

Основи електрохімії

План

1. Основні поняття електрохімії. Електродні потенціали. Подвійний електричний шар.
2. Рівняння Нернста. Водневий електрод.
Ряд напруг металів
3. Гальванічний елемент. Акумулятори.
4. Поняття про електроліз.
5. Закони електролізу

- **Електрохімія** – це частина хімічної науки, яка вивчає хімічні процеси, пов'язані з виникненням електричного струму, або дією електричного струму на хімічний процес.
- **Електрохімічними процесами** називаються явища, які протікають на межі поділу фаз за участю заряджених частинок
- **Електрохімічна система** – сукупність усіх речовин, що беруть участь у конкретному електрохімічному процесі

Електрохімічна
Система
Ох/Red ($\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$)

```
graph TD; A[Електрохімічна Система Ох/Red (Zn2+/Zn0)] --- B[Окиснена форма Ох]; A --- C[Відновлена форма Red]
```

Окиснена форма
Ох

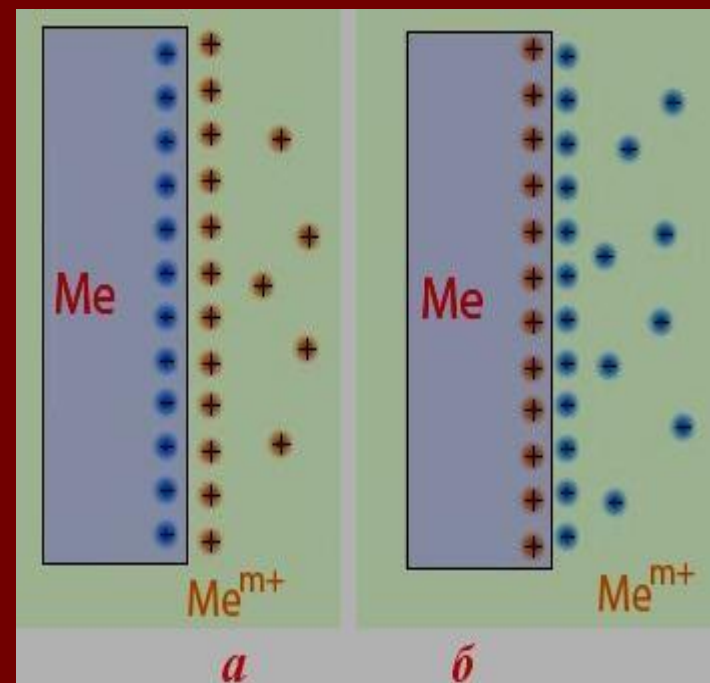
Відновлена форма
Red

Подвійний електричний шар (іоногенний механізм утворення)

■ Система **метал – розчин**

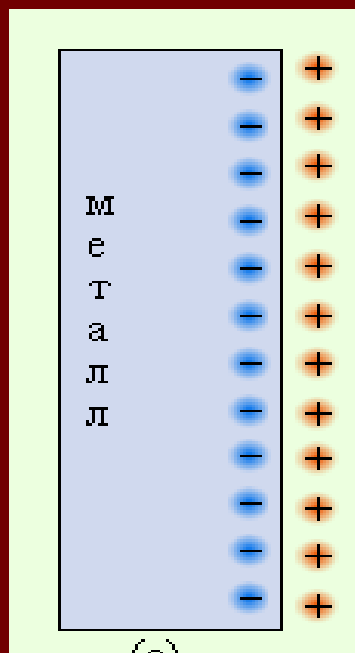


- Тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів – **подвійний електричний шар**.



Електродні потенціали

- Електродний потенціал – це певна різниця потенціалів, що виникає на межі поділу двох фаз метал | розчин



Zn, Mg, Fe...

