

# Электрохимические процессы

**Химические процессы**, которые сопровождаются возникновением электрического тока или протекают под действием электрического тока, называются **электрохимическими процессами**.

# Гальванические элементы

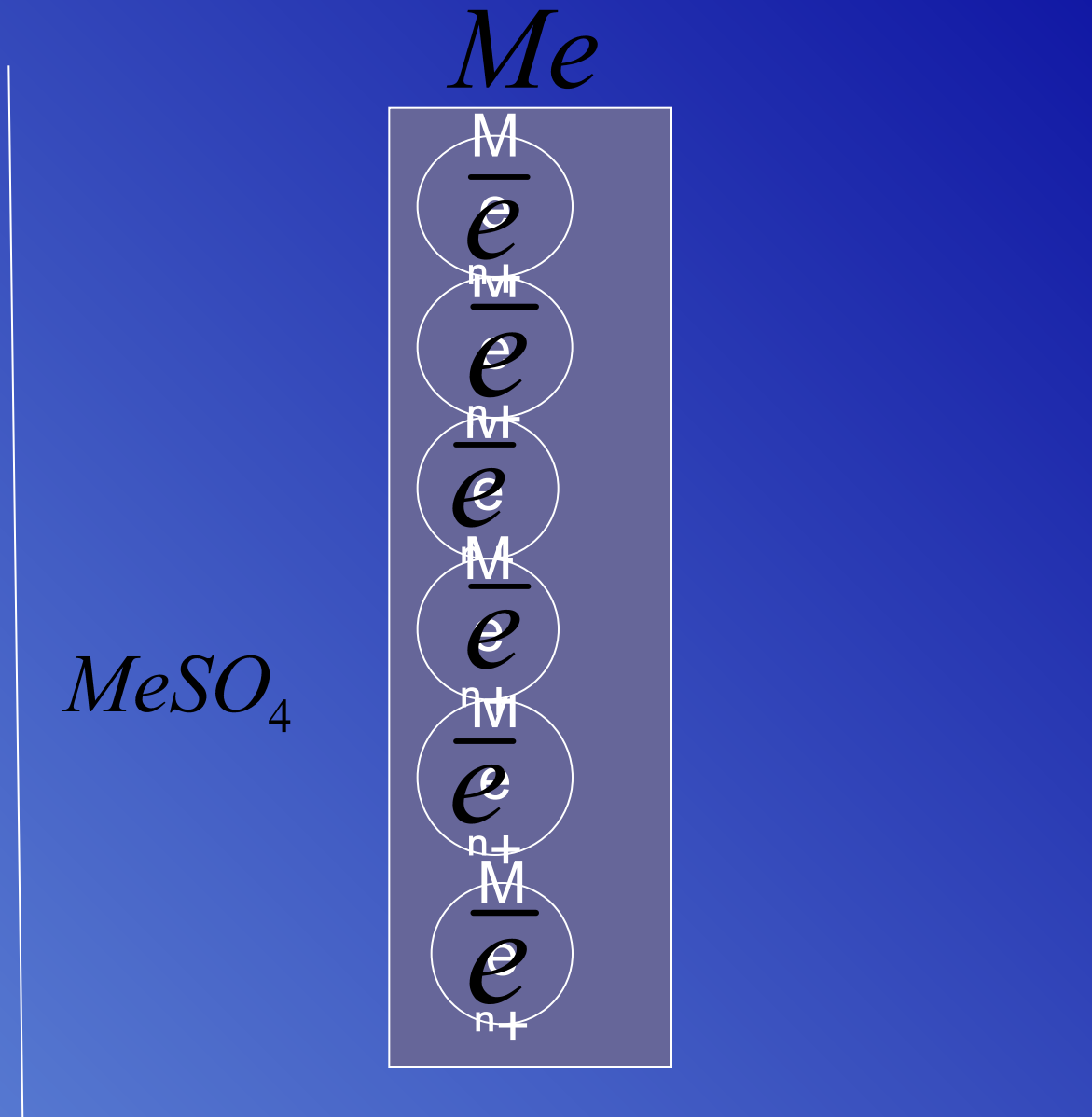
Гальванический элемент - это устройство для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

При окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) происходит переход электронов от восстановителя к окислителю.

Если осуществить ОВР так, что полуреакции окисления и восстановления будут пространственно разделены, то, если соединить восстановитель и окислитель металлическим проводником, мы получим направленное движение электронов - **электрический ток**.

Электрохимические процессы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, протекают в **химических источниках электрической энергии** (гальванический элемент, аккумулятор, топливный элемент).

# Двойной электрический слой.



На границе металла – раствор возникает **двойной электрический слой**.

Разность потенциалов на границе металла – раствор называется **электродным потенциалом**, а система металл – раствор называется **электродом**.

Данный процесс является обратимым.

окисление



восстановление

Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия реакций окисления и восстановления на электроде, называется **равновесным электродным потенциалом**.



На величину электродного потенциала  
влияют:

1. природа металла;
2. концентрация катионов, в  
растворе электролита;
3. температура.

Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}]$$

где  $e$  – равновесный электродный потенциал, В;

$e^0$  – стандартный электродный потенциал, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль ОК;

$T$  – температура, °К;

$n$  – число электронов, принимающих участие в процессе (заряд иона);

$F$  – постоянная Фарадея,  
96,500 Кл/моль.

При температуре 25 °С (298 °К), переводя натуральный логарифм в десятичный, подставляя значение  $RT/F$ , будем иметь

$$e = e^0 + 0.059/n \text{ Lg } [Me^{n+}]$$

**Стандартный электродный потенциал** — потенциал данного электрода при концентрации ионов в растворе 1,0 моль/л и температуре 25 °С (298 °К).

Определяют относительные значения электродных потенциалов по водородной шкале. За нуль принято значение потенциала водородного электрода при стандартных условиях



Если расположить металлы в ряд в порядке возрастания потенциалов, то получим ряд стандартных электродных потенциалов:

$K/K^+$	$Na/Na^+$	$Mg/Mg^{2+}$	$Zn/Zn^{2+}$	$Fe/Fe^{2+}$
-2.92	-2.71	-2.36	-0.76	-0.44

$H_2/2H^+$	$Cu/Cu^{2+}$
0	+0.34

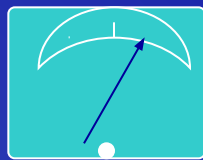
Ряд стандартных электродных потенциалов дает количественную электрохимическую характеристику металлов.

При работе гальванического элемента имеет место:  
движение электронов по внешней цепи – электронная проводимость;  
движение ионов в растворе – ионная проводимость.

Суммарная уравнение ОВР в гальваническом элементе



Элемент



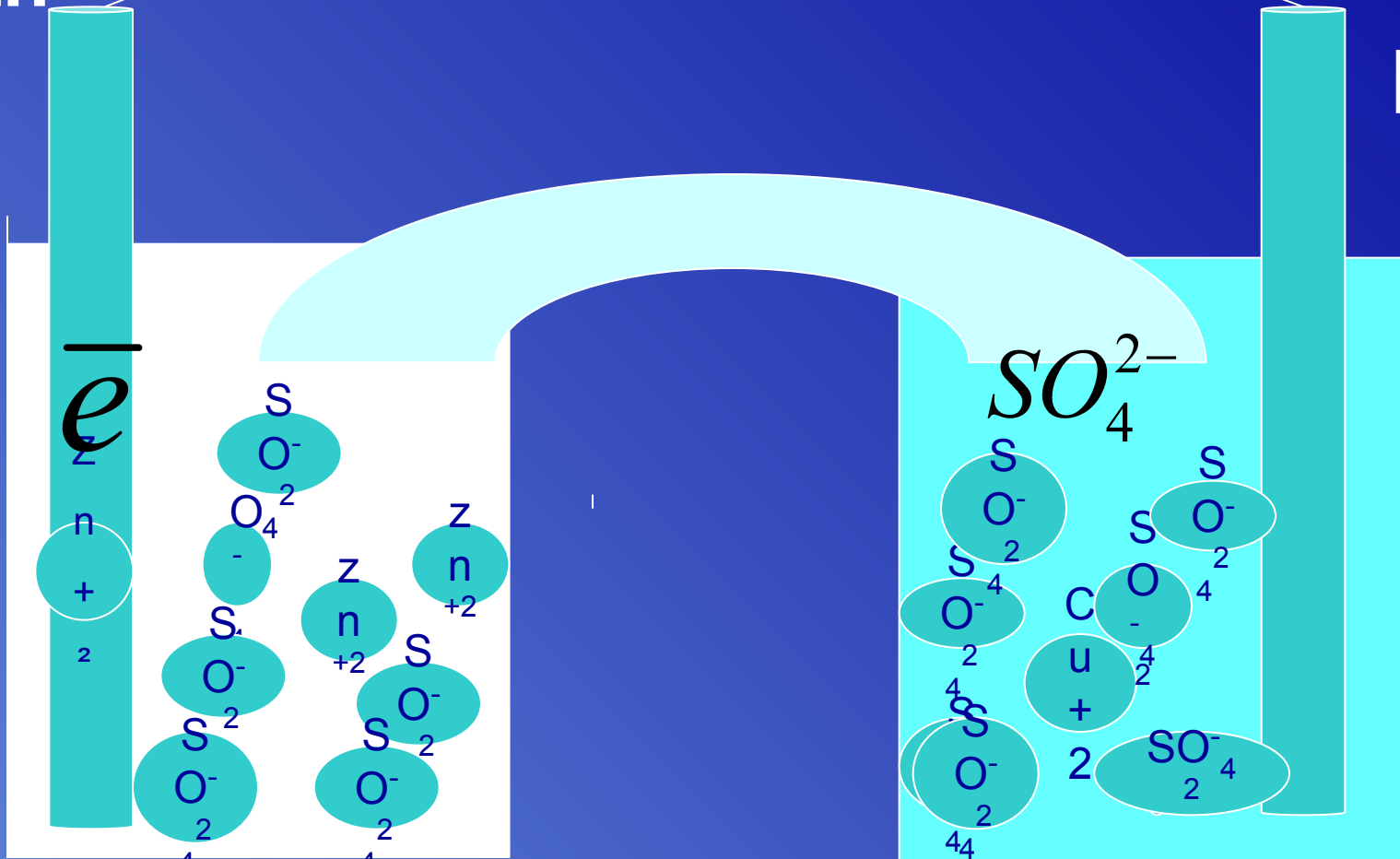
Даниэля-Якоби

Zn

Cu

A(-)

