

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
6. Корозія металів. Механізм перебігу корозії. Види корозії. Методи захисту від корозії

- **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
Ox/Red (Zn^{2+}/Zn)

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

Окиснена форма
Ox

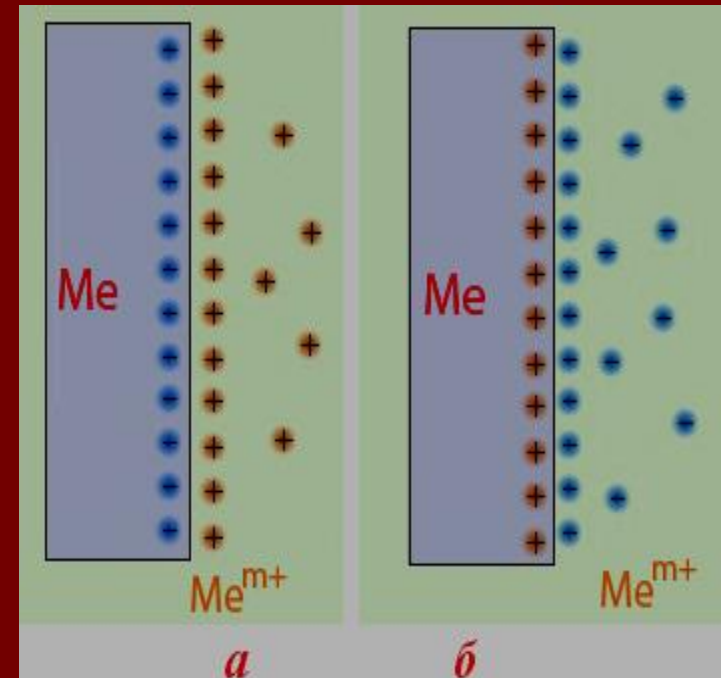
Відновлена форма
Red

Подвійний електричний шар (іоногенний механізм утворення)

- Система **метал – розчин**

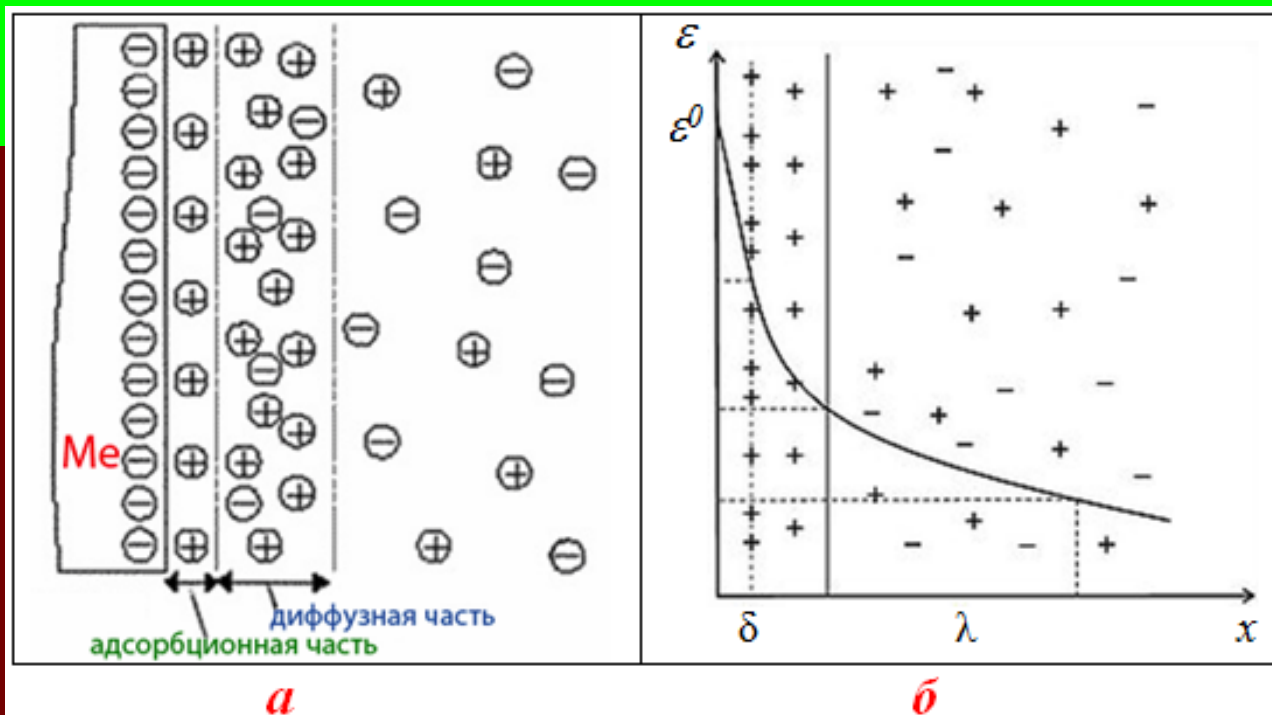


- Тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів – подвійний електричний шар.



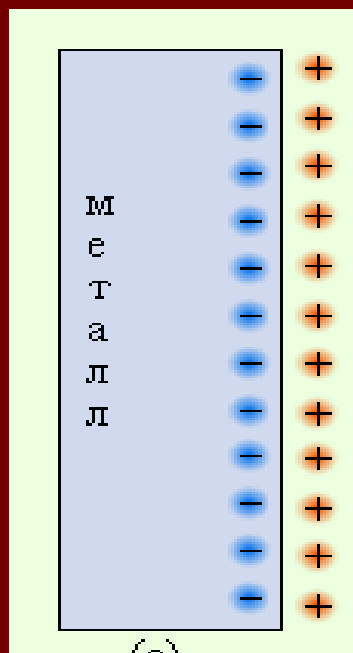
Будова ПЕШ:

- Адсорбційна частина товщиною 10^{-10} м,
- Дифузійна частина – товщиною 10^{-9} - 10^{-5} м.