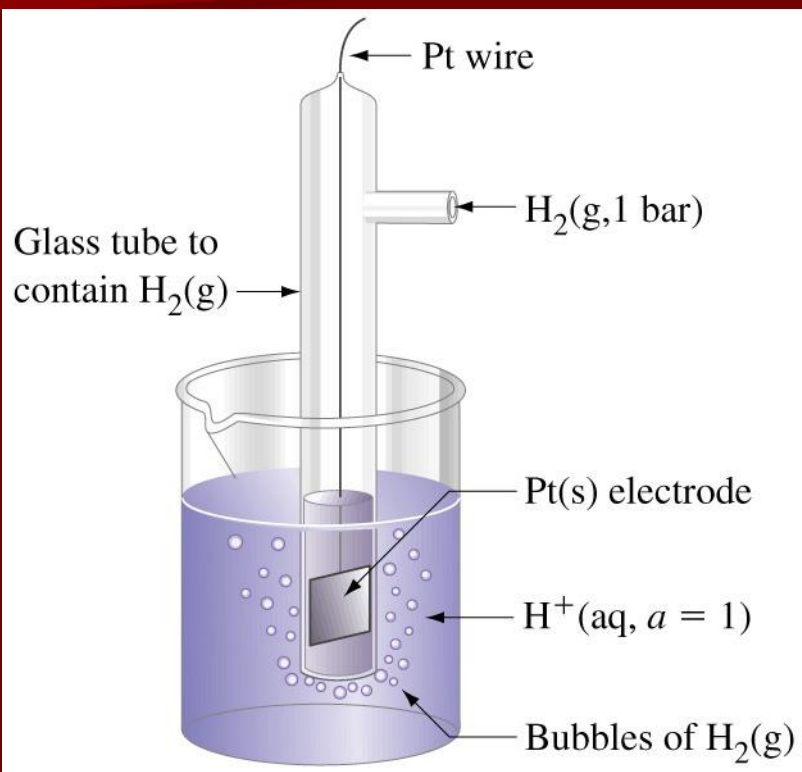


Cu, Ag, Au...

Електрод

- Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та іонного провідників, називається **електродом**.
- **Анод** - електрод, на поверхні якого відбувається напівреакція окислення
- **Катод** - електрод, на поверхні якого відбувається напівреакція відновлення.