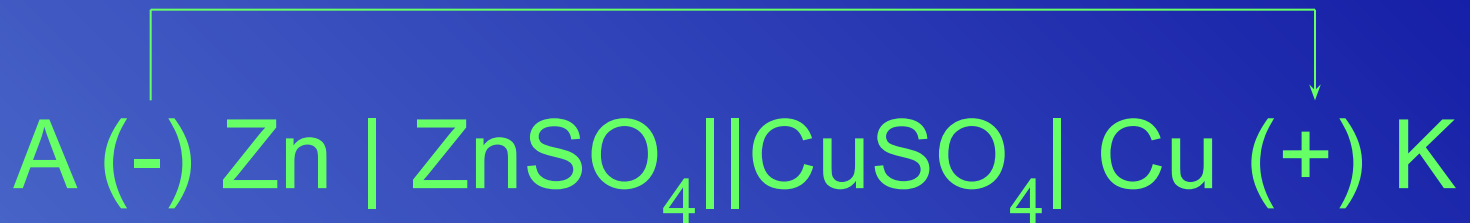
K(+)



ZnSO<sub>4</sub>

CuSO<sub>4</sub>

Гальванический элемент записывают в виде *электрохимической схемы*. Схемы элемента Якоби-Даниэля



Краткая схема





Максимальное напряжение, которое дает элемент (электродвижущую силу) рассчитывают