Електроодні потенціали

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



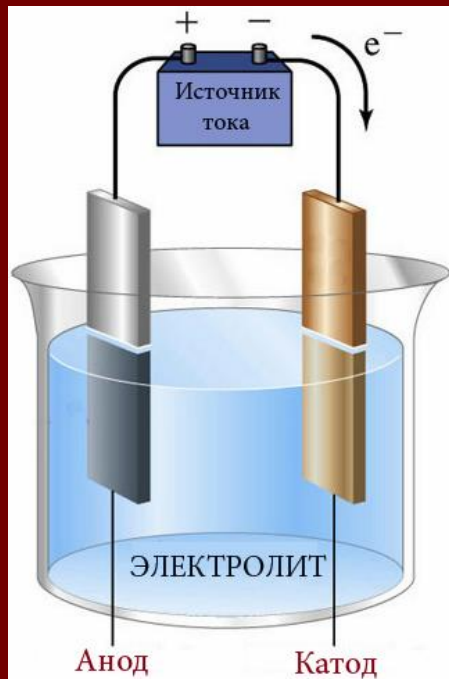
- Zn, Mg, Fe...

Cu, Ag, Au...

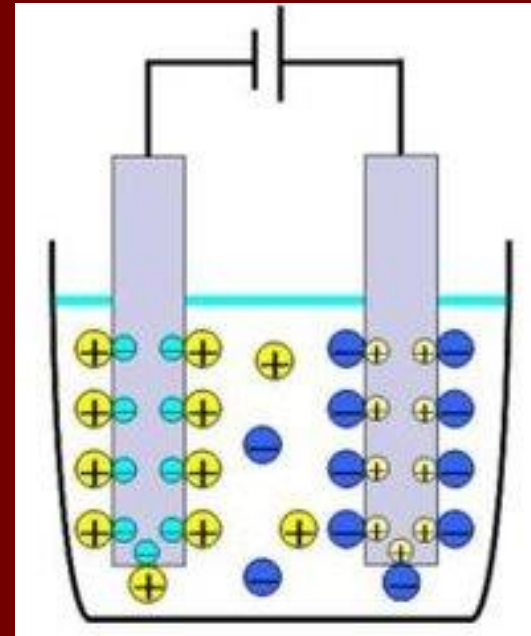
Електрод

- *Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та іонного провідників, називається **електродом**.*

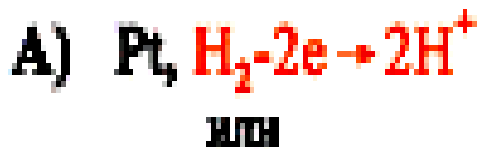
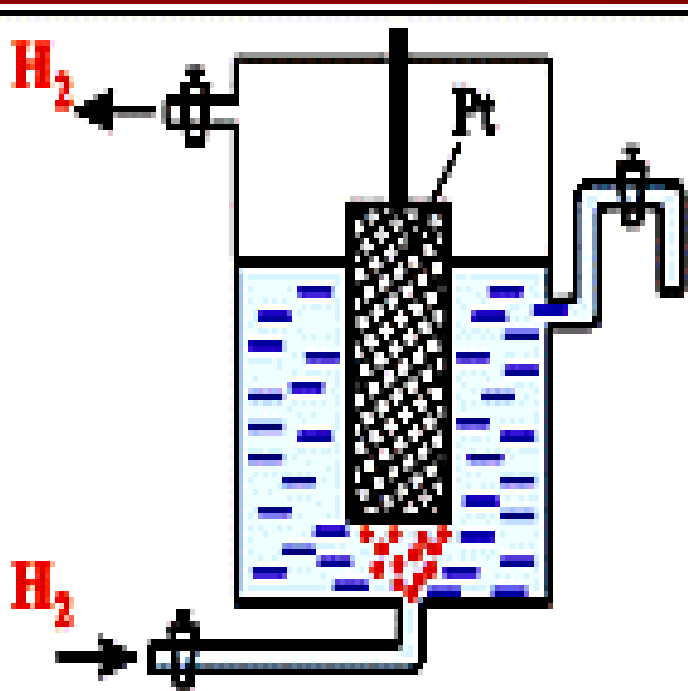
- **Анод**



