

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Електрохімічні процеси.

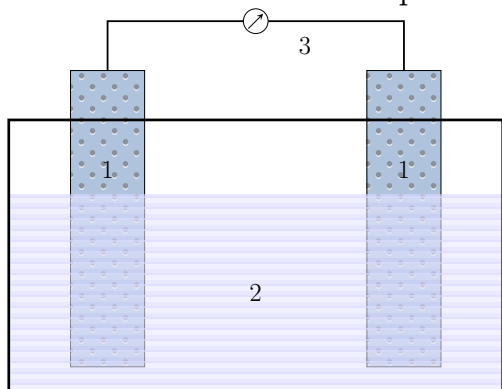
Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

1 Визначення

Основні поняття

- Електрохімічні процеси супроводжуються взаємним переходом хімічної та електричної форм енергії
 - Гальванічний елемент: хімічна енергія перетворюється у електричну
 - Електролізер: електрична енергія перетворюється у хімічну
- Ключове поняття: електрохімічна система



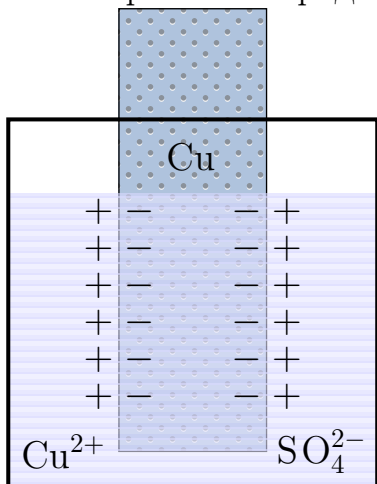
- 1 – електроди
- 2 – розчин (розплав) електроліту
- 3 – зовнішній ланцюг
- Зовнішній ланцюг – провідник першого роду
- Розчин – провідник другого роду

- Електрод – межа розділу провідників 1-го і 2-го роду

2 Рівновага на електроді

2.1 Стандартний електродний потенціал

- На поверхні електрода є подвійний електричний шар



Мідна пластина у розчині CuSO_4 :
У металі знаходяться атоми Cu
У розчині – іони Cu^{2+} (та SO_4^{2-})
На межі встановлюється рівновага
 $\text{Cu} - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$
Рівновага описується *електродним потенціалом* E

- Стандартний потенціал E° :
 - відноситься до стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$, концентрація йонів – 1 моль/л)

- E° системи $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ дорівнює нулю
- E° металів $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$ виміряні відносно водневого електрода ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$)

- Активність металів визначається потенціалом!

2.2 Рівняння Нернста

- Рівняння Нернста визначає залежність E від різних умов (T, c)

$$E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{M}^{n+})$$

- n - кількість електронів у електродному процесі
- $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ - стала Фарадея

- Інша форма рівняння Нернста
 $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c(\text{M}^{n+}), \quad (T = 298\text{K})$

- Рівняння Нернста загального виду

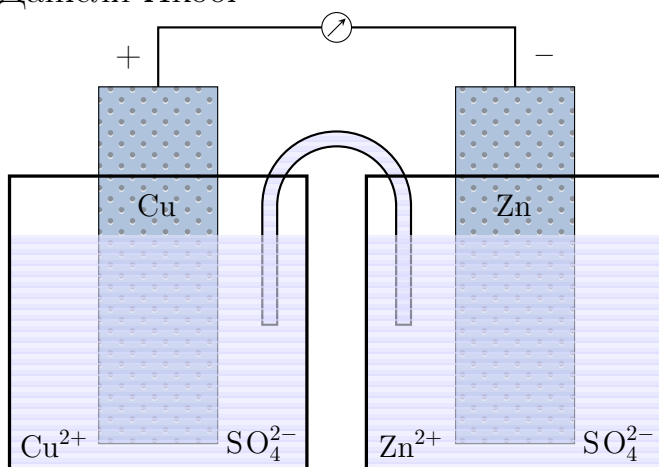
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}, \quad E^\circ = 1,51 \text{ В}$
- рН впливає на окисну активність оксоаніонів

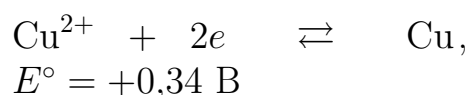
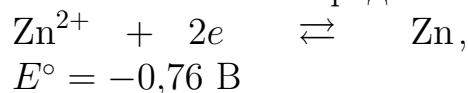
3 Гальванічний елемент

Гальванічний елемент: визначення

- З'єднані електроди утворюють гальванічний елемент, наприклад елемент Даніеля-Якобі



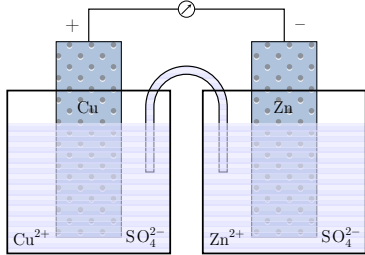
Рівноваги на електродах:



- Схема гальванічного елемента
 - Електрод з більшим потенціалом – *катод*
 - Електрод з меншим потенціалом – *анод*
 - $\underbrace{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}_{\text{анод}} \parallel \underbrace{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}_{\text{катод}}$

Гальванічний елемент: функціонування

- Замкнутий ланцюг: заряджені частинки починають рухатися



Електрони у зовнішньому ланцюгу рухаються від аноду до катоду.