$$\text{Э.Д.С.} = e_{\text{катода}} - e_{\text{анода}}$$

Э.Д.С. элемента Якоби – Даниэля для стандартных условий

$$E^0 = (0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

# Концентрационные гальванические элементы



# Типы гальванических элементов

Гальванические элементы

Первичные

Батарейки

Вторичные

Аккумуляторы

# Применение щелочных аккумуляторов в автокарах



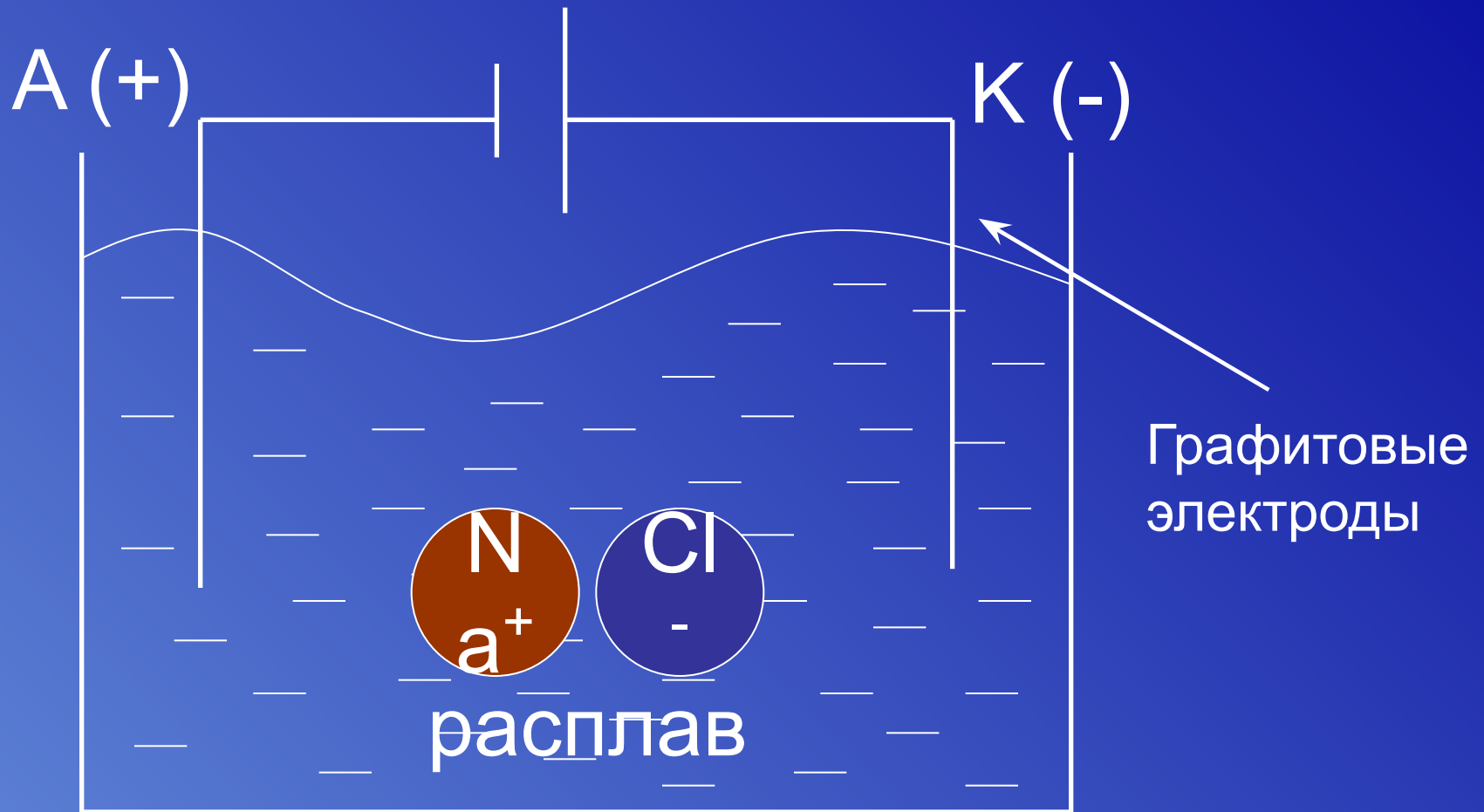
# Применение аккумуляторов

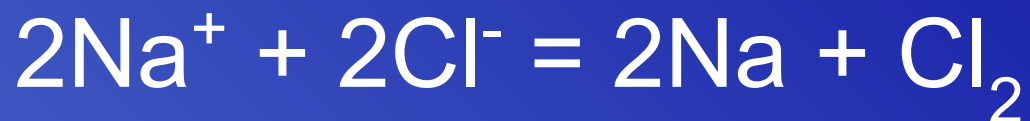
- Щелочные аккумуляторы используются в автокарах, в автопогрузчиках.
- Кислотные аккумуляторы – в автопромышленности.

# Электролизом

называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

# Электролиз расплава хлорида натрия



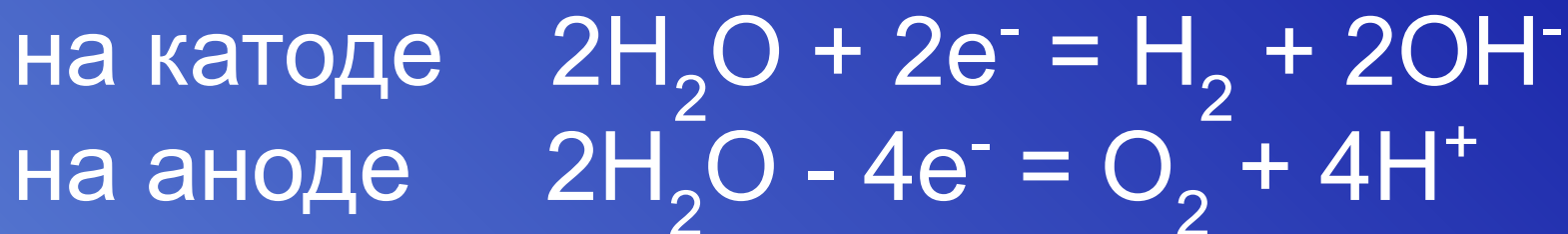


Таким образом, при электролизе может быть получен металлический натрий и газообразный хлор.



# Электролиз водных растворов электролитов

Восстановление и окисление воды  
при этом может идти по уравнению:



Последовательность восстановления ионов из водных растворов на катоде зависит от величины электродного потенциала восстановления катионов электролита и электродного потенциала восстановления воды (ионов водорода из воды). Электродный потенциал восстановления воды равен (-0,41В).

На катоде в первую очередь восстанавливаются ионы с более высоким значением электродного потенциала.

Из реакций  $Me^{m+} + me^{-} = Me$



возможны следующие случаи:

1. Ионы металлических элементов, электродный потенциал которых больше  $-0,41 \text{ (В)}$ .

Восстанавливаются только ионы металлических

элементов  $Me^{m+} + me^{-} = Me$

2. Ионы металлических элементов, электродный потенциал которых меньше  $-0,41$  (В). В первую очередь восстанавливаются ионы водорода из воды  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Для ионов металлических элементов  
электродный потенциал которых  
от **-1,18 (В)** до **-0,41 (В)** (от **Al<sup>3+</sup>** до **Cd<sup>2+</sup>**)

возможно одновременное

восстановление ионов водорода из воды

и ионов металлических

элементов  $Me^{m+} + me^{-} = Me$



Последовательность окисления ионов из водных растворов на аноде зависит от величины электродного потенциала окисления анионов электролита, электродного потенциала окисления воды и также вещества, из которого сделан анод.

Аноды подразделяются на *инертные (нерастворимые)*, изготавливаемые из угля, кокса, графита или платины, и *растворимые*, изготавливаемые, как правило, из металла, соли которого подвергаются электролизу.

На аноде в первую очередь окисляются молекулы, атомы, ионы, которые имеют наименьшее значение потенциала.

На *инертном* аноде возможно окисление анионов электролита или окисление воды.

1. Анионы бескислородных кислот */S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>/* окисляются в первую очередь, так как потенциал окисления этих анионов ниже потенциала окисления воды.

Например, из возможных процессов:





В первую очередь окисляются ионы йода  $I^-$  с выделением молекулярного йода  $I_2$



2. Если же раствор содержит анионы кислородосодержащих кислот ( $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ), то в первую очередь окисляются молекулы воды, так как потенциал окисления воды ниже потенциала окисления этих анионов.