- **Катод**

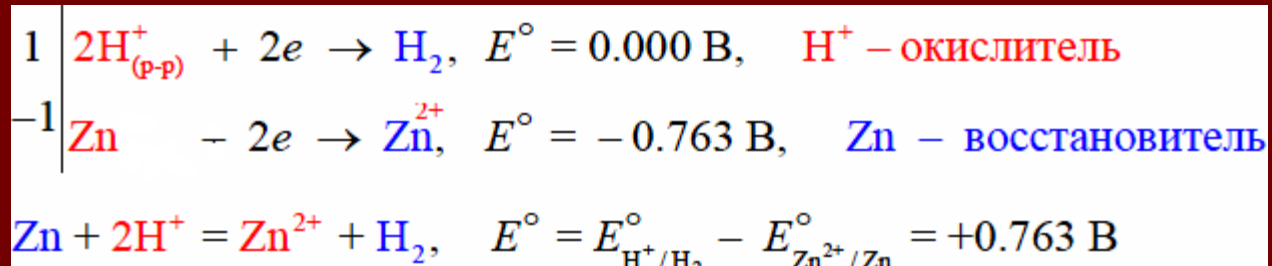
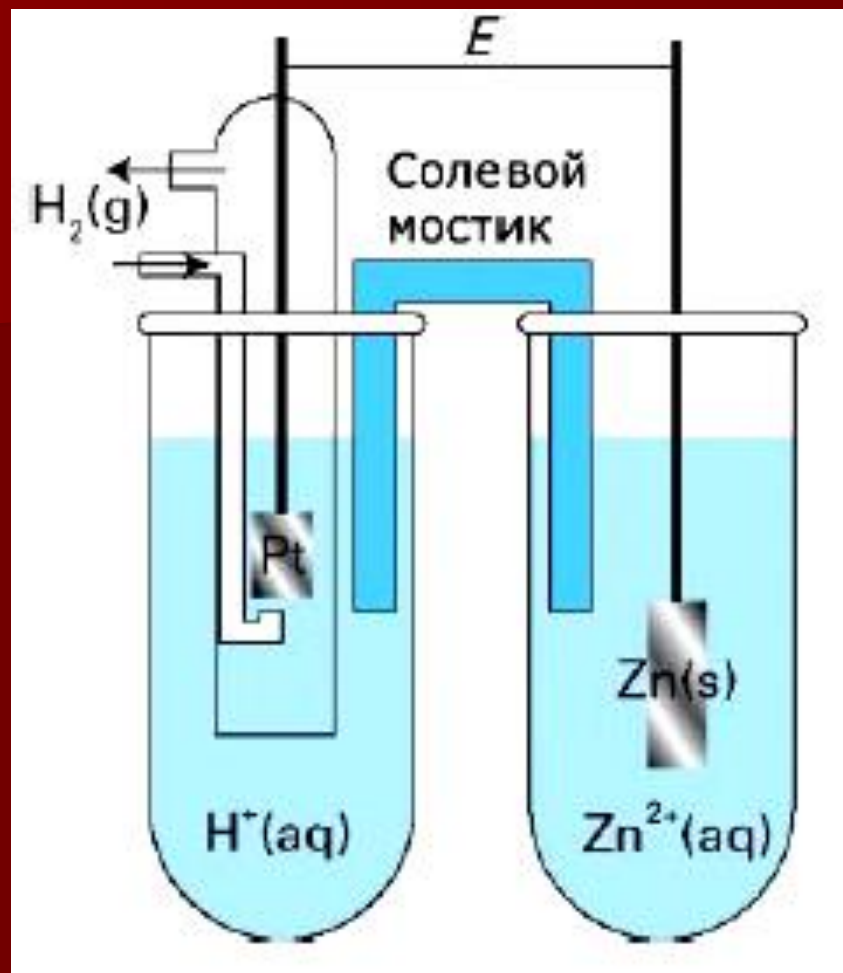


Водневий електрод

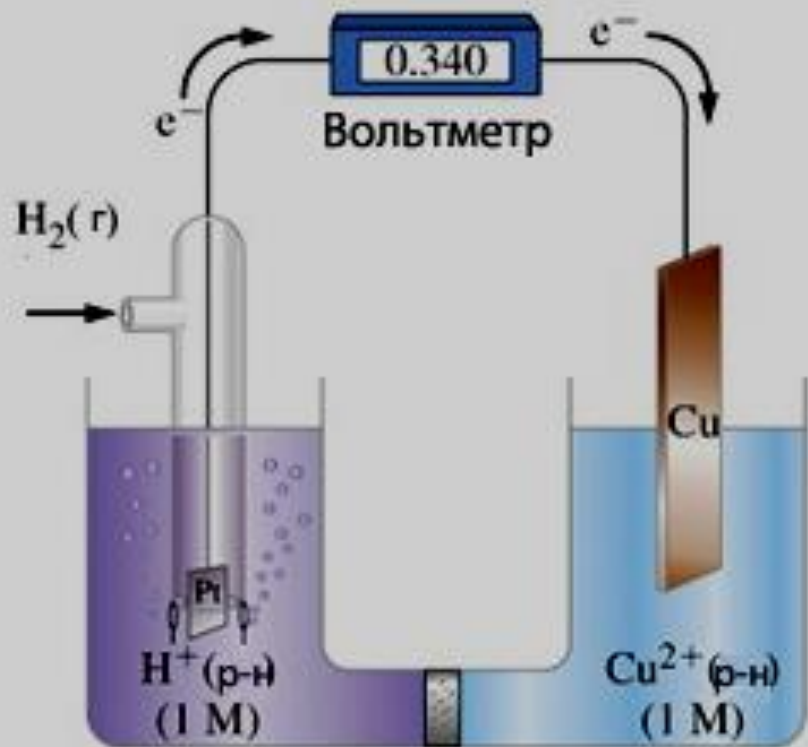


- складається з платинової пластинки (губчаста платина), зануреної в 1 М розчин сульфатної кислоти, через який при тиску 1 атм. і температурі 298 К пропускають газ - водень

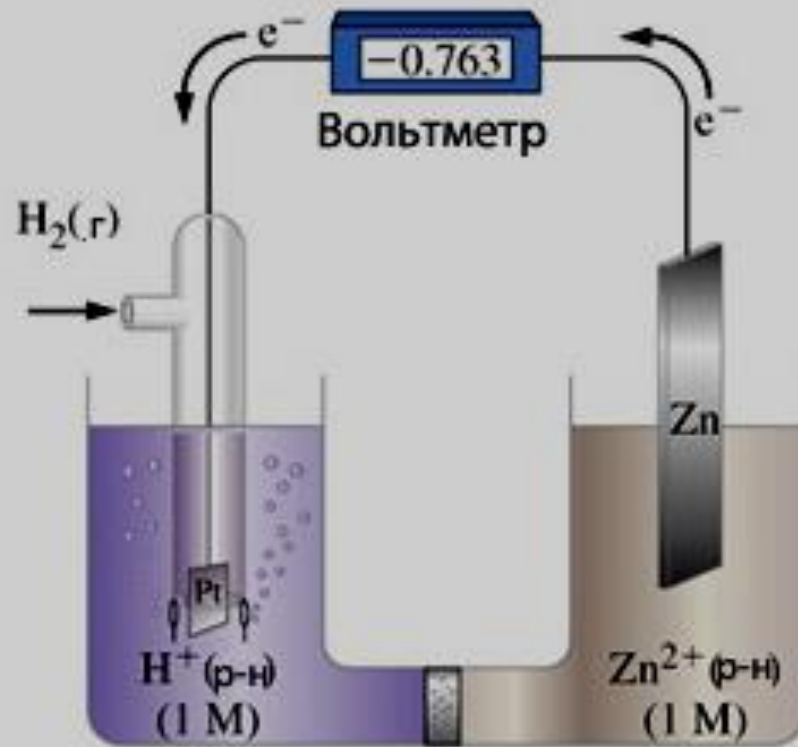
$$E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0\text{В}$$