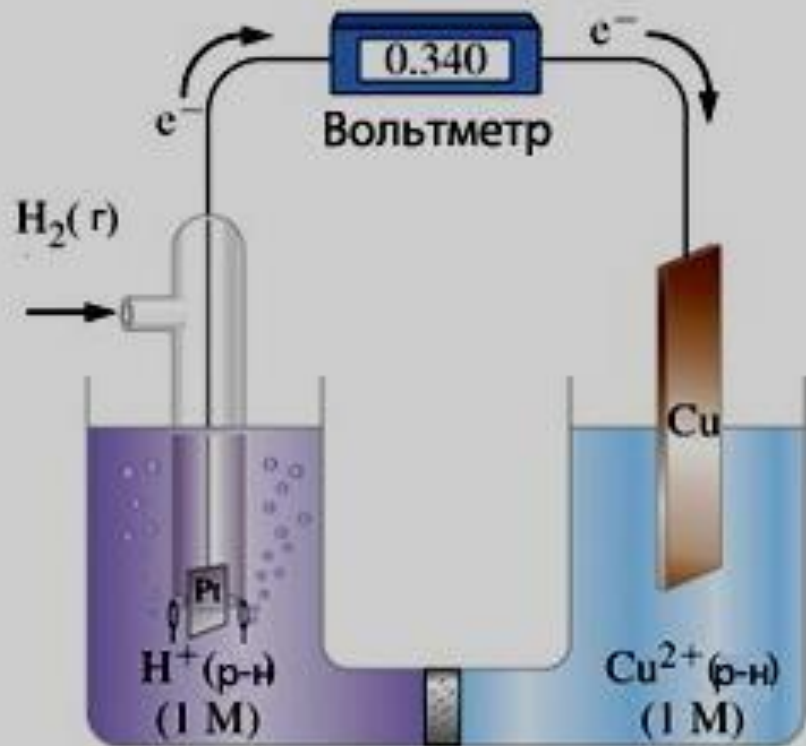
Водневий електрод



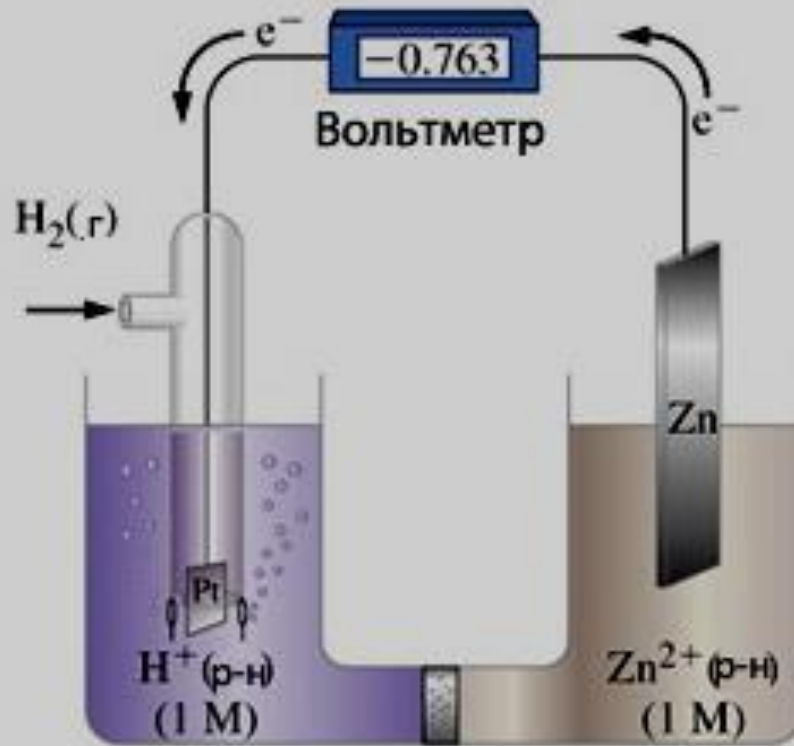
- складається з платинової пластинки (губчаста платина), зануреної в 1 М розчин сульфатної кислоти, через який при тиску 1 атм. і температурі 298 К пропускають газ - водень

$$E_{2H^+ / H_2} = 0V$$

Вимірювання стандартних електродних потенціалів



a



б

Стандартний потенціал метала

**Стандартним електродним
потенціалом метала E^0**

називається потенціал, виміряний
відносно стандартного водневого
електрода за стандартних умов
при активності йонів металу в
розчині 1 моль/л.

Електрохімічний ряд напруг металів

<u>Meⁿ⁺</u>	<u>K⁺</u>	<u>Ca²⁺</u>	<u>Al³⁺</u>	<u>Zn²⁺</u>	<u>Fe²⁺</u>	<u>Pb²⁺</u>	<u>2H⁺</u>	<u>Cu²⁺</u>	<u>Ag⁺</u>	<u>Au³⁺</u>
Me ⁰	K ...	Ca ...	Al ...	Zn ...	Fe ...	Pb ...	H ₂ ...	Cu ...	Ag ...	Au
E ⁰ , вольт	-2.92	-2.87	-1.66	-0.76	-0.44	-0.13	0	+0.34	+0.8	+1.5

- Послідовність розміщення металів у порядку зростання стандартних електродних потенціалів, якому відповідає зменшення електрохімічної активності металів, називається **електрохімічним рядом напруг металів**.

Висновки з ряду напруг Me:

<u>Meⁿ⁺</u>	<u>K⁺</u>	<u>Ca²⁺</u>	<u>Al³⁺</u>	<u>Zn²⁺</u>	<u>Fe²⁺</u>	<u>Pb²⁺</u>	<u>2H⁺</u>	<u>Cu²⁺</u>	<u>Ag⁺</u>	<u>Au³⁺</u>
Me ⁰	K ...	Ca ...	Al ...	Zn ...	Fe ...	Pb ...	H ₂ ...	Cu ...	Ag ...	Au
E ⁰ , вольт	-2.92	-2.87	-1.66	-0.76	-0.44	-0.13	0	+0.34	+0.8	+1.5

- Метали, стандартні електродні потенціали яких нижчі ніж $-0,413\text{ В}$, здатні витіснити водень із води, наприклад:



- Метали, що стоять у ряді напруг до H_2 , витісняють водень з кислот-неокисників (HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , розв. H_2SO_4), наприклад:



- Для металів у ряді напруг, які розташовані після Mg : більш активний метал витісняє менш активний із розчину його солі:



- Метали, які розташовані у ряді напруг до Mg , у водних розчинах солей взаємодіють **не з сіллю, а з водою.**

Рівняння Нернста

- Електродний потенціал залежить від природи металу;
- концентрації розчину солі;
- температури.