Аніони у розчині рухаються від катоду до аноду.

К: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – відновлення

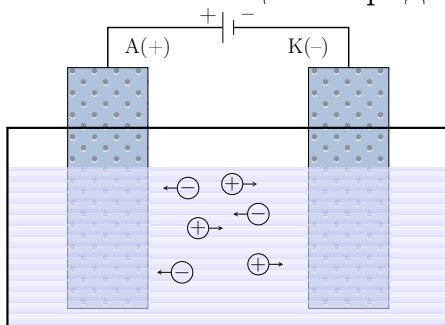
А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ – окиснення

- Сумарне рівняння реакції:
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ або $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
- Найважливіша характеристика – *ЕРС*:
 - $\varepsilon \equiv \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$
 - $\Delta G = -nF\varepsilon$
- Поляризація: зміна ε при перебігу реакції

4 Електроліз

4.1 Визначення

- Електроліз – сукупність процесів, що відбуваються у системі при проходженні через неї постійного струму від зовнішнього джерела
- Замкнений ланцюг: заряджені частинки рухаються



Аніони рухаються до *аноду*

Катіони рухаються до *катоду*

К: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ – відновлення

А: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ – окиснення

Сумарно: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{ел-з}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

$$U = \varepsilon + \Delta E_{\text{поляриз}} + I(r_1 + r_2)$$

- Кількісна характеристика: закон Фарадея

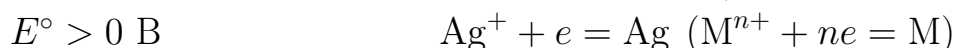
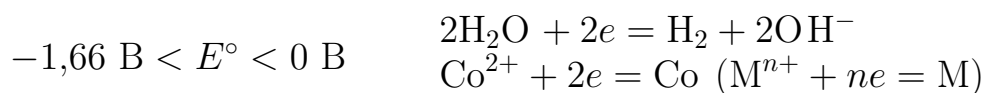
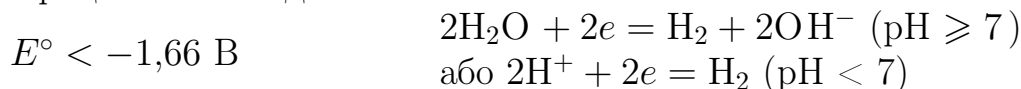
$$m(A) = \frac{M(A) \cdot I \cdot t}{nF} \cdot \text{BC} \text{ або } V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{nF} \cdot \text{BC}$$

- M – молярна маса, I – сила струму, t – час, F – стала Фарадея, n – кількість електронів, BC – вихід за струмом

4.2 Процеси на катоді

- Електроліз розчинів: з'являються конкуруючі іони H^+ та OH^- ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)
- На катоді відбувається процес з найбільшим потенціалом
- Усі метали поділяють на 3 групи
 - Метали з $E^\circ < -1,66 \text{ В}$ (лівіше за Al)
 - Метали з $E^\circ > 0 \text{ В}$ (правіше за H)
 - Метали з $-1,66 \text{ В} < E^\circ < 0 \text{ В}$

- Процеси на катоді:



4.3 Процеси на аноді

- На аноді відбувається процес з найменшим потенціалом
- Конкуруючі процеси на аноді:
 - Окиснення матеріалу анода

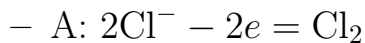
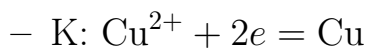
$$\text{M} - ne = \text{M}^{n+}$$
 Інертні (Pt, графіт) аноди не окиснюються!
 - Окиснення іонів електроліту

$$2\text{Г}^- - 2e = \text{Г}_2 \text{ (Г = Cl, Br, I)}$$

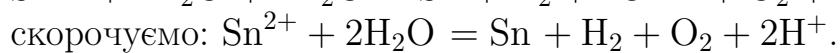
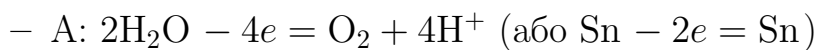
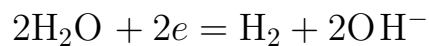
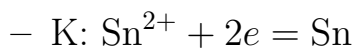
$$2\text{S}^{2-} - 2e = \text{S}$$
 - Окиснення розчинника
 - * $\text{pH} \leq 7$: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
 - * $\text{pH} > 7$: $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

4.4 Приклади

- Схема електролізу розчину CuCl_2



- Схема електролізу розчину $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$



- Схема електролізу розчину NaOH