Вимірювання стандартних електродних потенціалів



a



б

Стандартний потенціал метала

Стандартним електродним потенціалом метала ε^0

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

Ряд напруг металів

Электродная реакция	E° , В	Электродная реакция	E° , В
$\text{Li}^{+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}^{\circ}$	- 3,04	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{\circ}$	- 0,25
$\text{K}^{+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{K}^{\circ}$	- 2,92	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{\circ}$	- 0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}^{\circ}$	- 2,87	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{\circ}$	- 0,13
$\text{Na}^{+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}^{\circ}$	- 2,71	$2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,0
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}^{\circ}$	- 2,36	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\circ}$	+ 0,34
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}^{\circ}$	- 1,66	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}^{\circ}$	+ 0,79
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\circ}$	- 1,18	$\text{Ag}^{+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^{\circ}$	+ 0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{\circ}$	- 0,76	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}^{\circ}$	+ 1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\circ}$	- 0,44	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}^{\circ}$	+ 1,50
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}^{\circ}$	- 0,40	$\text{Au}^{+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}^{\circ}$	+ 1,69

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.*

Електрохімічний ряд напруг металів

Міра електрохімічної активності металу є енергія, що складається:

- енергія атомізації;
- енергія іонізації;
- енергія сольватації .

Чим менше значення має ця енергія, тим від'ємнішим є стандартний електродний потенціал

Висновки з ряду напруг Me:

- Metalli, standartni elektrodni potentsiali yakih nizchi niz $-0,413\text{ V}$, zdatti vitisnyati vodeny iz vodi, napriklad:



- Metalli, sho stoyat u ryadi naprug do H_2 , vitisnyat vodeny z kislot-neokisnykiv (HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , rozv. H_2SO_4), napriklad: $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow.$

- Dlya metaliv u ryadi naprug pislya Mg: bilysh aktivnyi metal vitisnyat mensh aktivnyi iz

<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 , vohlt	-2.92	-2.87	-1.66	-0.76	-0.44	-0.13	0	+0.34	+0.8	+1.5

soley vzaemodiyut *ne z sillyu, a z vodoiu.*

Рівняння Нернста

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

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

При $T=298$ К рівняння Нернста має вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg[Me^{z+}]$$

E^0 – стандартний електродний потенціал;

$[Me^{z+}]$ – концентрація розчину (моль/л);

z – кількість валентних електронів.

Вплив середовища на значення

$$\varepsilon_{2H^+/H_2}$$

- Для водневого електроду маємо:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}$$

- Або в спрощеному вигляді:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{ pH}$$

pH	0	7	14
ε	0	-0,41	-0,83

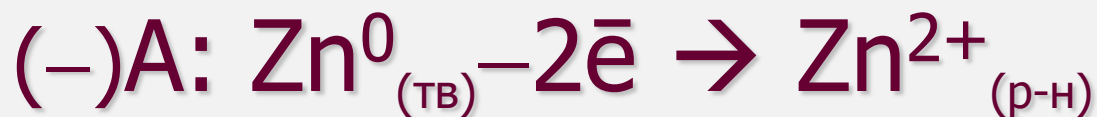
Гальванічні елементи (ГЕ)

- 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

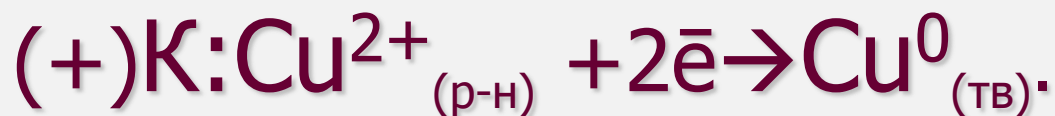
Умови перетворення хімічної енергії в електричну:

- 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.

Гальванічний елемент Якобі–Данієля

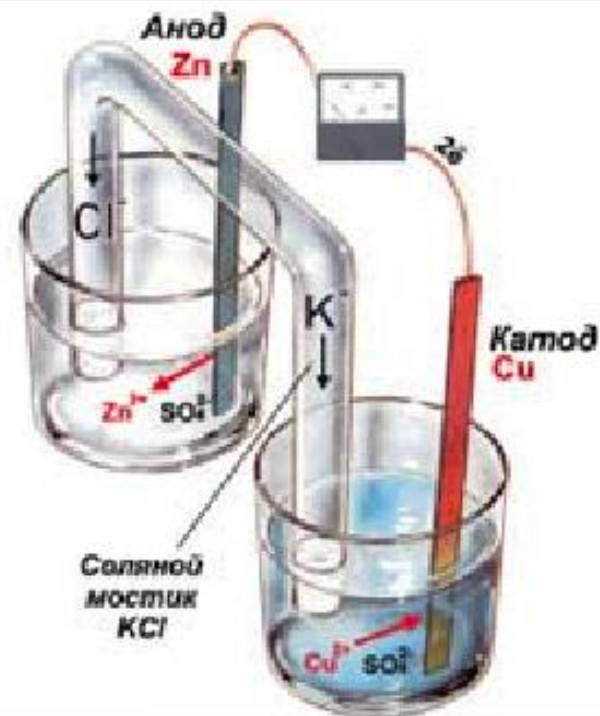


$$\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V;$$



$$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V.$$

Схема ГЕ:



Умова роботи ГЕ:

Енергія Гіббса

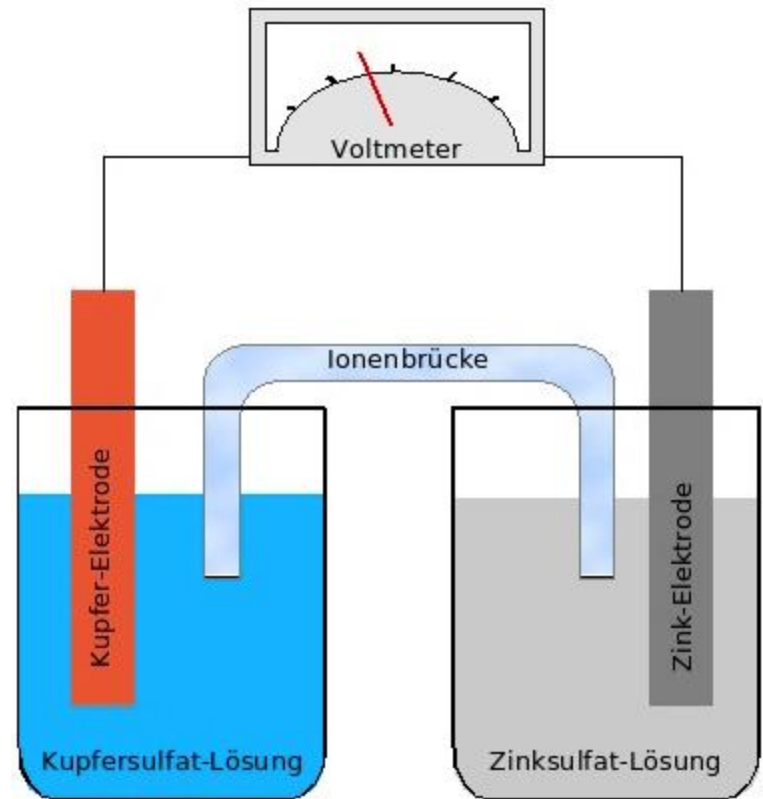
$$\Delta G < 0:$$

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

Електрорушійна

$$\text{сила } E > 0:$$

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A.$$



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:



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

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

Акумулятори

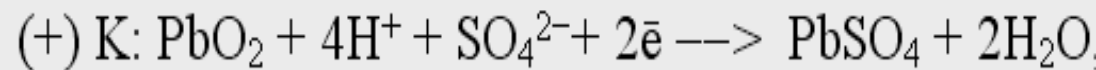
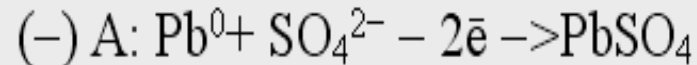


- Прилади для накопичування хімічної енергії, яка в разі потреби може перетворюватися в електричну

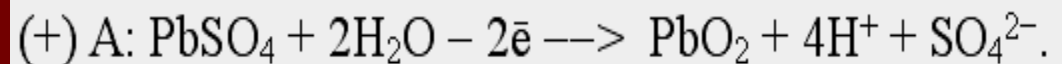
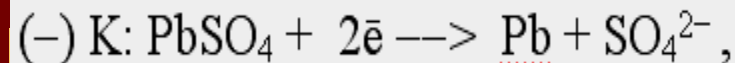
- Схема акумулятора:



Розрядка



- Зарядка

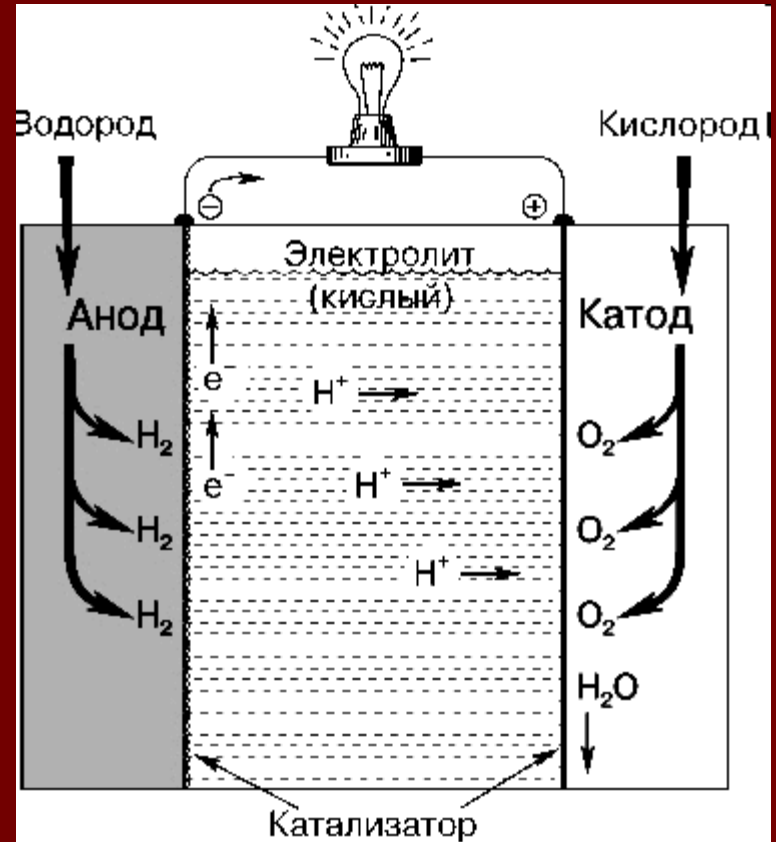
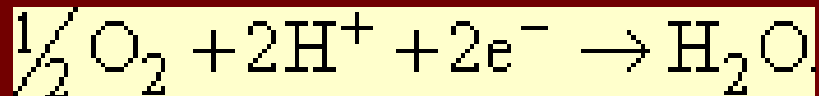


