

Электрохимия и химия полимеров

преподаватель Арсирий Алла Ивановна

Группы РК-71, РК-72 , РБМ-71

- ЛЕКЦИИ: 20 часов
- ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ: 16 часов
- ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ: 14 часов
- САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА: 58 часов

ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ - **ЗАЧЁТ**

Электрохимия

1) Раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

2) Раздел физической химии, изучающий свойства ионных систем, процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц.

ДЛЯ ЧЕГО НЕОБХОДИМО ИЗУЧАТЬ:

Электрохимические явления основа:

- электросинтеза, электролиза (получение Cl_2 и орг. соединений, очистка Me)
- гальванотехники, электролитического травления и полирования,
- химических источников тока (ХИТ),
- создания контактов, обработки материалов,
- получения защитных антикоррозионных покрытий и др.

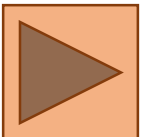
Электрохимические закономерности используются при

- исследовании свойств, (электроанализ, кондуктометрия, потенциометрия, полярография и др.)
- в технологии изготовления и при эксплуатации приборов.

Термины электрохимии

- **Гальванический элемент** – устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической ОВР в электрическую энергию.
- **Электроды** – это металлические или графитовые объекты (обычно стержни или пластины), на которых происходит окисление или восстановление.
- **Катод** – электрод, на котором происходит восстановление.
- **Анод** – электрод, на котором происходит окисление.

Примеры гальванических элементов

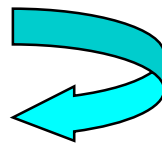
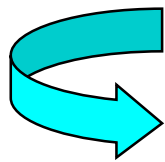


Электрохимические явления

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

электрохимические явления



работа гальванического
элемента

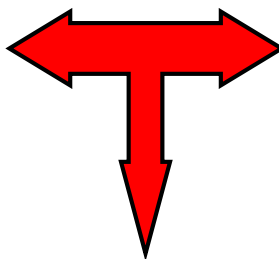


выработка
электрической
энергии за счет
протекания
химических реакций
на границе металл-
раствор

электролиз



подаваемая от
внешнего источника
электроэнергия
инициирует
химические реакции
на поверхности
электродов

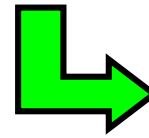


обязательно участвуют электроны

«электричество» - от греческого «electron», т.е. янтарь – вещество, которое при трении электризуется



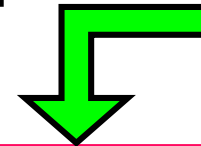
**Итальянский биолог, физиолог
Луиджи Гальвани (1737 - 1798)
препарировал лягушку**



**животные
вырабатывают
электричество**



**В 1799(97) году Алессандро Вольта
осуществил эксперимент: привел в
соприкосновение отшлифованные
пластинки цинка и меди обнаружил**

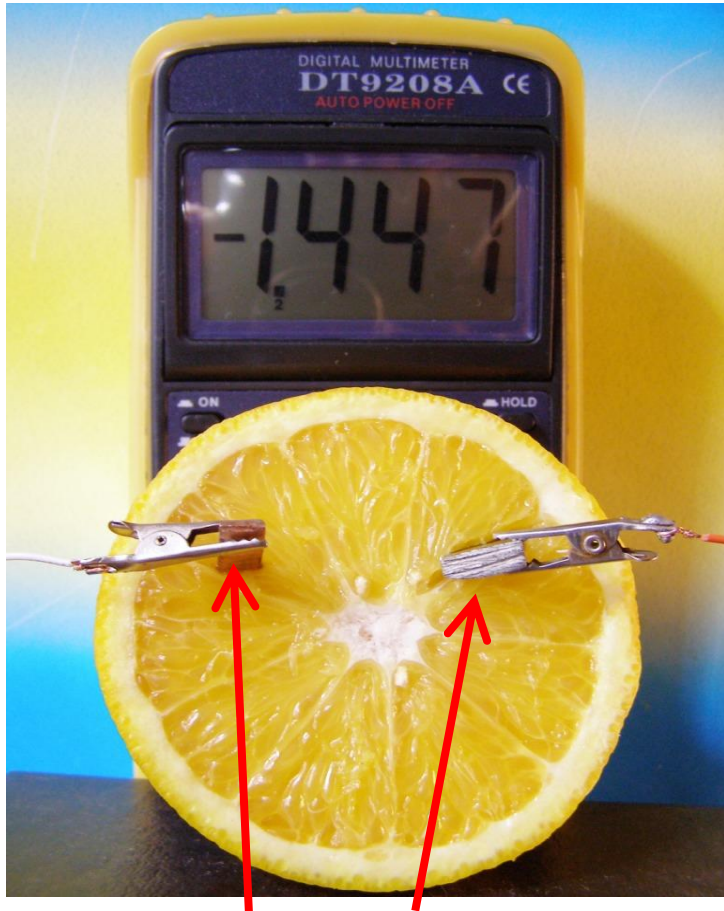


Разность потенциалов



**Вольтов столб,
созданный
итальянским
ученым
Алессандро
Вольтой - первый
химический
источник
электрической
энергии**

Гальванический элемент (ГЭ) – устройство, преобразующее энергию химических реакций в электрическую



электроды

апельсиновая батарейка

Одновременно с созданием вольтова столба возникли вопросы, которые связаны с природой самого гальванического элемента:

- за счет каких энергетических ресурсов гальванический элемент может производить работу?
- в каком месте элемента, представляющего довольно сложную систему, возникает электродвижущая сила?

