

Электрохимические процессы

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

Гальванические элементы

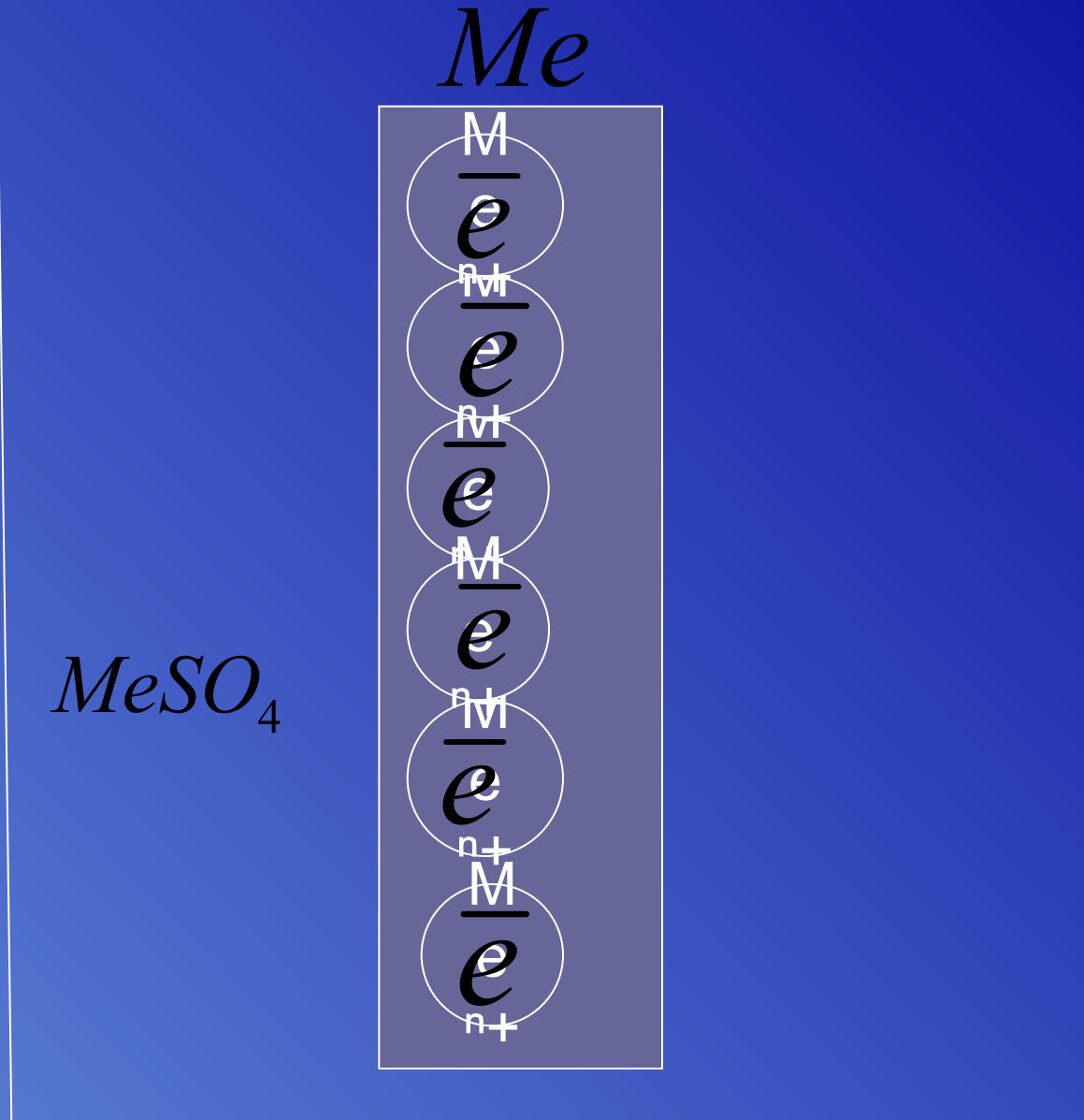
Гальванический элемент - это устройство для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

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

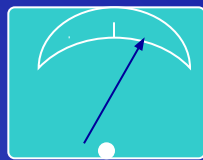
Ряд стандартных электродных потенциалов дает количественную электрохимическую характеристику металлов.