Паливні елементи

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



- На катоді

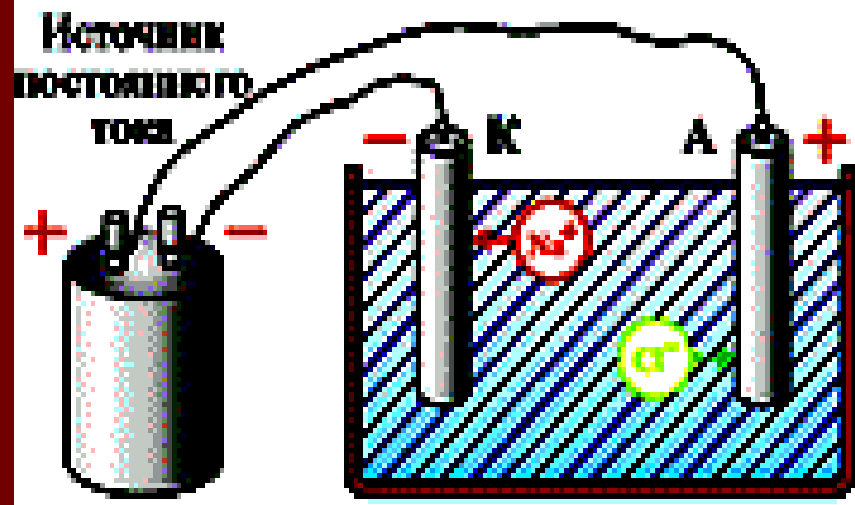


Електроліз

- – це окисно-відновний процес, який відбувається під час проходження крізь розчин або розплав електроліту постійного електричного струму

- **Електроліз розплаву**
 $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na}^0 + \text{Cl}_2^0$

8) Розплав $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



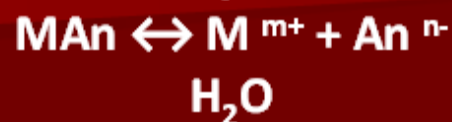
Процессы на аноде и катоде

Анод (+)	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$
Катод (-)	$2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}^0$

$2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Na}^0 + \text{Cl}_2^0$

\underline{Me}^{n+}	\underline{K}^+	\underline{Ca}^{2+}	\underline{Al}^{3+}	\underline{Zn}^{2+}	\underline{Fe}^{2+}	\underline{Pb}^{2+}	$\underline{2H}^+$	\underline{Cu}^{2+}	\underline{Ag}^+	\underline{Au}^{3+}
Me^0	$K \dots$	$Ca \dots$	$Al \dots$	$Zn \dots$	$Fe \dots$	$Pb \dots$	$H_2 \dots$	$Cu \dots$	$Ag \dots$	Au
$E^0, \text{ вольт}$	-2.92	-2.87	-1.66	-0.76	-0.44	-0.13	0	+0.34	+0.8	+1.5

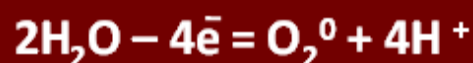
Електроліз розчинів
електролітів



- К

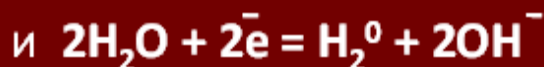
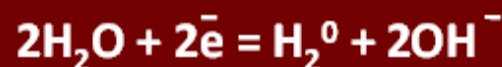


+ А



Послідовність процесів відновлення на катоді

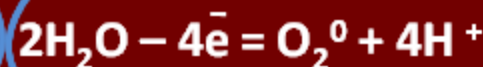
ТОЛЬКО



ТІЛЬКИ



Послідовність процесів окиснення на аноді



Растворимый анод

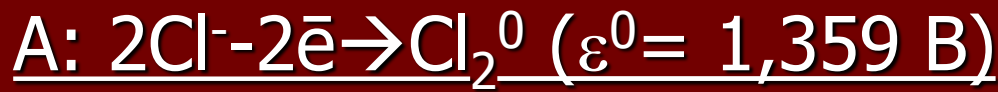
Нерастворимый анод

Електроліз розчинів

■ В розчинах слід враховувати наявність води. Наприклад: NaCl, H₂O:

■ на **аноді (інертний)**

окиснення іонів :



($\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2^0 + 2\text{H}^+$, $\varepsilon^0 = +1,229$) – не відбувається!

■ На **катоді**: відновлення іонів:



($\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$, $\varepsilon^0 = -2,714 \text{ V}$) – не відбувається!



ВИСНОВКИ

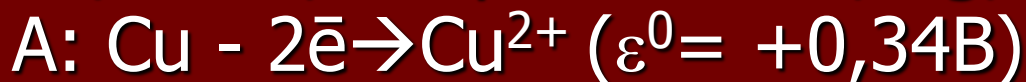
- **На катоді** в першу чергу відновлюється іон, потенціал якого має більше значення.
- Не відновлюються катіони металів потенціал яких менше **-0,8В** а на катоді буде :
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad (\varepsilon^0 = -0,83 \text{ В в лужному середовищі})$$
- Якщо потенціал катіону металу більший **-0,83 В** , то на катоді можливо одночасне виділення металу (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni) і водню.
- Якщо потенціал катіону металу має більш додатний електродний потенціал (від Sn до Au) то на катоді відбувається виділення металу.

Висновки

- Для процесів на аноді (інертний) окислюються ті іони, потенціал яких має менше значення.
- аніони безкисневих кислот окислюються з утворенням простих речовин Cl_2 , Br_2 , S (крім F^-)
- Аніони кисневмісних кислот не окислюються, а на аноді:



- Якщо анод – розчинний: спостерігається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший $+1,229 \text{ В}$, наприклад: Cu , Ag , Ni , Sn , Zn .