- За умов, що відрізняються від стандартних, для будь-якої концентрації $c(M^{z+})$ потенціал напівреакції:



розраховують за рівнянням Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = E^0 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{n \cdot 96500} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}. \end{aligned}$$

Гальванічні елементи (ГЕ)

- **система або пристрій для перетворення хімічної енергії в електричну – Гальванічний елемент**
- **Катодом** є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має додатніше значення
- **анодом** є електрод, виготовлений з більш активного металу, у якого електродний потенціал має від'ємніше значення

Умови перетворення хімічної енергії в електричну:

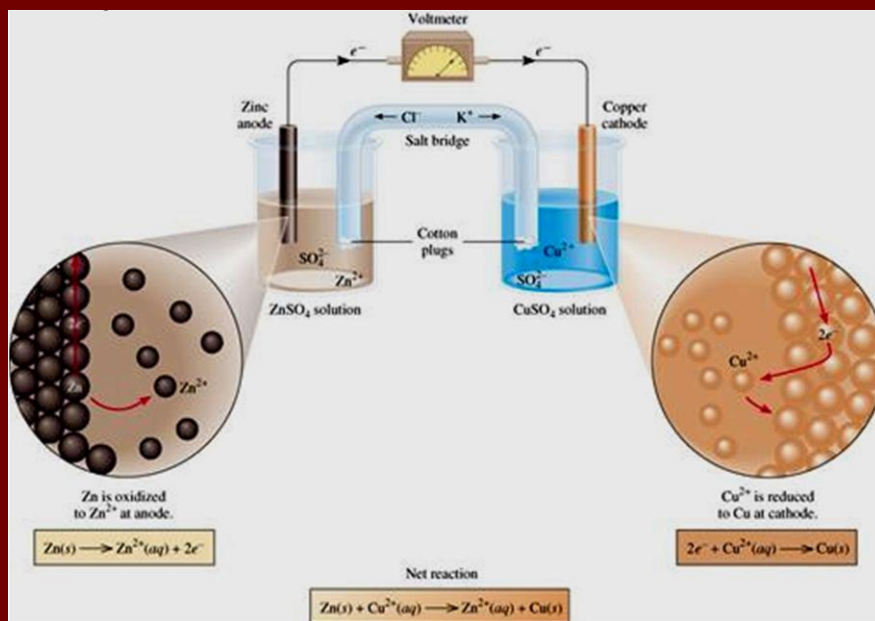
- просторове розділення процесів окиснення та відновлення;
- помітна різниця між значеннями електродних потенціалів відновника і окисника;
- наявність межі поділу між йонним і електронним провідниками;
- замкнутий ланцюг.

- Схема елемента Якобі-Данієля:



- Одна вертикальна риска – межа електрод/електроліт;
- 2 вертикальних риски – межа двох електролітів.

анод (-)
 $E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$



катод (+)
 $E_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$

Умова роботи ГЕ:

Енергія Гіббса

$$\Delta G < 0:$$

$$\Delta G = -z F \Delta E.$$

Електрорушійна сила $E_{PC} > 0$:

$$E_{PC} = \varepsilon_K - \varepsilon_A.$$

електрорушійна сила:

$$E_{PC} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E_{PC}(\text{Zn}/\text{Cu}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Концентраційний гальванічний елемент

Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційним гальванічним елементом**.

Наприклад:

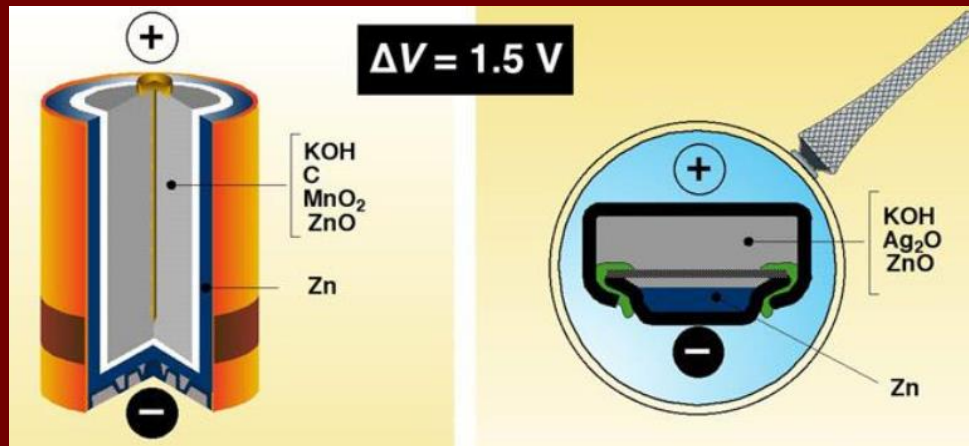


$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \left(\varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}} \right) - \left(\varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}}}{[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}}}.$$

ПЕРВИННІ ХДС

Первинні ХДС (батареї) – активна маса використовується однократно, пристрій зарядці не підлягає



$\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \parallel \text{MnO}_2 \mid (\text{C})$

анод: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^-$

катод (C): $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{MnOOH}$

$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 2\text{MnOOH}$

електроліт - загущений NH_4Cl

$\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$

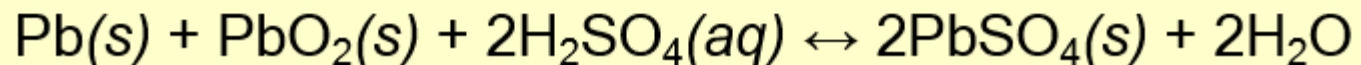
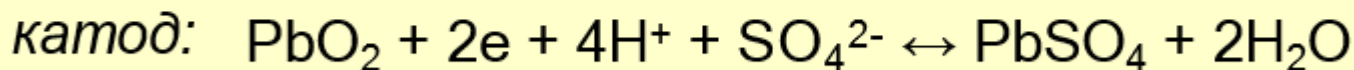
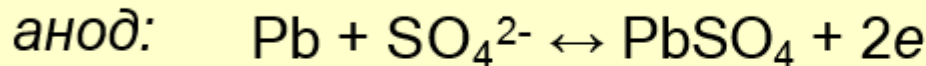
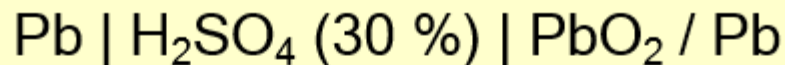
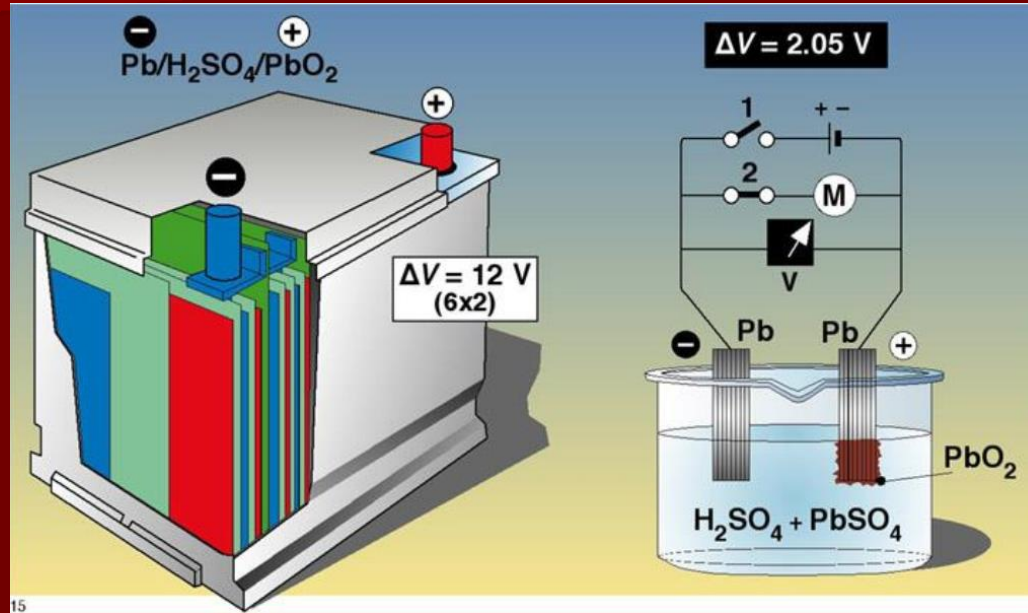
анод: $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$