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



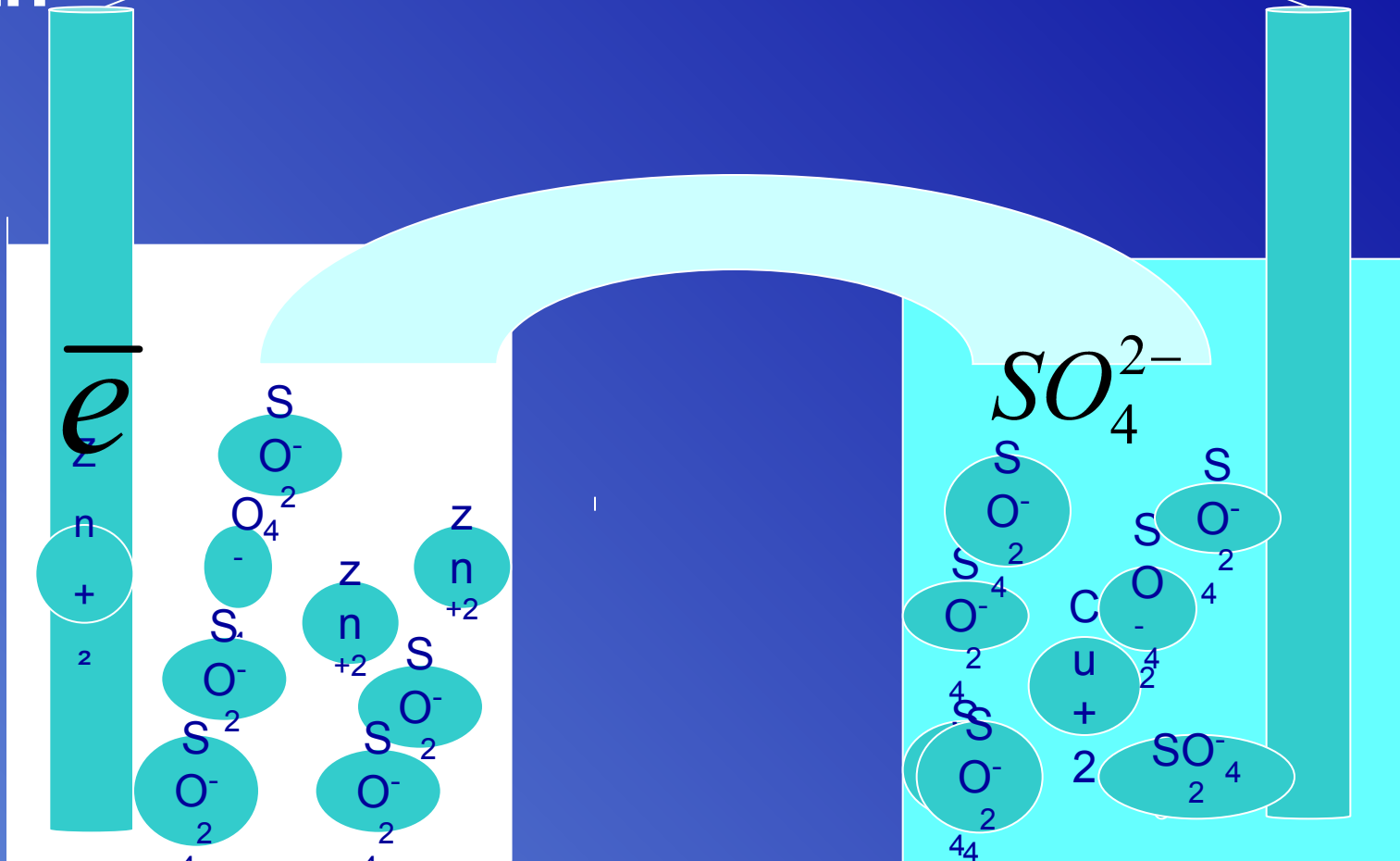
Даниэля-Якоби

Zn

Cu

A(-)