Например, из возможных процессов:

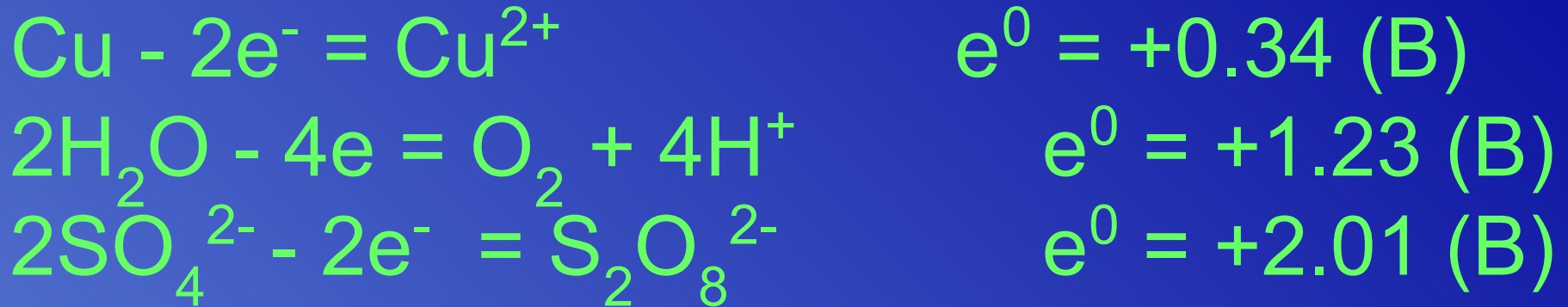


В первую очередь окисляются молекулы воды с выделением молекулярного кислорода



На *растворимом* аноде происходит окисление вещества, из которого изготовлен анод, так как этот процесс имеет наиболее низкое значение потенциала.

Например, при электролизе водного раствора сульфата меди с медным анодом возможны процессы:



В первую очередь окисляется сам анод



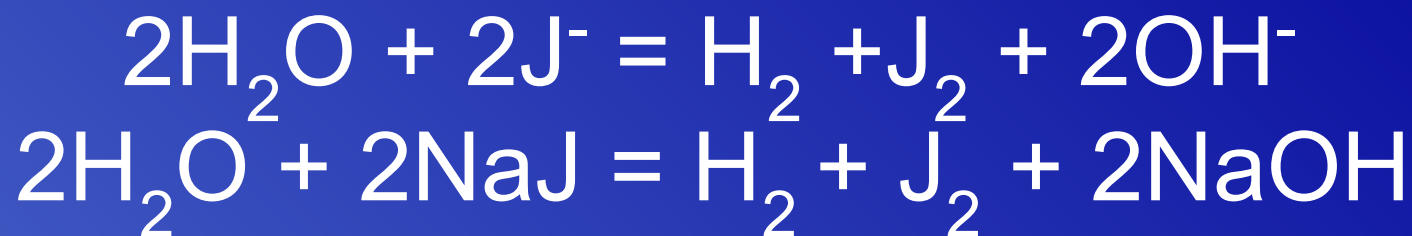
# Примеры электролиза водных растворов с инертным анодом.

## Пример 1.



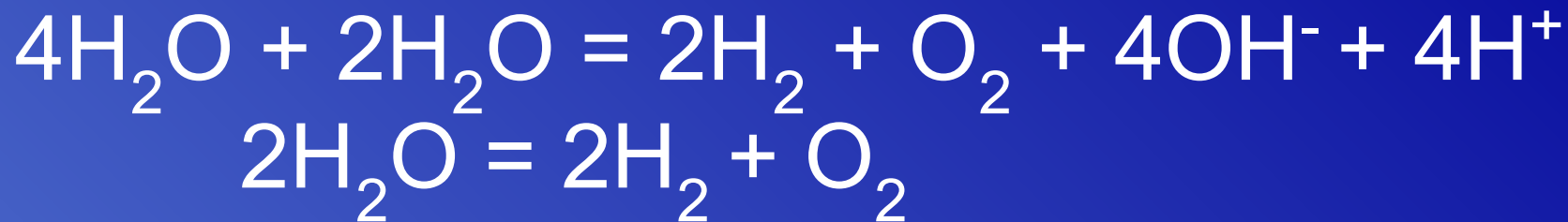
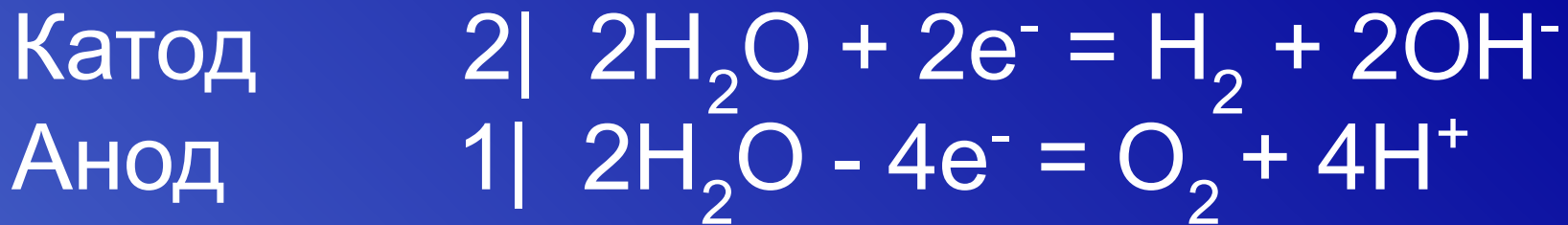
Электродный потенциал восстановления ионов  $\text{Na}^+$   $e^0_{\text{Na}/\text{Na}^+} = -2.71 \text{ (В)}$