катод: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$

$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$

Акумулятори

- Прилади для накопичування хімічної енергії, яка в разі потреби може перетворюватися в електричну



Паливні елементи

- Прилади для перетворення хімічної енергії в електричну, де реагенти подаються ззовні, тому прилад не вимагає перезарядки

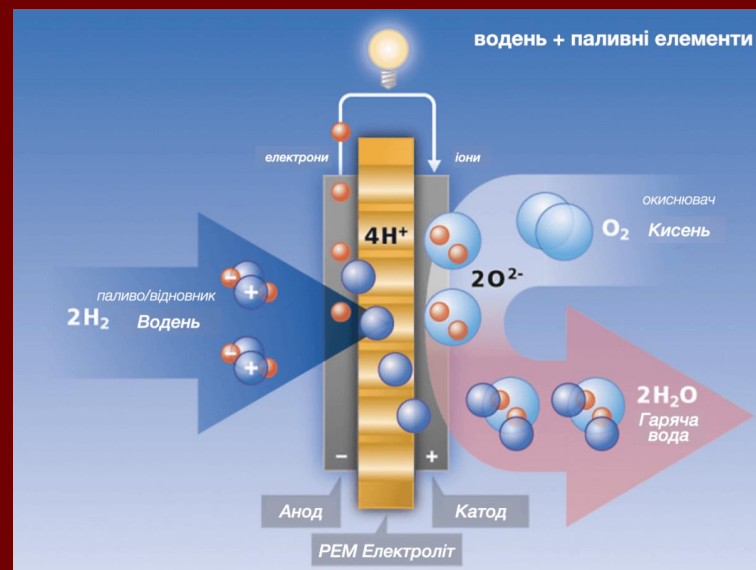
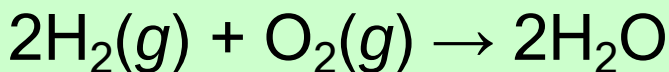
- H_2 подають через пористий вугільний електрод з Pt каталізатором.

- O_2 - через Ag каталізатор.

- електроліт KOH

анод: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$

катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$



Електроліз

Електроліз - це сукупність процесів, що проходять на електродах при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту.

При електролізі катод є відновником (віддає електрони катіонів), а анод - окисником (приймає електрони від аніонів).

Електрична енергія хімічних реакцій - відновлення на катоді (К) і окислення на аноді (А)

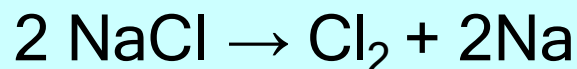
ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗПЛАВУ

- Два інертні електроди занурено у розплав NaCl
 - Дисоціація $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$;
 - Na^+ -іони переміщуються до катоду (-), а Cl^- -іони - до аноду (+).

катод (-): $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$

анод (+): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$

Сумарна реакція:



Правила електролізу розплавів

1) Всі катіони металів відновлюються на катоді:



2) Аніони безкисневих кислот окиснюються
на аноді:



4) Аніони кисеньвмісних кислот утворюють
відповідний кислотний оксид та кисень:



Електроліз водних розчинів електролітів

У водних розчинах електролітів, крім гідратованих катіонів та аніонів, присутні молекули води, які також можуть підлягати електрохімічному окисленню і відновленню.

