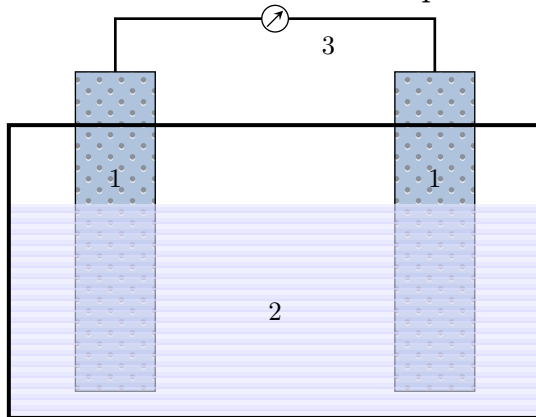


1 Определения

Основные понятия

- Электрохимические процессы сопровождаются взаимным переходом химической и электрической форм энергии
 - *Гальванический элемент*: химическая энергия превращается в электрическую
 - *Электролизер*: электрическая энергия превращается в химическую
- Ключевое понятие: электрохимическая система



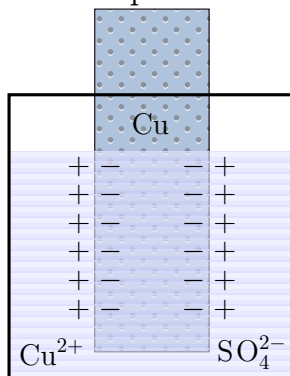
- 1 – электроды
- 2 – раствор (расплав) электролита
- 3 – внешняя цепь
- Внешняя цепь – проводник первого рода (электронная проводимость)
- Раствор – проводник второго рода (ионная проводимость)

- *Электрод* – граница раздела проводников 1-го и 2-го рода

2 Равновесие на электроде

Стандартный электродный потенциал

- На поверхности электрода возникает двойной электрический слой



Медная пластина в растворе CuSO_4 :

В металле находятся атомы Cu

В растворе – ионы Cu^{2+} (и SO_4^{2-})

Ионы Cu^{2+} в раствор перейти могут, а электроны и атомы Cu – нет!

На границе устанавливается равновесие $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ (ОВР!)

- Равновесие на электроде: *электродный потенциал* E
- Стандартный потенциал E° :

- Относится к стандартным условиям ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$, концентрация ионов – 1 моль/л)
- E° системы $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ равен нулю (договор!)
- E° металлов $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$ измерены относительно водородного электрода: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$

Активность и благородство металлов

- *Ряд активности металлов*: упорядоченные по возрастанию стандартного потенциала металлы

Li	K	Al	Mn	Zn	H ₂	Cu	Ag
-3,04	-2,93	-1,66	-1,18	-0,76	0	0,34	0,79

- Чем ниже потенциал, тем выше восстановительная активность металла
 - металлы с $E^\circ < -1,66 \text{ В}$ – *активные*
 - металлы с $E^\circ > 0 \text{ В}$ – *благородные*
- Полезные правила, связанные с потенциалом
 - активные металлы реагируют с H_2O без нагревания
 - благородные металлы не реагируют с неокисляющими кислотами:
 $\text{Cu} + \text{HCl} \nrightarrow$
 - более активный металл вытесняет менее активный из его солей: $\text{Zn} + \text{CuCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$

Вычисление электродного потенциала

- Потенциал электрода может изменяться в зависимости от условий (p, T, c, \dots)
- *Уравнение Нернста*

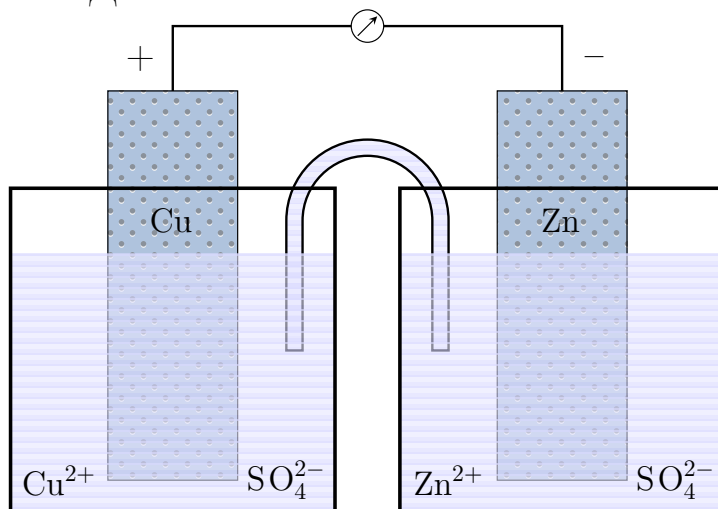
$$E(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{M}^{n+})$$

- n – число электронов в электродном процессе
- $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – постоянная Фарадея
- Другая форма уравнения Нернста
 $E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c(\text{M}^{n+})$, ($T = 298 \text{ K}$)
- Например, потенциал медной пластины в растворе CuSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л равен:
 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 \approx +0,28 \text{ В}$.