Электродный потенциал восстановления ионов  $\text{H}^+$  из воды  $e_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41$  (В). Поэтому в первую очередь на катоде восстанавливаются ионы водорода из воды. На аноде в первую очередь окисляются ионы йода, так как потенциал окисления этих анионов ниже потенциала окисления воды.



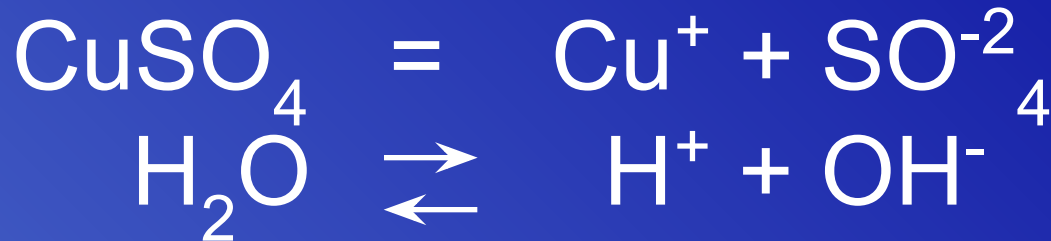
## Пример 2.





Электролиз с инертным анодом используют для получения водорода, кислорода, а также металлов (медь, цинк, кадмий, никель и др.) из растворов солей.

# Примеры электролиза водных растворов с активным анодом.



Катод



Анод





## Применение электролиза.

Электролиз с активным анодом используют для очистки (рафинирования) металлов (меди, золота, серебра, свинца, олова и др.). На аноде растворяются основной металл и примеси. На катоде в первую очередь выделяются металлы, имеющие наиболее положительный потенциал. Так как потенциалы серебра, меди, олова, свинца положительнее, чем потенциалы многих других металлов

(примесей), то примеси остаются в растворе.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы (гальваностегия), а также, для получения точных металлических копий с различных предметов (гальванопластика).

# Катализ



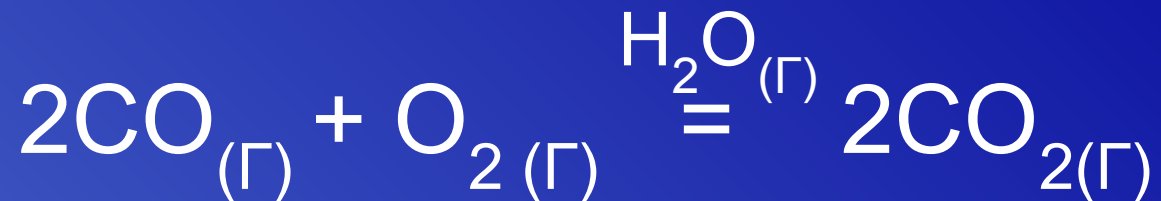
начальное  
состояние

активированный  
комплекс

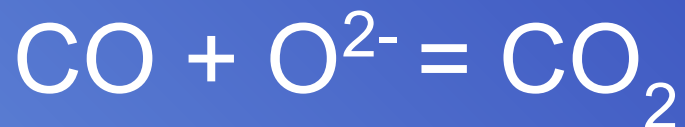
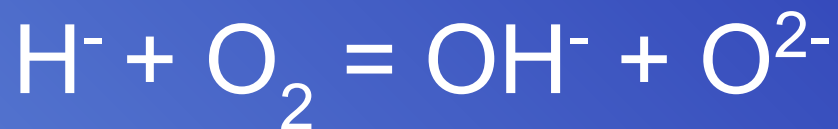
конечное  
состояние