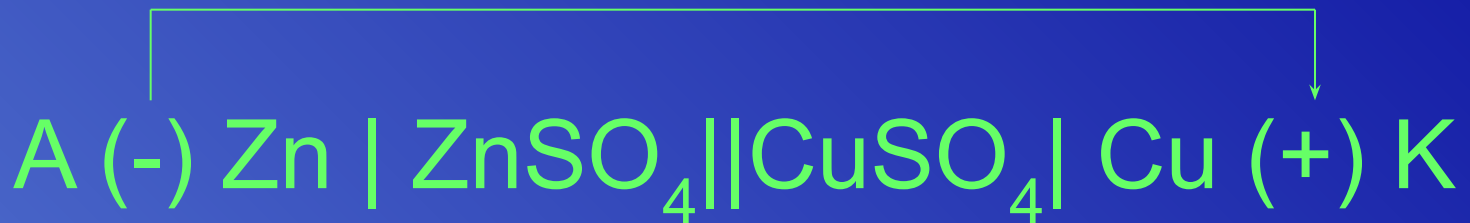
K(+)



ZnSO₄

CuSO₄

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



Краткая схема



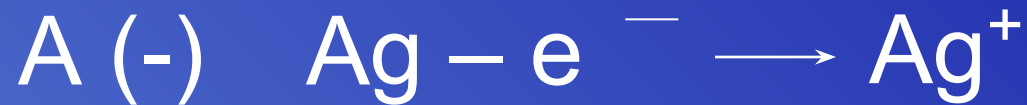
Максимальное напряжение, которое дает элемент (электродвижущую силу) рассчитывают