Закони Електролізу

■ І 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

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F}$$

m – маса речовин (г)

E – еквівалентна маса (г/моль)

I – сила струму (А)

τ - час (с)

F – число Фарадея 96500 Кл

II закон Фарадея

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{екв1}}{m_{екв2}}$$

- Напруга розкладання електроліту – це найменша різниця між електродними потенціалами анода і катода, при якій починає протікати електроліз:

$$U_{розкл} = \varepsilon_A - \varepsilon_K.$$

- Відхилення фактичного електродного потенціалу ε_j від рівноважного ε , внаслідок протікання електрохімічних процесів під дією зовнішнього електричного струму, називається поляризацією η :

$$\eta = \varepsilon_j - \varepsilon.$$

Використання електролізу

- **Одержання металів** (Cu, Zn, Cd, Ni).
- **Рафінування металів** (Cu, Ni, Au, Ag, Pb, Sn, Fe).
- **Гальваностегія** - електролітичне нанесення покриттів на метали.
- **Гальванопластика** - процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь
- **Аодне оксидування (анодування)**



Корозія

- Корозія – це є руйнування металу внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії металу з навколишнім середовищем
- Корозія термодинамічно вигідний процес:



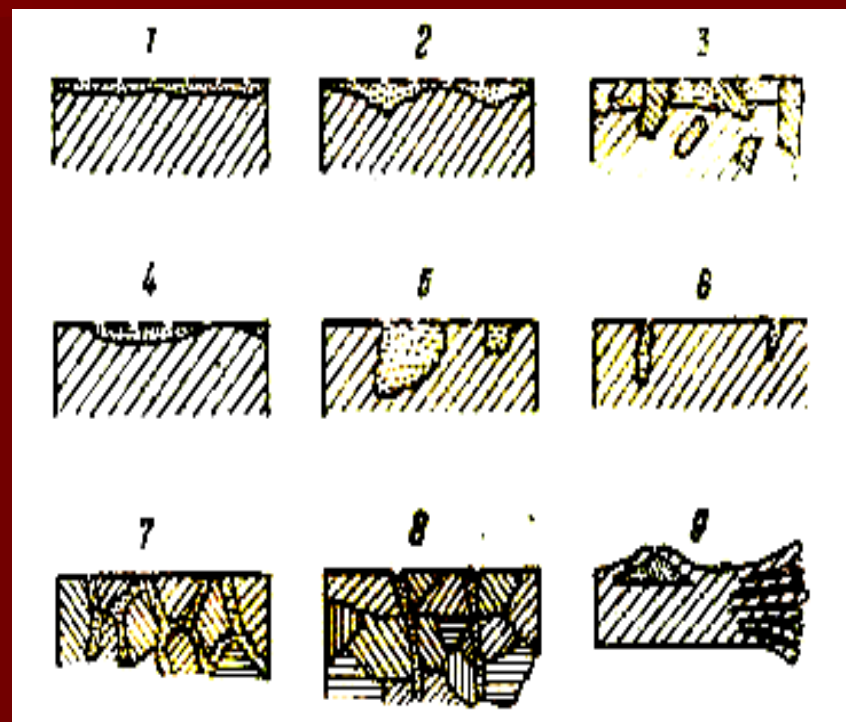
$$\Delta \Delta G^0(\text{Mg}) = -598 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta \Delta G^0(\text{Au}) = +66 \text{ кДж/моль}$$

- **Хімічна корозія** - руйнування металу внаслідок протікання хімічних реакцій (*газова, рідинна*)
- **Електрохімічна корозія** – руйнування металу в середовищі різних електролітів, що супроводжується виникненням ел. струму

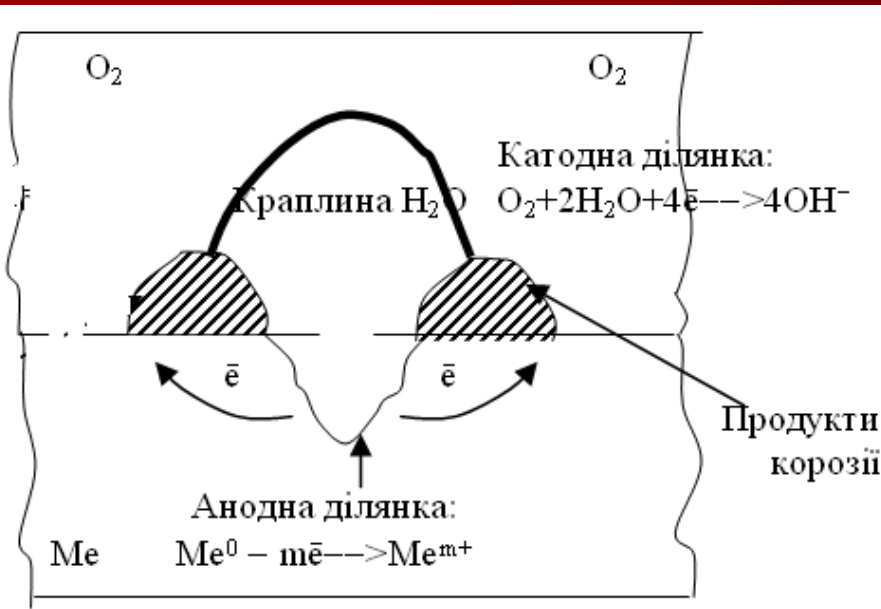
Види корозії

- За характером руйнування:
- *суцільна;*
- *Місцева* (плямиста, точкова, міжкристалічна та ін);
- *Селективна.*



1 — рівномірна; 2 — нерівномірна; 3 — структурно-вибіркова; 4 — плямиста; 5 — виразкова; 6 — крапкова ; 7,8 — міжкристалічна; 9 — під поверхнева.