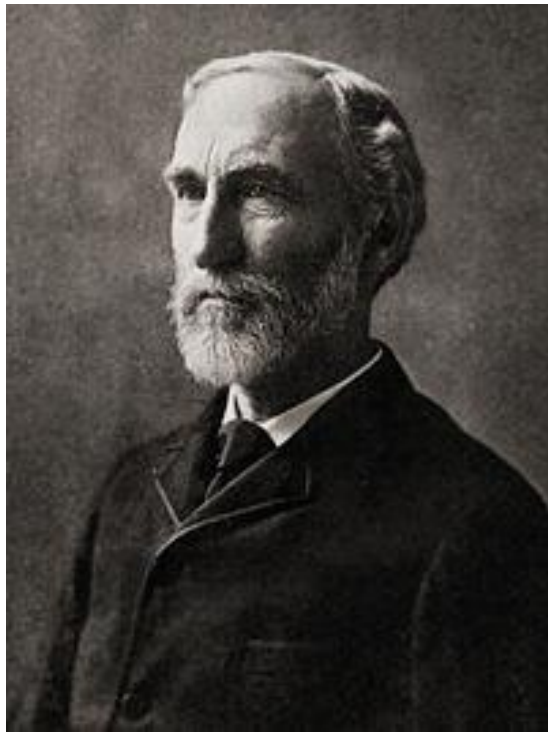
А. Вольта выдвинул контактную теорию ЭДС, согласно которой энергия гальванического элемента возникает в месте контакта двух разных металлов.



В 1857 г. **А. Де-Ла-Рив** выдвинул химическую теорию ЭДС элемента.

Эта теория главное внимание обращала на место контакта металла с раствором электролита. Поверхность раздела фаз металл–электролит рассматривалась как место возникновения скачка потенциала.

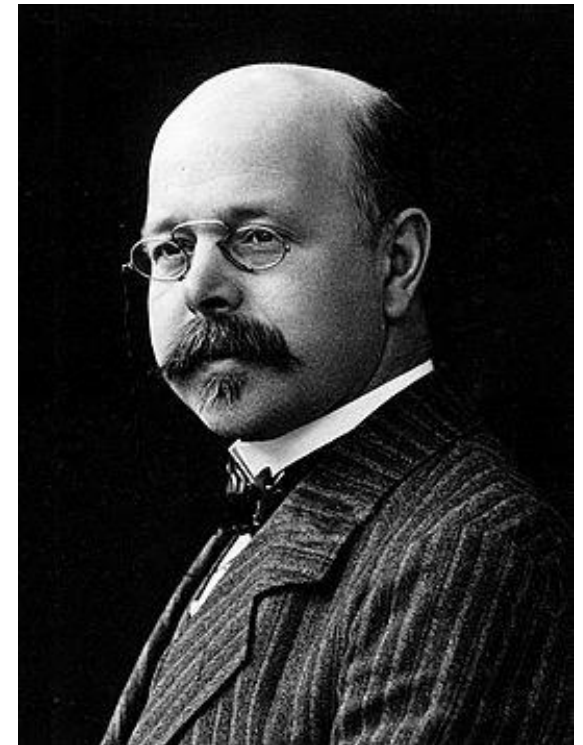
Было обнаружено, что при работе элемента на поверхности электродов протекают химические реакции – окисление и восстановление. Химическая теория указала, что энергия возникает за счет совершающихся в элементе химических реакций.



Джозайя Уиллард Гиббс



**Герман Людвиг
Фердинанд
Гельмгольц**



Вальтер Герман Нернст

Основоположники современной теории гальванического элемента Д. Гиббс, Г. Гельмгольц, В. Нернст разработали вопрос о соотношении между электродвижущей силой гальванического элемента и энергией химической реакции, осуществляемой в гальваническом элементе.

Электроды и проводники

Электрод – система, состоящая из двух проводников (1-го и 2-го рода), в которой происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

Проводники:

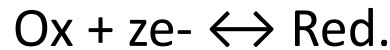
1-го рода – металлы обладают электронной проводимостью.

2-го рода – электролиты (растворы, расплавы) обладают ионной проводимостью.

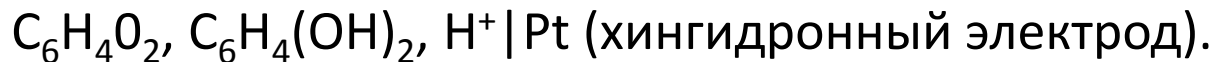
Электроды могут быть обратимыми и не обратимыми

Электроды нулевого рода (окислительно-восстановительные электроды)

Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а фаза проводника первого рода выполнена из инертного материала (например, Pt), которая выступает в качестве контакта и не участвует в электрохимической реакции.



Примеры:



Электроды первого рода

- 1) Металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла $M^{z+} | M$.
- 2) Неметалл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого неметалла $A^{z-} | A$.

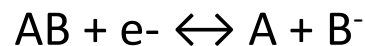
Металлическая фаза может быть выполнена не только из чистого вещества, но представлять собой сплав (раствор).

Например, амальгамные электроды (амальгама — раствор металла в ртути)



Электроды второго рода

Электрод второго рода обратим относительно иона (V^-) (т. е. его потенциал зависит от концентрации этого иона), образующего с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое соединение (AB) и находящегося при этом в избытке.