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

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



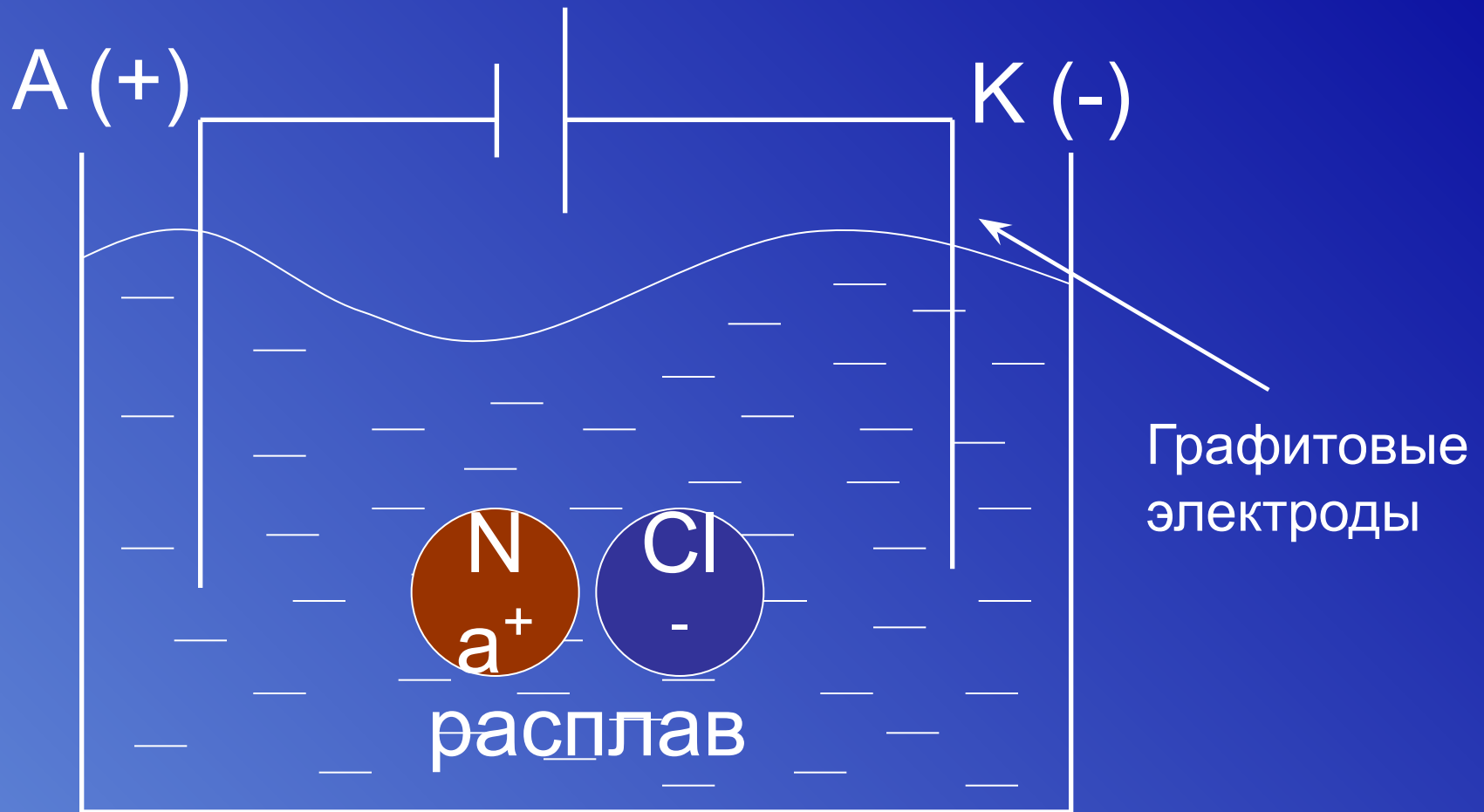
Применение аккумуляторов

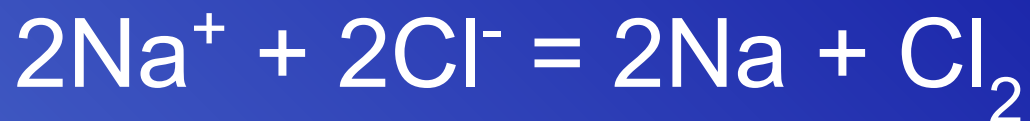
- Щелочные аккумуляторы используются в автокарах, в автопогрузчиках.
- Кислотные аккумуляторы – в автопромышленности.

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 **Al³⁺** до **Cd²⁺**)