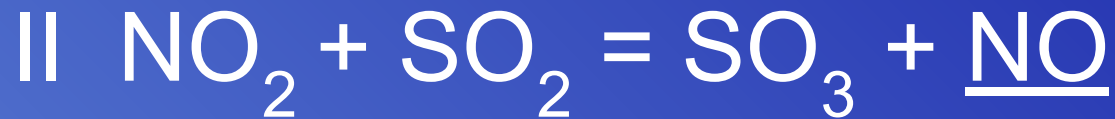
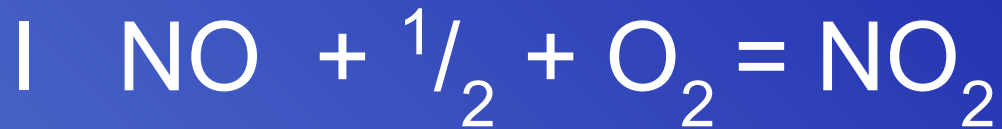
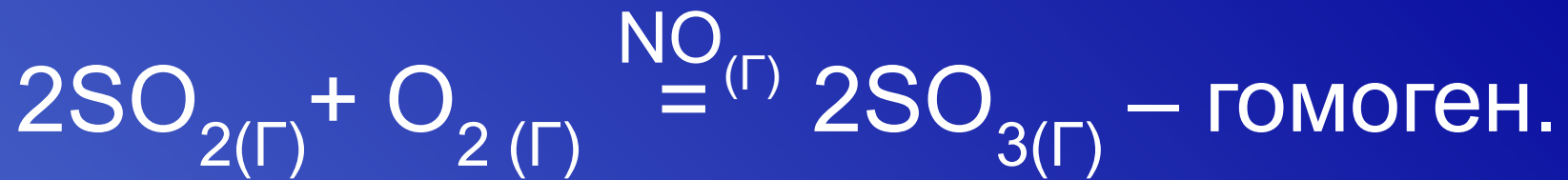
## Гомогенный механизм



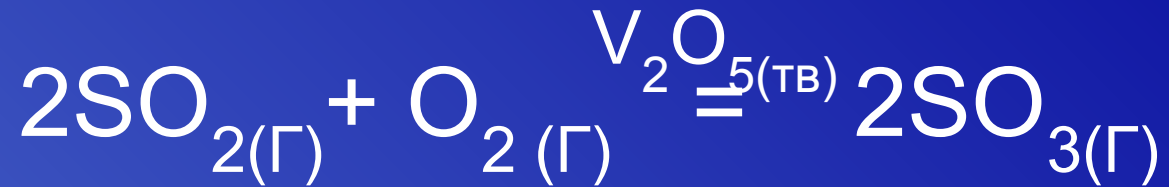
## Радикальный механизм



# Молекулярный механизм



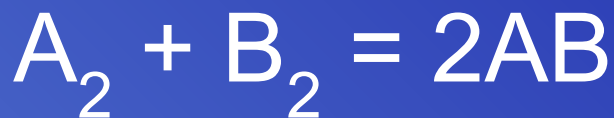
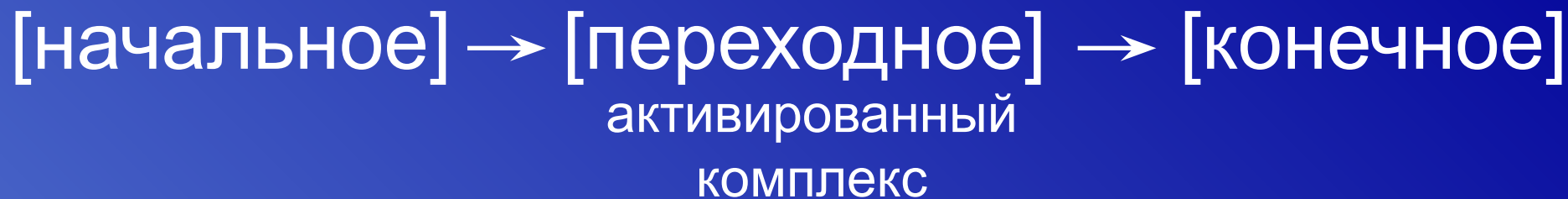
# Гетерогенный



## 5 стадий

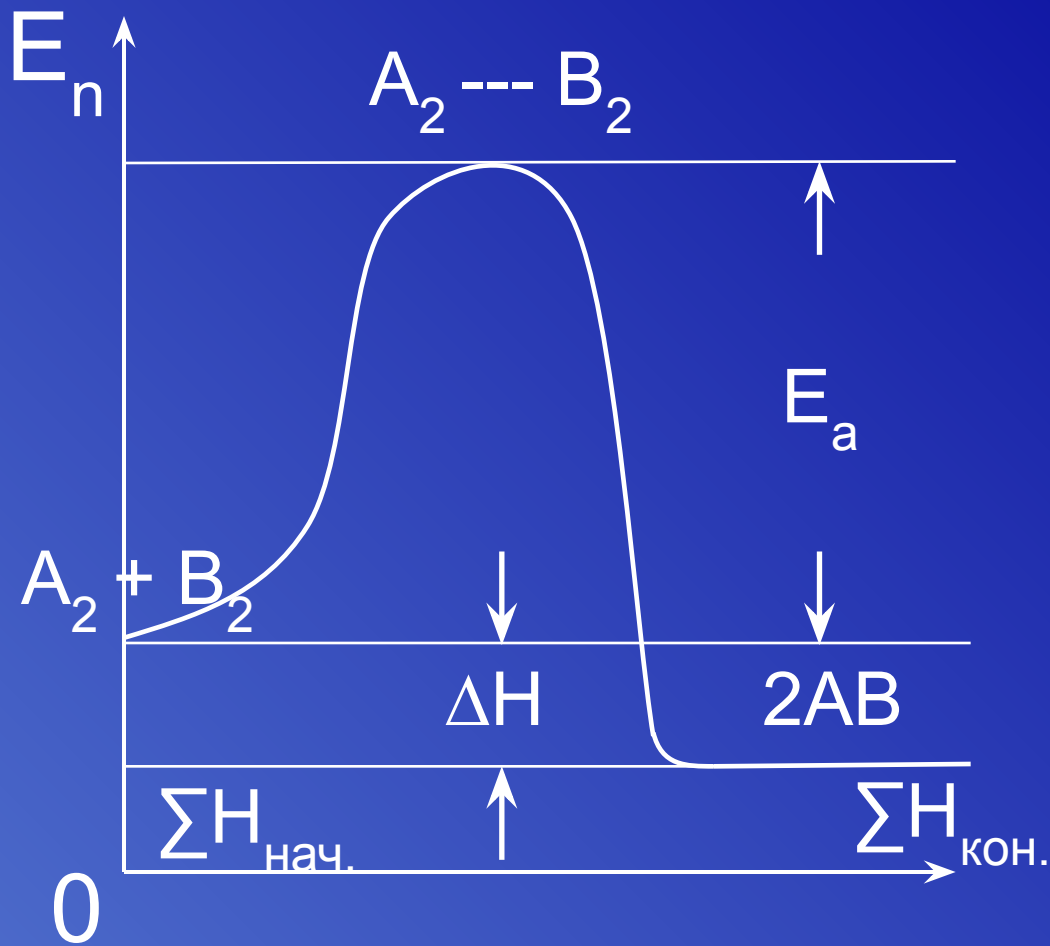
1. транспорт вещества к поверхности катализатора
2. адсорбция
3. реакция на поверхности катализатора
4. десорбция
5. транспорт вещества с поверхности катализатора