Примеры:

- $Cl^- | AgCl | Ag$ — хлоридсеребряный электрод;
- $Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg$ — каломельный электрод.

Примечание: Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, это связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

Электроды третьего рода

Электрод третьего рода обратим относительно избытка катиона (C^+), который образует с анионом (B^-) малорастворимое или комплексное соединение (CB), образующего, в свою очередь, с потенциалопределяющим ионом (A^+) малорастворимое или комплексное соединение (AB).



Примеры:

- $Hg^{2+} | Hg_2Cl_2 | AgCl | Ag;$
- $Ca^{2+} | CaЭДТА^{2-} | HgЭДТА^{2-} | Hg.$

Газовые электроды

Газовые электроды выделяют по признаку того, что один из участников окислительно-восстановительной пары находится в газовой фазе.

Примеры:

- $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$ — водородный электрод;
- $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$ — хлорный электрод.

Ион-селективные электроды

Ион-селективные электроды основаны на использовании специальных мембран, способных пропускать специфические ионы. Они обратимы относительно этих ионов, находящихся в растворе.

Наибольшее применение в практике получили **фтор-селективный** и **стеклянный электроды**.

Стеклянный электрод изготавливается на основе мембран из специальных сортов стекла.

Например, стеклянная мембрана разделяет внешний раствор, содержащий ионы водорода, и внутренний стандартный раствор соляной кислоты, в котором, в свою очередь, находится хлорид-серебряный электрод:

Ионселективные (мембранные) электроды.

1. Стекло́нный электрод



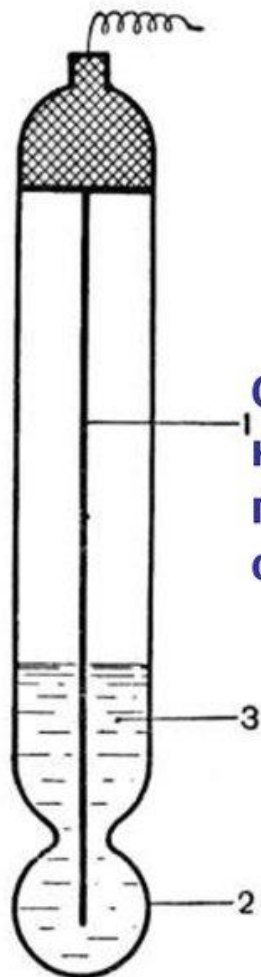
Мембрана, изготовлена из натриевого ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) или литиевого ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO}$) стекла, обладает катионообменными свойствами и является проницаемой только для ионов водорода (рН-селективная мембрана).



$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 - 0,059 \text{pH}$$

$$e_{\text{ст.}}^0 \approx 0,4 \text{ В}$$



1 - хлорсеребряный электрод;
2 - раствор HCl

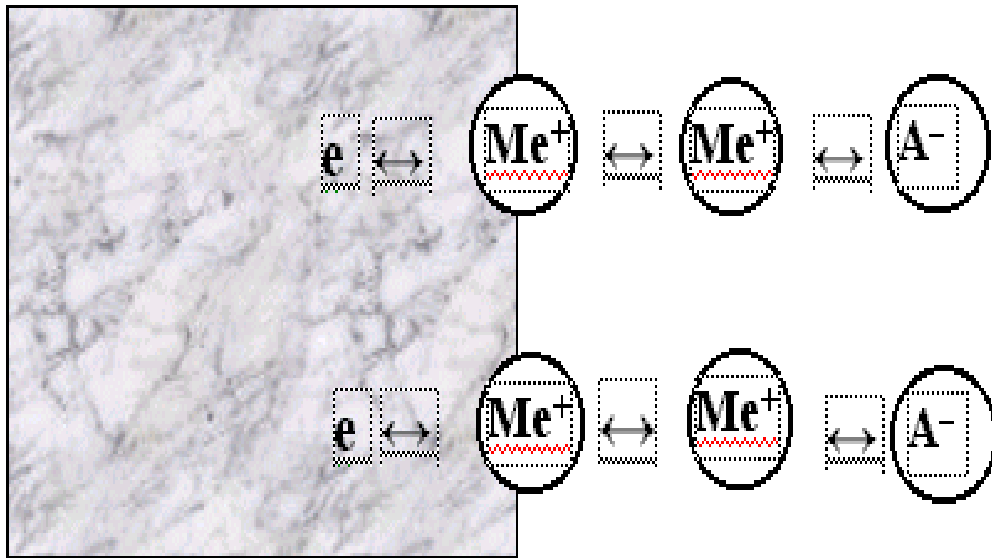
На использовании стеклянного электрода основан метод рН-метрии

Электродный потенциал возникает на границе *металл - раствор* в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее катионов металла.

- При погружении металла в воду или в водный раствор соли этого металла из-за электростатического взаимодействия между катионами металла, находящимися в поверхностном слое металлической кристаллической решетки, и диполями воды катионы отрываются от поверхности металла и переходят в раствор в гидратированном виде. Одновременно происходит и обратный процесс - переход катионов металла из раствора на поверхность решетки.