Механізм електрохімічної корозії



■ Анодний процес

– окиснення



■ Катодний процес -

відновлення

деполяризація:

• киснева деполяризація :



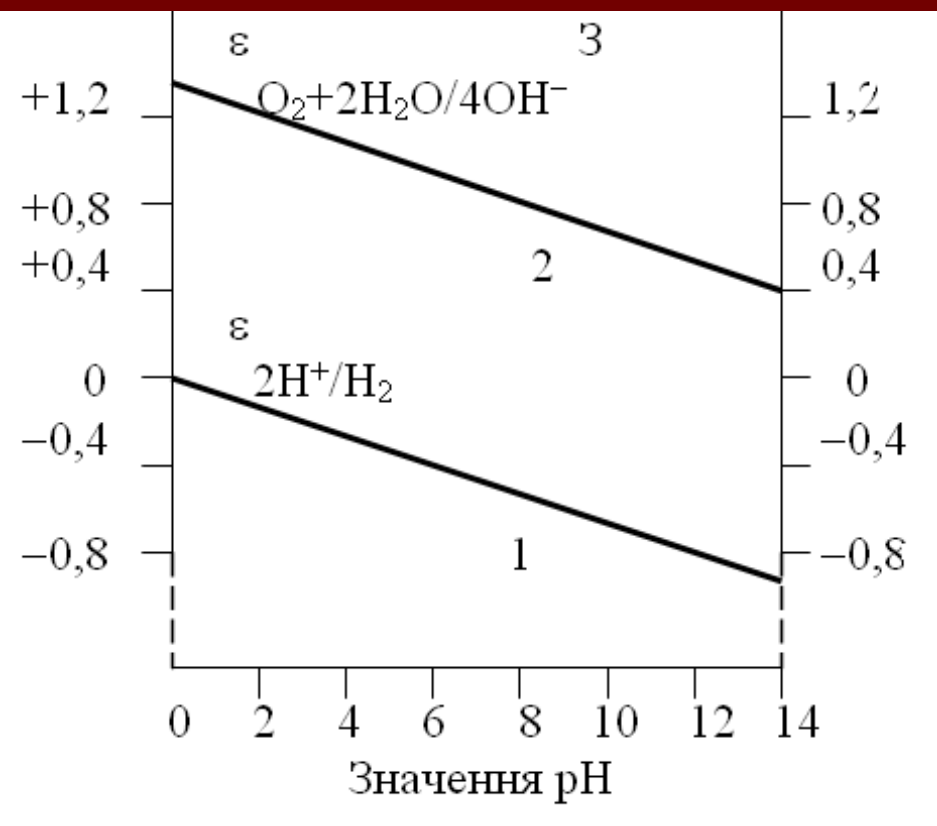
• воднева деполяризація:



Причини утворення мікро гальванічних корозійних елементів

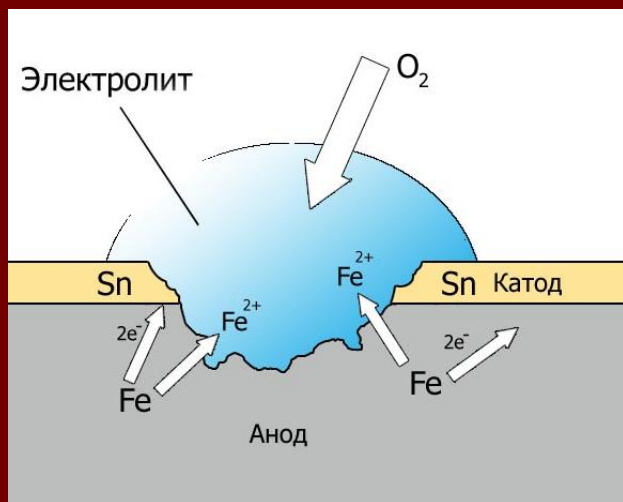
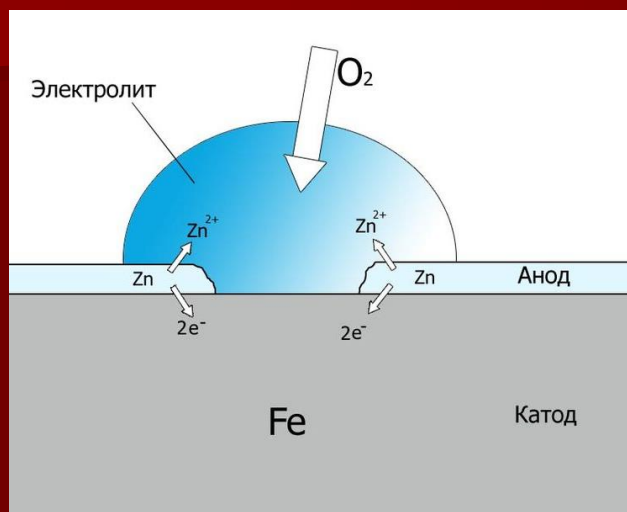
- ● неоднорідність сплаву за хімічним чи фазовим складом;
- ● наявність домішок у металі;
- ● наявність на окремих ділянках каталізуючих речовин;
- ● нерівномірна аерація металу;
- ● різниця фізичних умов (температура, тертя тощо) на окремих ділянках поверхні.

Залежність потенціалів від рН середовища



- корозія можлива, коли потенціал окисника в корозійному середовищі більш додатний, ніж потенціал металу.
- 3 – метал не кородує;
- 2 - метал кородує з кисневою деполяризацією;
- 1 - корозія металу можлива як з кисневою, так і з водневою деполяризаціями.

Коррозія оцинкованого і луженого заліза



■ Fe | Zn

$$\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$$

$$\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$$

■ A: $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$,

■ K: $\frac{1}{2} O_2^0 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$.

■ Fe | Sn

$$\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$$

$$\varepsilon_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14B$$

■ A: $Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$,

■ K: $\frac{1}{2} O_2^0 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$.

Методи захисту від корозії

Захисні покриття

■ **Металеві**

- **анодні покриття**
(оцинковане залізо)
- **катодні покриття**
(луджене залізо)

■ **Хімічні покриття**

- оксидування
- фосфатування
- азотування
- емалі та фарби

- **Легування** – одержання сплавів з підвищеною корозійною стійкістю
- **Термообробка** металів та сплавів
- **Зміна корозійного середовища**
- **Деаерація води**
- **Електрохімічний захист**
- **Протекторний захист**