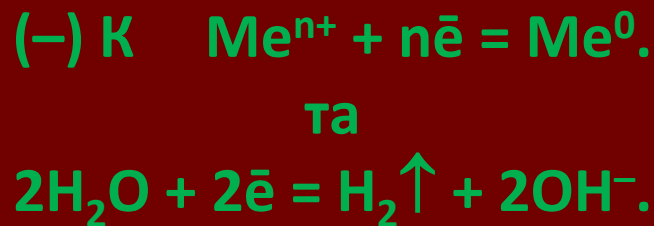
Які саме електрохімічні процеси будуть протікати на електродах при електролізі, залежить від значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Електроліз розчинів. Процеси на катоді

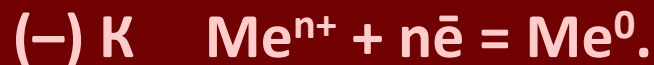
1. Катіони активних металів на катоді не відновлюються, замість них виділяється гідроген із води за рівнянням



2. Катіони металів середньої активності – відновлюються одночасно з молекулами води:



3. Катіони малоактивних металів самі відновлюються на катоді:



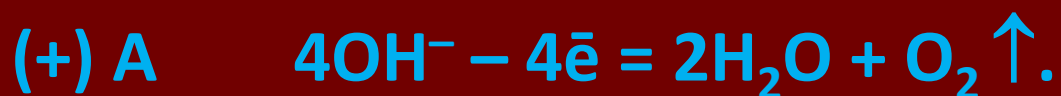
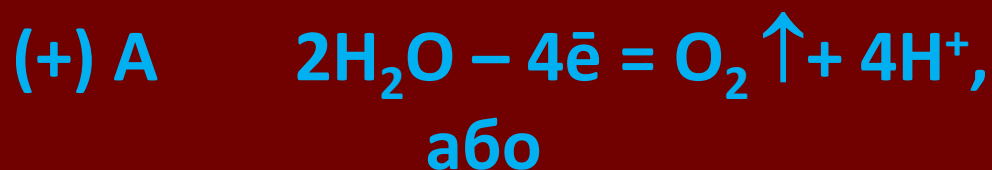
Електроліз розчинів. Процеси на аноді

Нерозчинний анод

1. **Безкисневі** кислотні залишки окиснюються на аноді:



2. **Кисеньовмісні** кислотні залишки НЕ ОКИСНЮЮТЬСЯ на аноді, виділяється кисень із води, або гідроксильного аніону:



Розчинний анод



Електроліз розчину NaCl

у водному розчині: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, H_2O

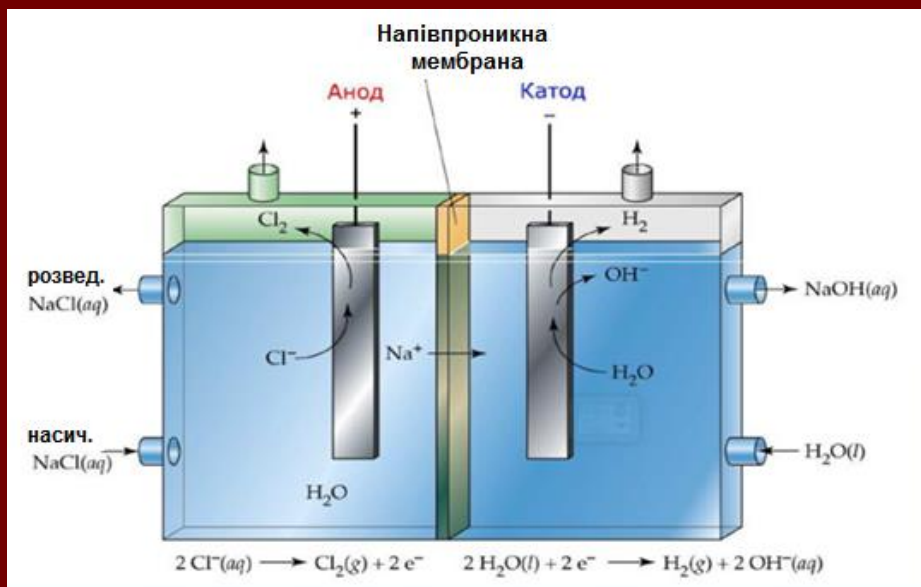
- катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$,

оскільки $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}(\text{pH } 7) = -0.413 \text{ V} > E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71 \text{ V}$