при контакте металлической пластины с раствором электролита:



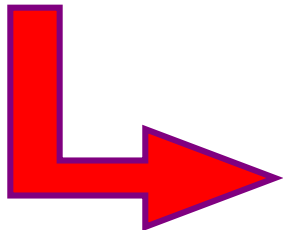
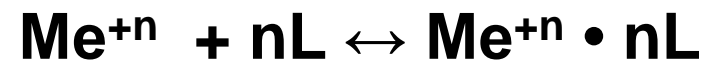
суммарная реакция:



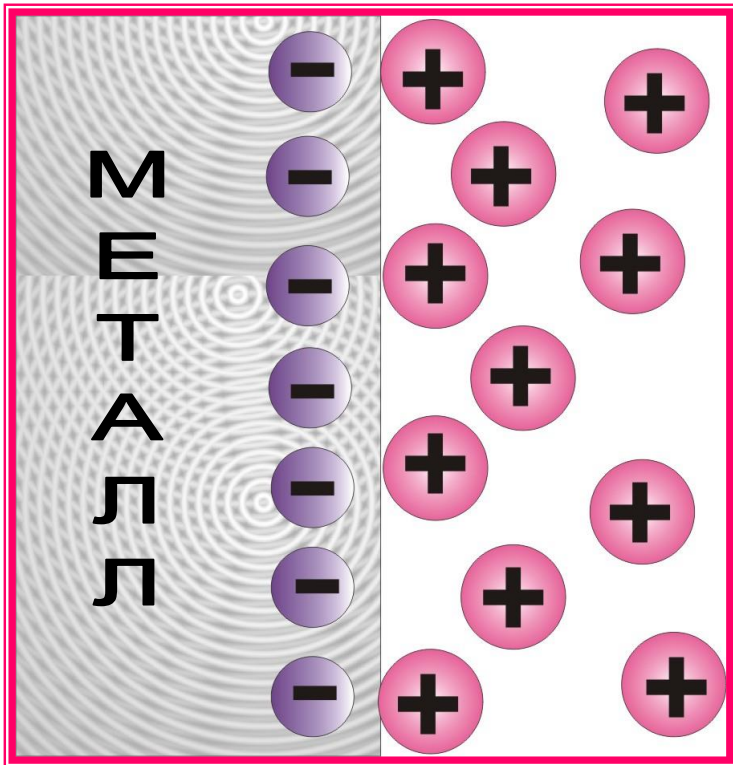
1) Ионизация атомов металла

$\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{+n} + n\bar{e}$ с образованием свободных электронов

2) взаимодействие молекул растворителя с катионами металла на поверхности пластинки:



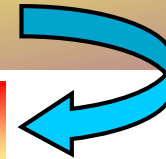
Образуется двойной электрический слой (ДЭС)



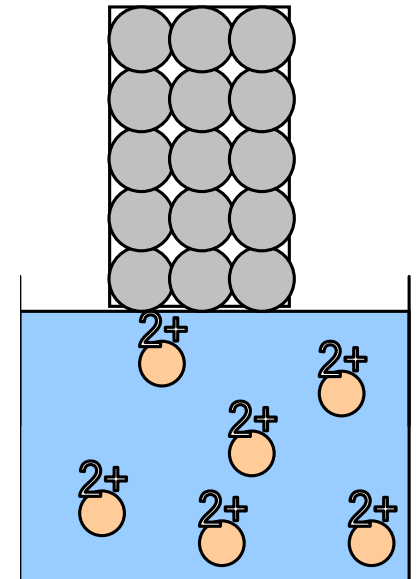
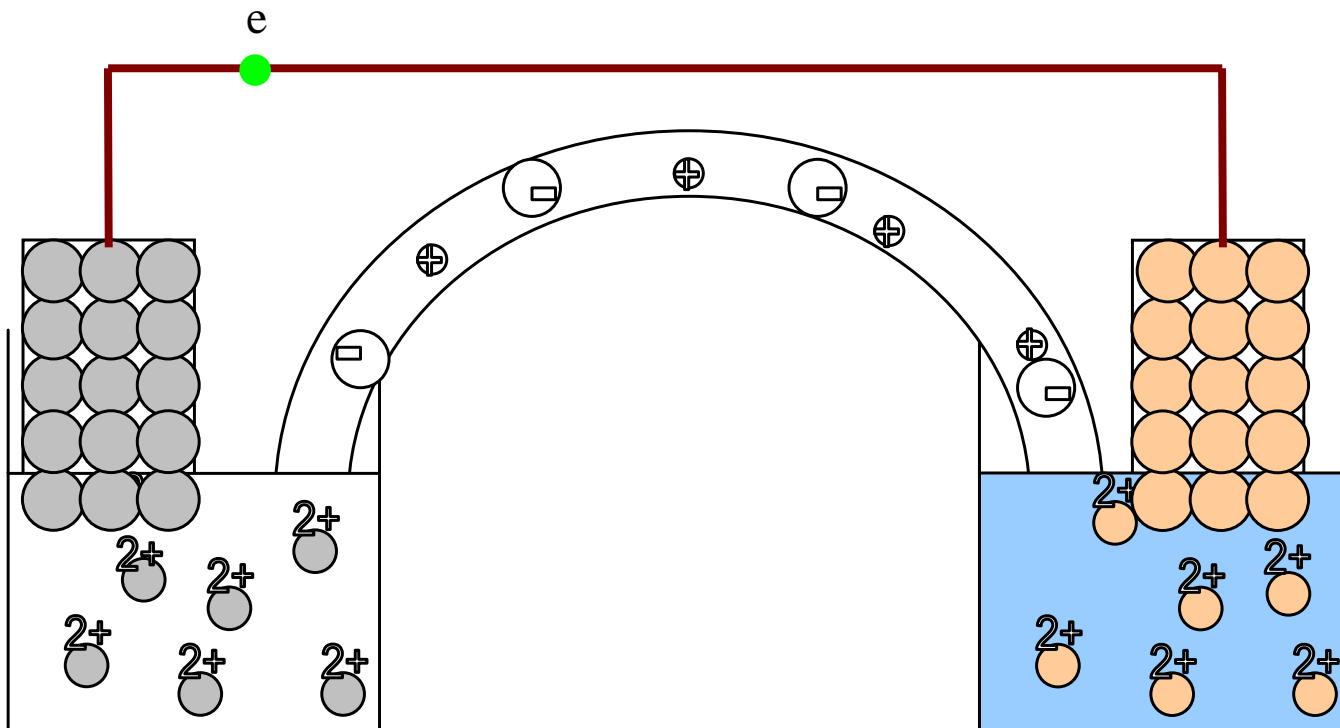
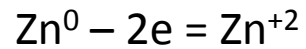
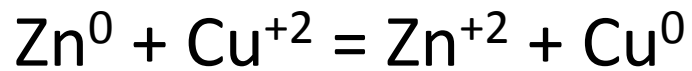
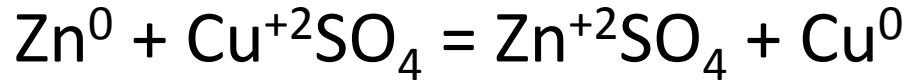
ДЭС обуславливает возникновение электродного потенциала – разности электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Так как электродный потенциал возникает между разными фазами, то он не поддается измерению.