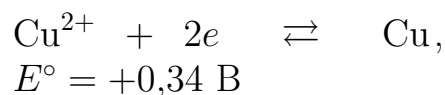
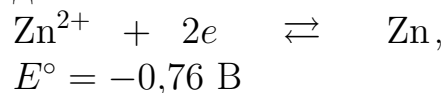
3 Гальванический элемент

Гальванический элемент: определения

- Соединенные электроды образуют гальванический элемент, например элемент Даниэля-Якоби



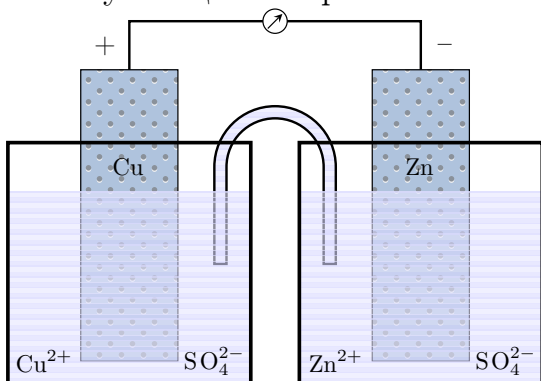
Равновесия на электродах:



- Схема гальванического элемента
 - Электрод с бóльшим потенциалом – *катод*
 - Электрод с меньшим потенциалом – *анод*
 - $\underbrace{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}_{\text{анод}} || \underbrace{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}_{\text{катод}}$ – схема элемента

Гальванический элемент: функционирование

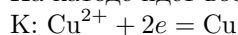
- Замкнутая цепь: заряженные частицы начинают двигаться



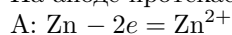
Электроны во внешней цепи двигаются от анода к катоду.

Анионы в растворе двигаются от катода к аноду.

На катоде идёт восстановление:



На аноде протекает окисление:



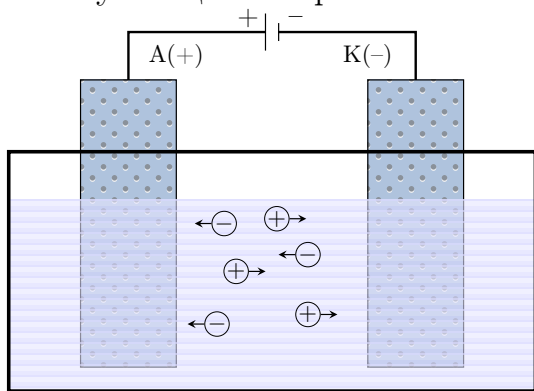
- Суммарное уравнение реакции:
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ или $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
- Важнейшая характеристика – ЭДС:

$$\varepsilon \equiv \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

4 Электролиз

Электролиз: определения

- Электролиз – совокупность процессов, протекающих в системе при прохождении через неё постоянного электрического тока от внешнего источника
- Замкнутая цепь: заряженные частицы начинают двигаться



Анионы движутся к аноду
Катионы движутся к катоду
Пример для расплава NaCl:
К: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ – восстановление
А: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ – окисление
Суммарно: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{эл-з}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

- При электролизе катод заряжен отрицательно, а в гальваническом элементе – положительно

Закон Фарадея

- Количественная характеристика электролиза: закон Фарадея

$$m(\text{A}) = \frac{M(\text{A}) \cdot I \cdot t}{nF} \cdot \text{ВТ}$$

- M – молярная масса, I – сила тока, t – время, F – постоянная Фарадея, n – количество электронов, ВТ – выход по току (в долях единицы!)
- Если выделяются газы, формула может быть записана для объёма:

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{nF} \cdot \text{ВТ}$$

- Произведение $I \cdot t$ – количество электричества Q :

$$m(\text{A}) = \frac{M(\text{A}) \cdot Q}{nF} \cdot \text{ВТ}$$

- Q одинаково для катода и анода, а ВТ – не всегда!

Электролиз: процессы на катоде

- Электролиз растворов: появляются конкурирующие ионы H^+ и OH^- ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)
- На катоде протекает процесс с наибольшим потенциалом
- Все металлы делят на 3 группы
 - Металлы с $E^\circ < -1,66 \text{ В}$ (левее Al)
 - Металлы с $E^\circ > 0 \text{ В}$ (правее H)
 - Металлы с $-1,66 \text{ В} < E^\circ < 0 \text{ В}$
- Процессы на катоде:

$E^\circ < -1,66 \text{ В}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($\text{pH} \geq 7$) или $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ($\text{pH} < 7$)
$-1,66 \text{ В} < E^\circ < 0 \text{ В}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}, (\text{M}^{n+} + ne = \text{M}) \\ 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \end{array} \right.$
$E^\circ > 0 \text{ В}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} (\text{M}^{n+} + ne = \text{M})$

Электролиз: процессы на аноде

- На аноде протекает процесс с наименьшим потенциалом
- Окислению может подвергаться материал анода (*активный* или *растворимый анод*)
 - реакция $\text{M} - ne = \text{M}^{n+}$ протекает для металлов с $E^\circ < 1,23 \text{ В}$
 - для активных металлов ($E^\circ < -1,66 \text{ В}$) растворимый анод не существует!
 - анод из благородного металла (Au, Pt) или графита не окисляется
- Конкурирующие процессы на аноде:
 - Окисление ионов электролита
 $2\Gamma^- - 2e = \Gamma_2$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
 $2\text{S}^{2-} - 2e = \text{S}$
 - Окисление растворителя
 - * $\text{pH} \leq 7$: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
 - * $\text{pH} > 7$: $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$