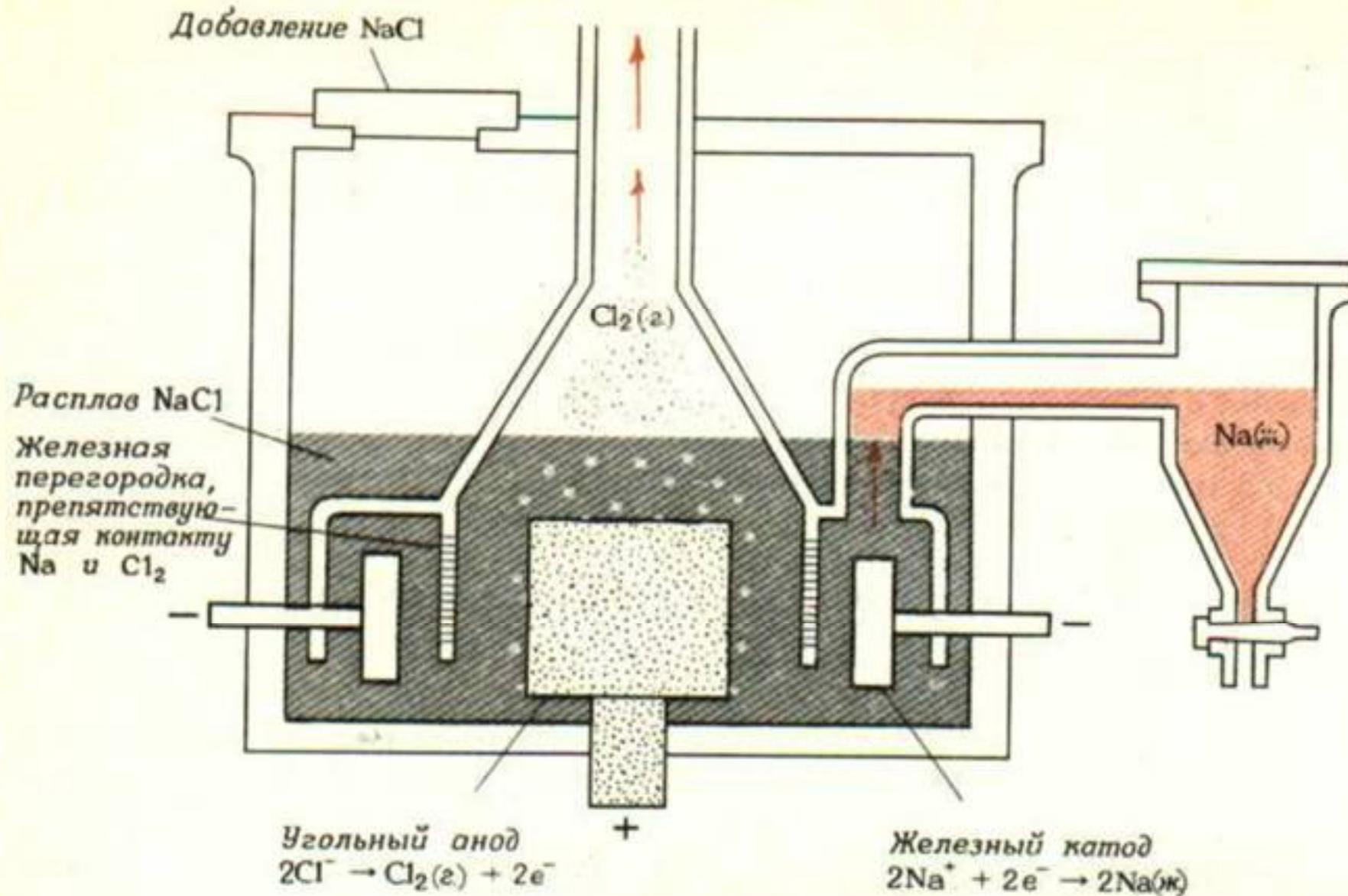
Промышленное оформление электролиза в производстве Al



дах происходят реакции:



Промышленное оформление электролиза в производстве Na и Cl₂



Промышленное оформление электролиза в нанесении Me в качестве покрытий