# Путь реакции



$$\Delta G < 0$$



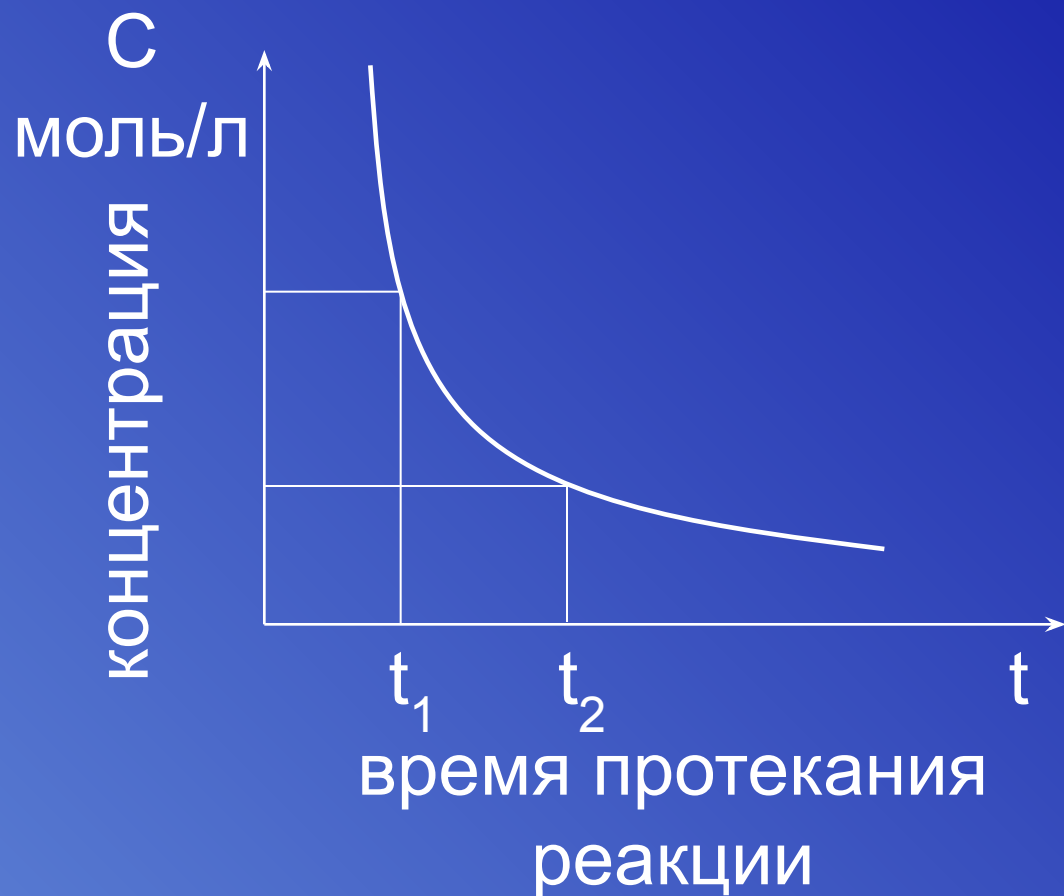


## Путь реакции

$$\Delta H = \sum H_{\text{кон.}} - \sum H_{\text{нач.}}$$

$$\Delta H = \sum H^{\circ}_{\text{про}} - \sum H^{\circ}_{\text{исх}}$$





$$\Delta V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\Delta C = C_1 - C_2$$

$$\Delta t = t_1 - t_2$$

Уравнение связывающее константу скорости с энергией активации и энтропией активации

$$K = Z e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$$