Его измеряют посредством системы из 2 электродов: исследуемого и стандартного водородного электрода в стандартных условиях. Поэтому :

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрода (стандартный электродный потенциал)

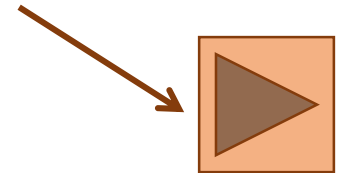
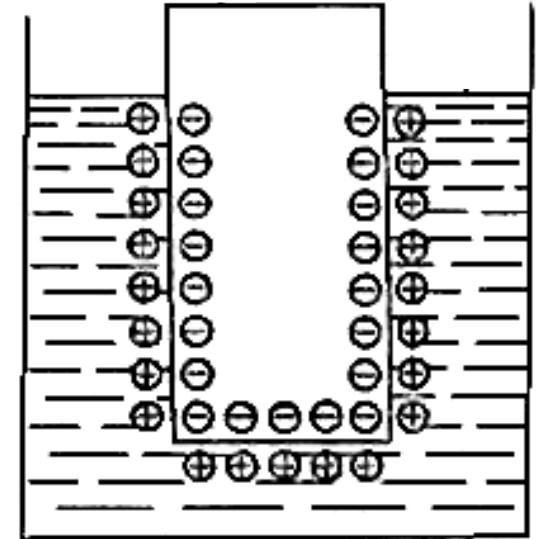