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 */S²⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻/* 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.



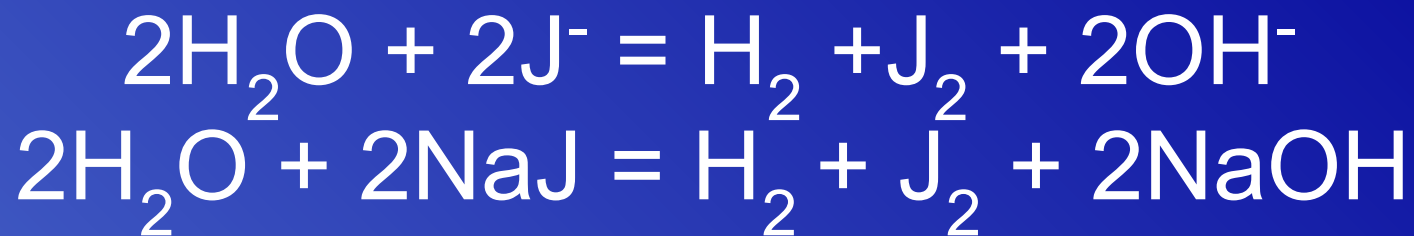
Электродный потенциал восстановления ионов Na⁺ $e^0_{\text{Na/Na}^+} = -2.71 \text{ (В)}$

Электродный потенциал восстановления ионов 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.

Катод

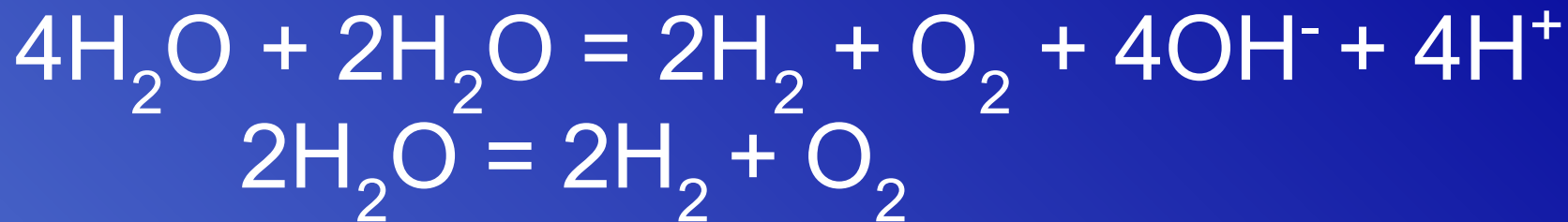
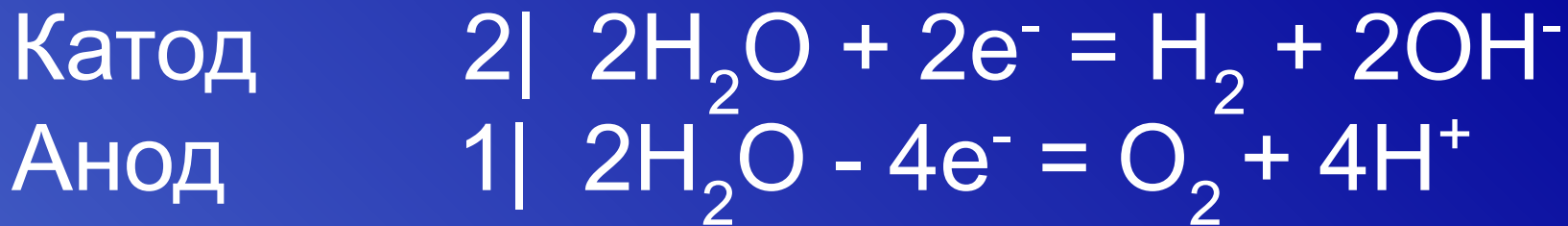