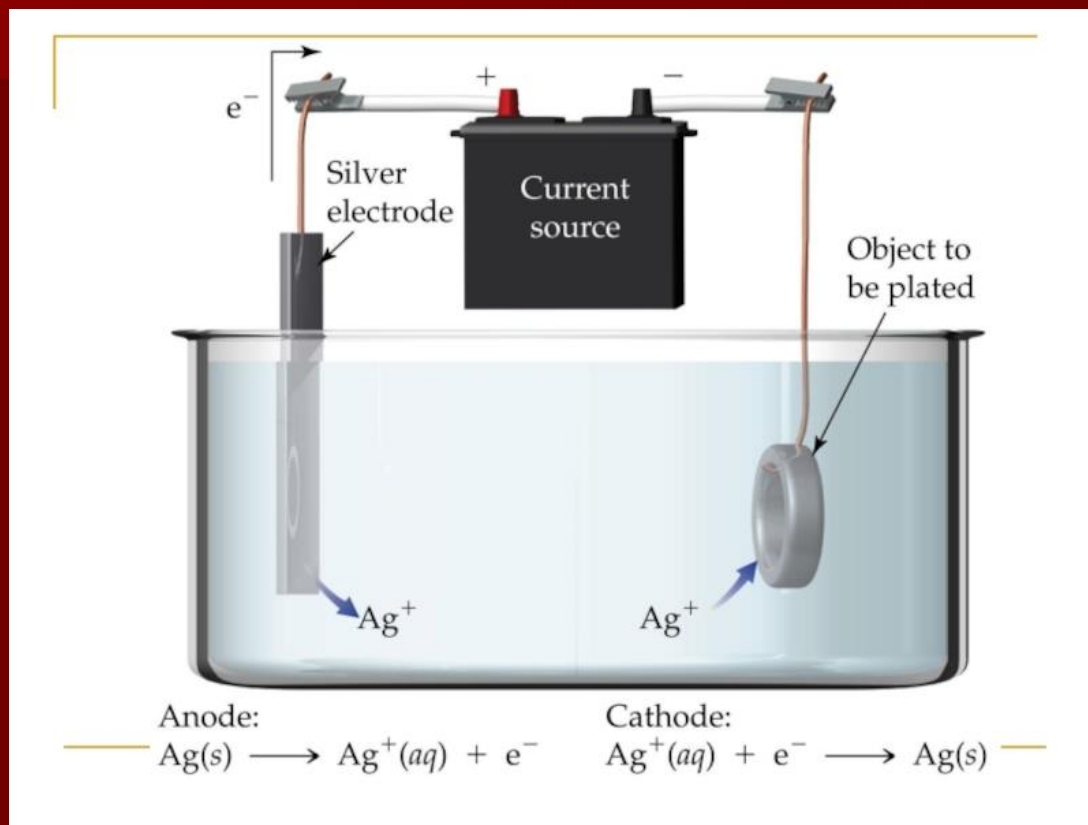
- анод: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (90%), $[2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (10 %)],

оскільки $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}(\text{pH } 7) = +0.817 \text{ V}$; $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1.36 \text{ V}$

Сумарна реакція: $2\text{NaCl}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{p}) + \text{H}_2(\text{g})$



Електроліз з розчинним анодом



Закони Електролізу

■ I закон Фарадея

Маса речовини , що виділяється на електродах під час електролізу пропорційна кількості електричного струму, який проходить крізь розчин і не залежить від інших факторів

для однієї електродної реакції $m = \frac{M}{zF} It;$

для кожної з паралельних електродних реакцій $m = \frac{M}{zF} It_{\text{Вт.}}$

M - молярна маса речовини, г/моль;

z - число електронів;

I - струм, А; t - час електролізу, с;

F - число Фарадея, $1F=96500$ (А·с/моль),

$t_{\text{Вт.}}$ - вихід за струмом

- Для реакцій с утворенням газів

$$V = \frac{V_{\text{м}}}{zF} It;$$

або

$$V = \frac{V_{\text{м}}}{zF} It \cdot \text{ВТ},$$

II закон Фарадея

- Однакові кількості електричного струму виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні маси (об'єми) речовин.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{екв}1}}{m_{\text{екв}2}}$$

Використання електролізу

- **Одержання металів** (Na, K, Al).
- **Рафінування металів** (Cu, Ni, Au, Ag, Pb, Sn, Fe).
- **Гальваностегія** - електролітичне нанесення покриттів на метали.
- **Гальванопластика** - процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь
- **Анодне оксидування (анодування)** — захист від корозії