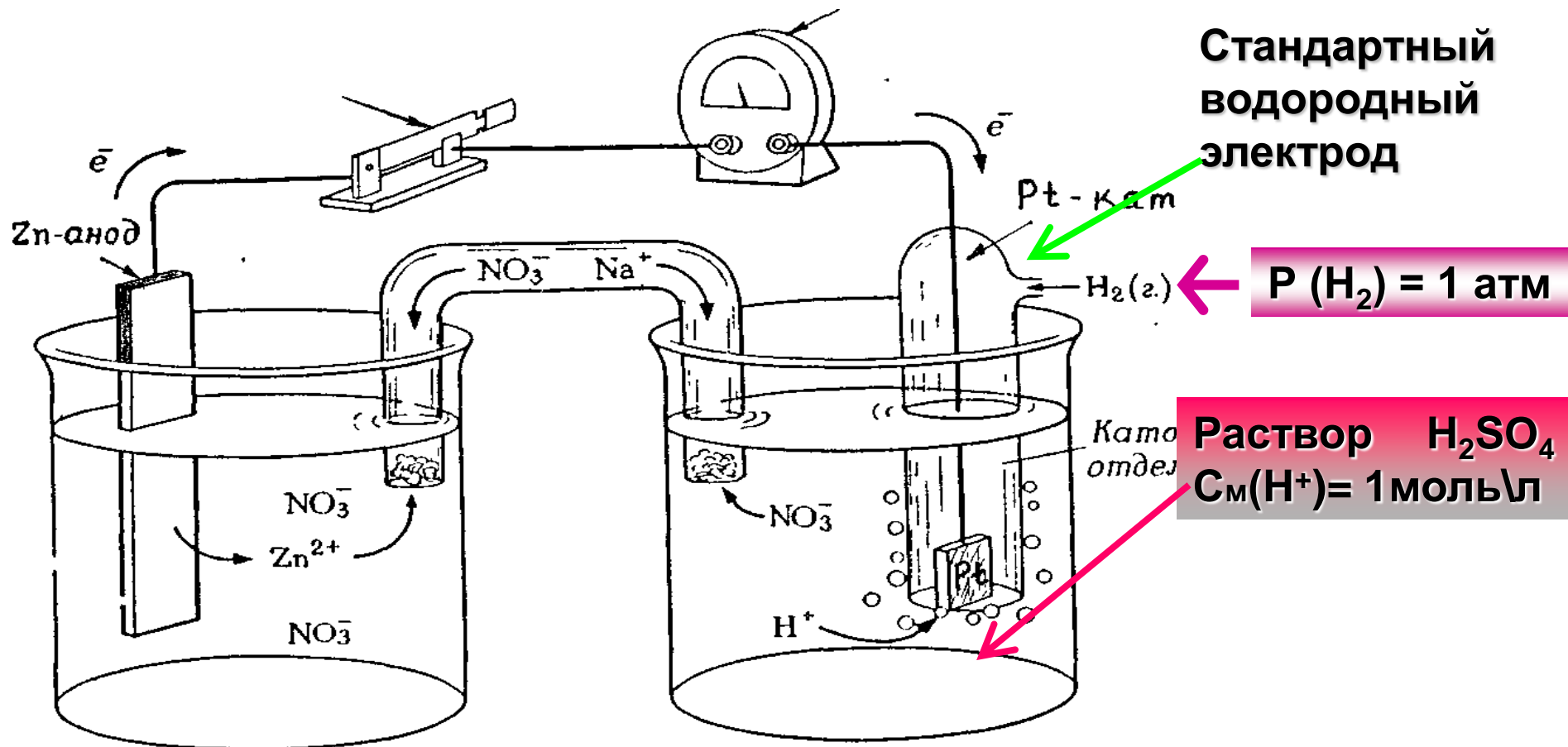
Гальванический элемент



Электродный потенциал

- $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$
- **Электродный потенциал** – разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли.
- **Стандартный электродный потенциал E^0** – разность потенциалов между системой металл/раствор **стандартным водородным электродом**, измеренная в стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 25^\circ\text{C}$, концентрации все





Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным 0,00В!!!

Измеряют электродвижущую силу (ЭДС) системы и рассчитывают потенциал исследуемого электрода:

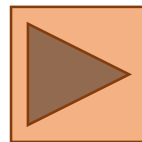
$$E = \varphi_{2H^+/H_2} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -E$$

Реакция окисления, потенциал, В	станд.	Реакция восстанов-я, потенц. В	станд.
$\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \bar{e}$	+3,045	$\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,126	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,000	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,337	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
Положительный потенциал показывает, что вещество окисляется легче, чем водород; отрицательный потенциал – вещество окисляется труднее, чем водород.		Отрицательный потенциал показывает, что вещества восстанавливаются труднее, чем водород; положительный – ве-ва восстанавливаются легче, чем водород.	

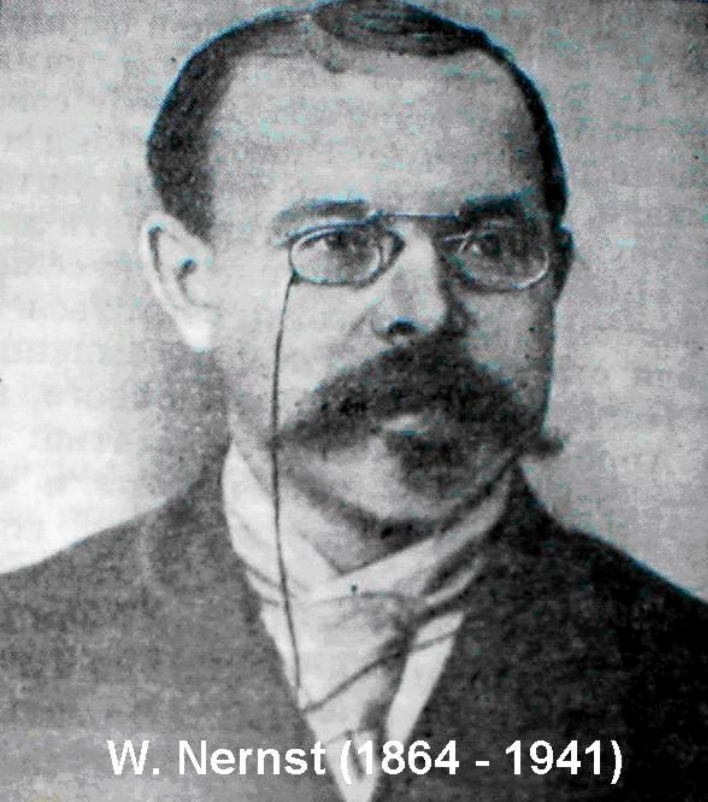
Стандартные условия: 298К, концентрация окисленной формы 1 моль/л

Стандартные электродные потенциалы

- Для полуреакций в форме восстановления:
 $M^{n+} + ne \leftrightarrow M$
- Характеризуют окислительную способность M^{n+} (восстановительную способность M)



катион/металл	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	-3,045
Rb^+/Rb	-2,924
K^+/K	-2,923
Cs^+/Cs	-2,923
Ra^{2+}/Ra	-2,916
Ba^{2+}/Ba	-2,905
Sr^{2+}/Sr	-2,888
Ca^{2+}/Ca	-2,79
Na^+/Na	-2,713
Ac^{3+}/Ac	-2,600
La^{3+}/La	-2,522
Y^{3+}/Y	-2,372
Mg^{2+}/Mg	-2,370
Sc^{2+}/Sc	-2,077
Pu^{3+}/Pu	-2,03
Be^{2+}/Be	-1,97
U^{3+}/U	-1,80



W. Nernst (1864 - 1941)

Вальтер Фридрих Герман
Нернст

уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln K_p = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln([Ox]/[Red])$$

где φ – потенциал электрода в нестандартных условиях; φ^0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – количество электронов, участвующих в процессе; F – постоянная Фарадея; K_p – константа равновесия; $[Ox]$ – концентрация окисленной формы электролита; $[Red]$ – концентрация восстановленной формы электролита.