Анод



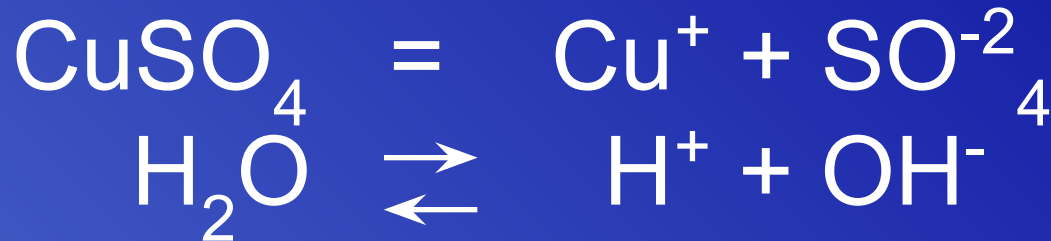
Пример 2.





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



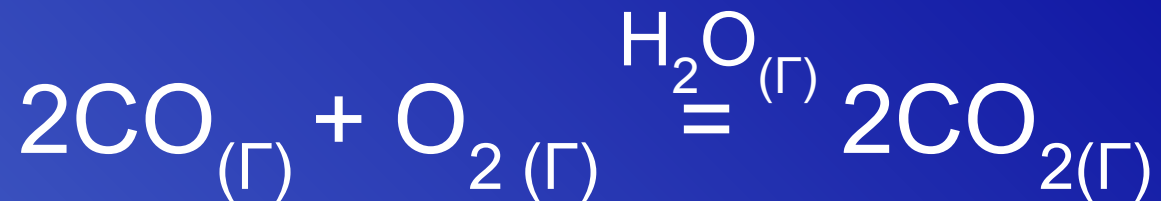
начальное
состояние

активированный
комплекс

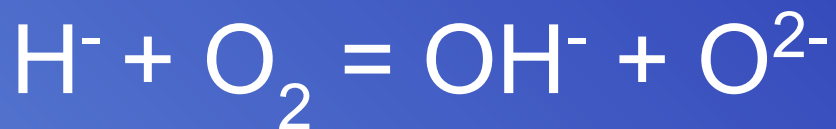
конечное
состояние



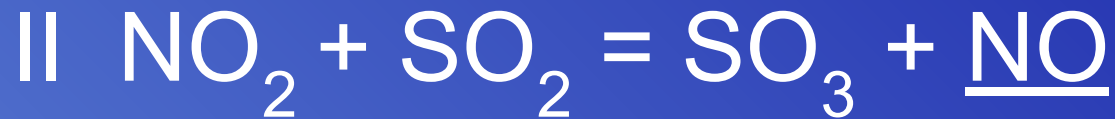
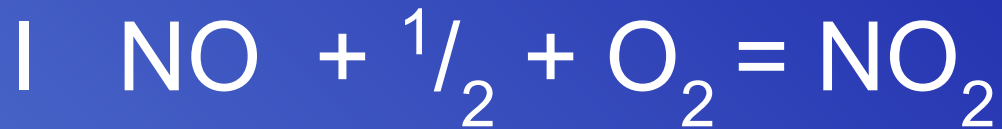
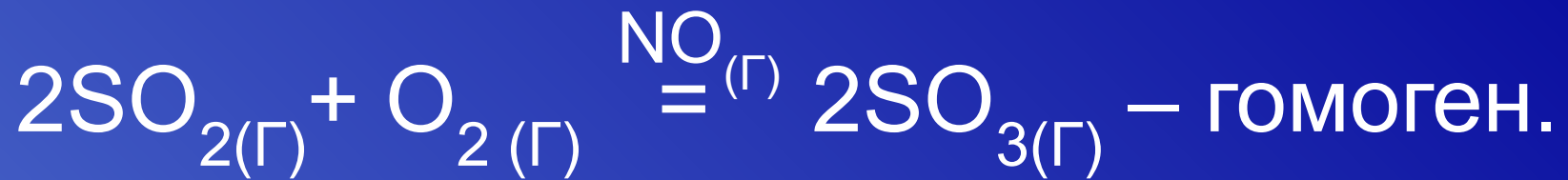
Гомогенный механизм



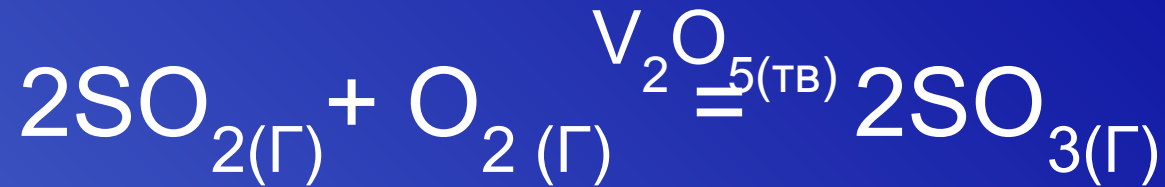
Радикальный механизм



Молекулярный механизм

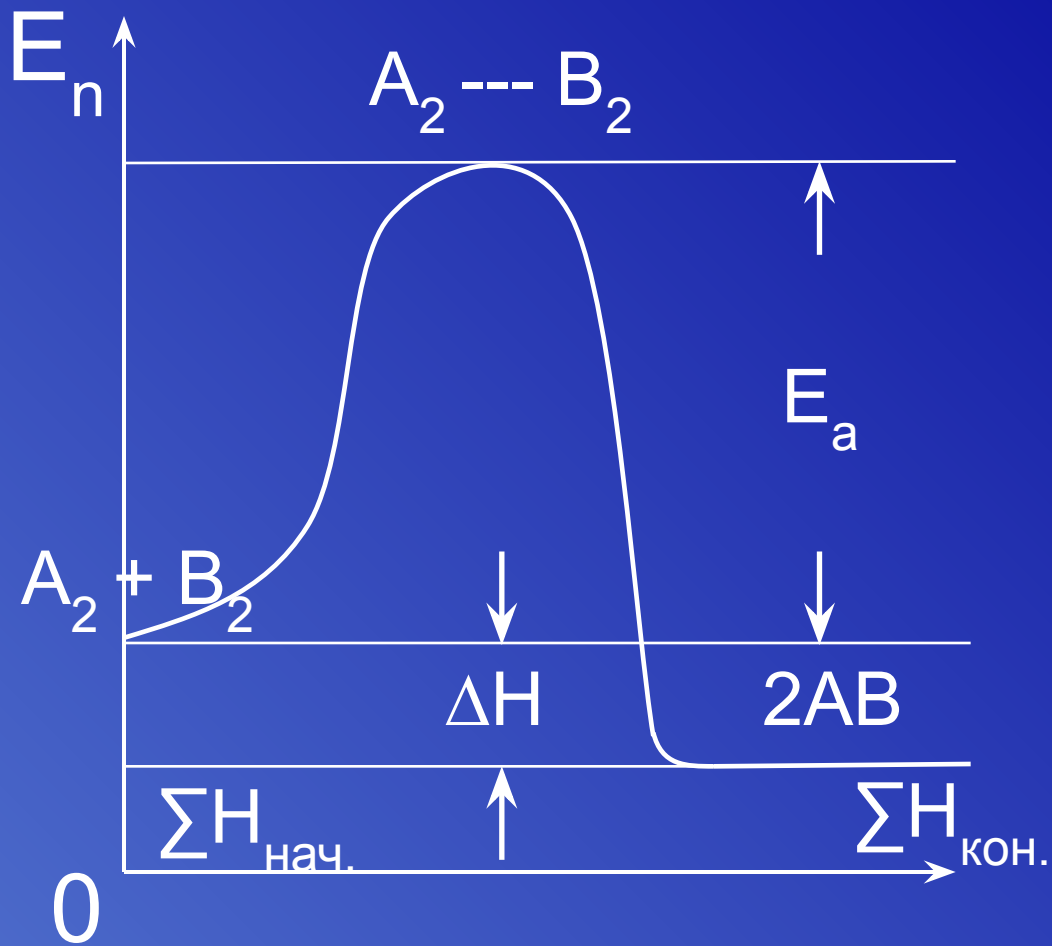


Гетерогенный



5 стадий

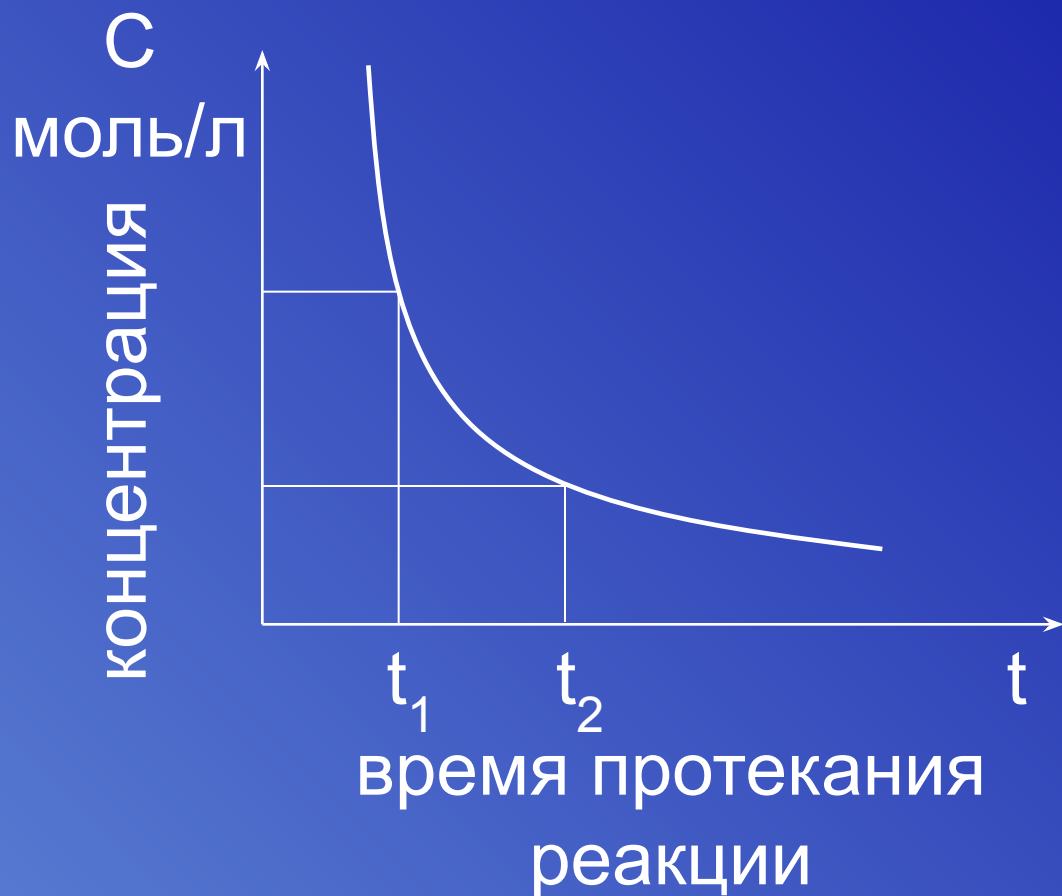
1. транспорт вещества к поверхности катализатора
2. адсорбция
3. реакция на поверхности катализатора
4. десорбция
5. транспорт вещества с поверхности катализатора



Путь реакции

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

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



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

$$\Delta C = C_1 - C_2$$

$$\Delta t = t_1 - t_2$$

Уравнение связывающее константу скорости с энергией активации и энтропией активации

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