Для происходящей на поверхности металла обратимой реакции



$$K_p = [\text{Me}^{+n}]/[\text{Me}],$$

но $[\text{Me}] = \text{const}$, поэтому не влияет на K_p и не учитывается в выражении. Тогда

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot (\ln [\text{Me}^{+n}])$$

Подставляя значения $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ и $F = 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$ при температуре $T = 298 \text{ К}$, учитывая $\lg = 2,3 \cdot \ln$ получаем:

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/n) \cdot \lg[\text{Me}^{+n}]$$

1) Электрод «металл/катион металла» I рода – пластина металла в растворе электролита, например, Cu/Cu²⁺,
 электродная реакция $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$

$$\varphi = \varphi^0 (\text{Cu/Cu}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}];$$

2) Электрод «металл/катион металла» II рода, например,
 Ag/AgCl(тв), Cl⁻,
 электродные реакции



$$\varphi = \varphi^0 (\text{Ag/Ag}^+) + 0,059 \lg \frac{x(\text{AgCl})}{x(\text{Ag}) \cdot [\text{Cl}^-]} =$$

$$= \varphi^0 (\text{Ag/Ag}^+) - 0,059 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

3) Окислительно-восстановительный электрод,
например, Pt/Fe²⁺, Fe³⁺,

электродная реакция $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$

$$\varphi = \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

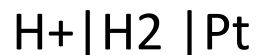
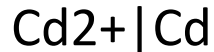
4) Газовые электроды (водородный электрод Pt/H₂, H₃O⁺),
электродная реакция $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\bar{e}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p(\text{H}_2)} .$$

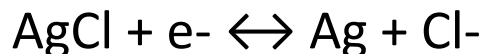
Правила схематической записи электродов

1. Для электродов (полуэлементов): вещества, находящиеся в растворе (можно только потенциалопределяющие ионы), указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или материал электрода.
2. Если в растворе находится несколько веществ, то они разделяются запятыми.

Вещества, составляющие различные фазы разделяются с помощью вертикальной черты. Например:



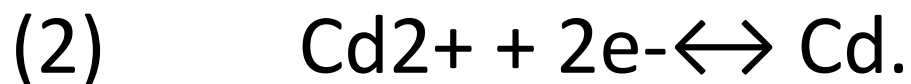
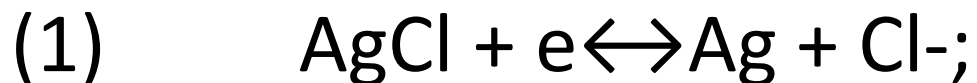
3. Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме:



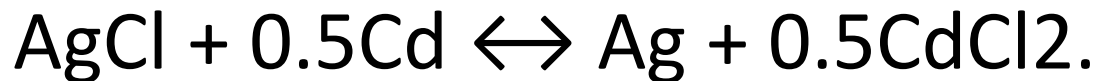
1. Оба электрода имеют общий раствор;



На электродах протекают реакции:



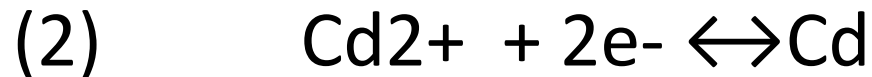
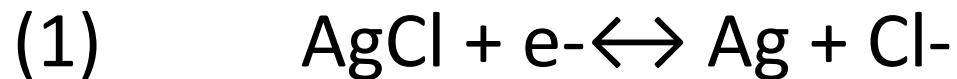
Суммарная реакция, протекающая в элементе



2. Растворы электродов различны и имеют контакт между со-бой через мембрану (диффузионный потенциал не устранен);



На электродах протекают реакции:



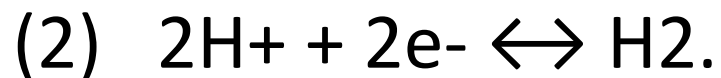
Суммарная реакция, формально протекающая в элементе



3. Растворы электродов различны и соединены между собой солевым мостиком (диффузионный потенциал устранен).

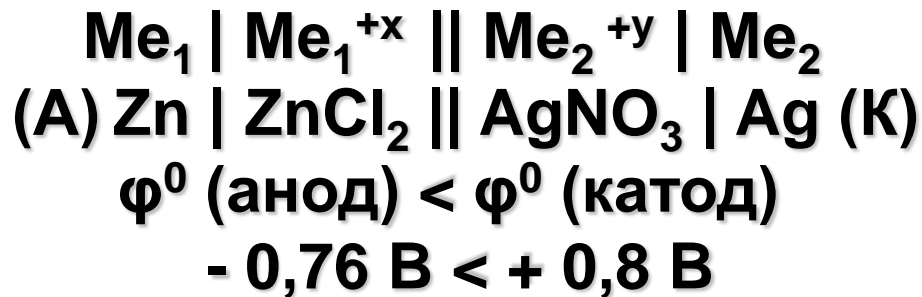


На электродах протекают реакции:



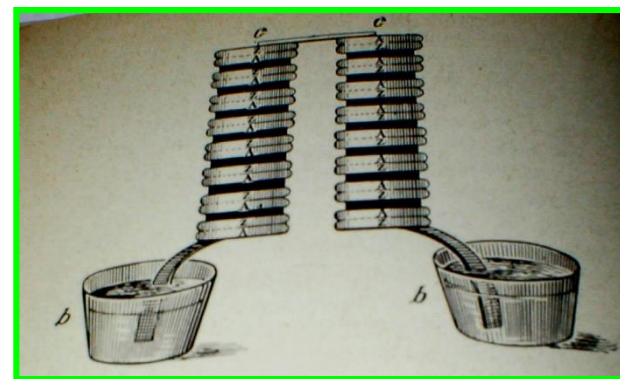
Суммарная реакция, формально протекающая в элементе





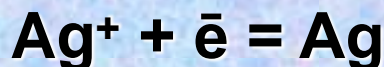
Один из электродов ГЭ называют анодом, другой катодом.

Электрод называется *анодом*, если на его поверхности преобладает реакция генерирования электронов, т.е. происходит окисление металла, из которого изготовлен электрод.



Вольтов столб, Zn и Ag

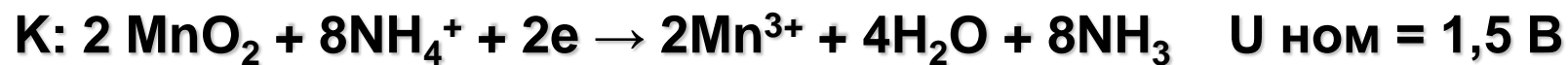
Электрод называется *катодом*, если с его поверхности электроны металла переходят на частицы реагирующих веществ, которые при этом восстанавливаются.



ТИПЫ ГЭ (ХИТ)

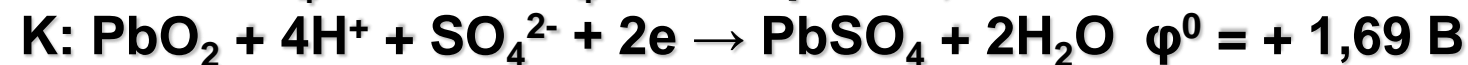
1) первичные ГЭ – это элементы, в которых происходит необратимая ОВР и дальнейшее использование ГЭ после разрядки невозможно.

ОБЫЧНО это сухие элементы, напр. углеродно-цинковые или элементы Лекланше. Анод - цинковая оболочка элемента – отделен от катода – угольного стержня - пастой из MnO_2 , NH_4Cl и H_2O .

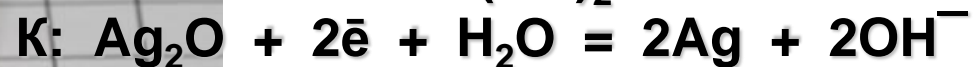
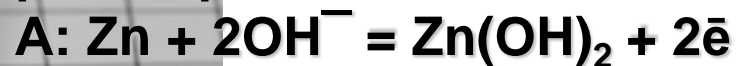


2) вторичные ГЭ – аккумуляторы- элементы, работа которых основана на обратимой ОВР и процессы зарядки и разрядки могут повторяться. Они состоят из двух электродов, электролита и корпуса. → батареи аккумуляторов.

Свинцовый аккумулятор:



Серебряно-цинковый аккумулятор (космическая техника, гоночные авто, т.к. на 70% легче свинцового. Электролит в нем – 40%-ый раствор KOH:

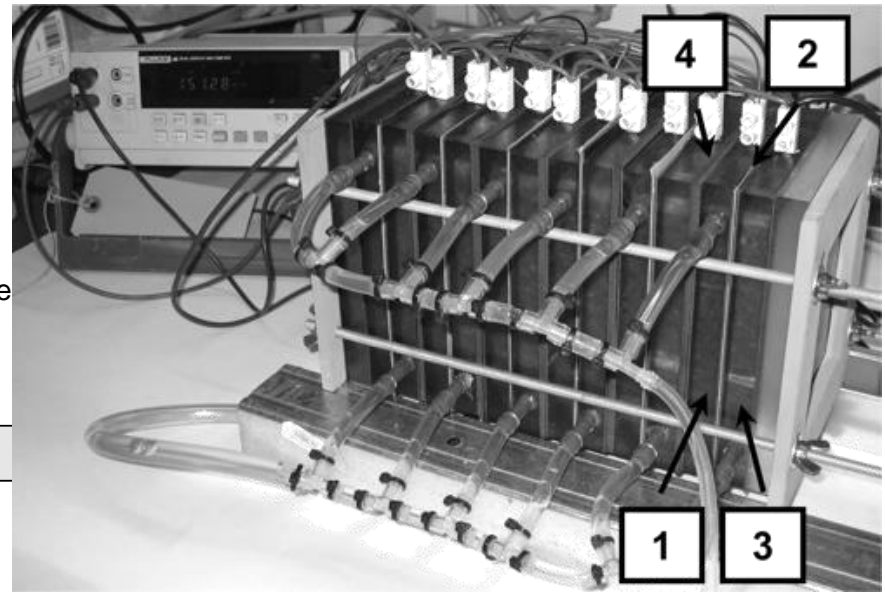
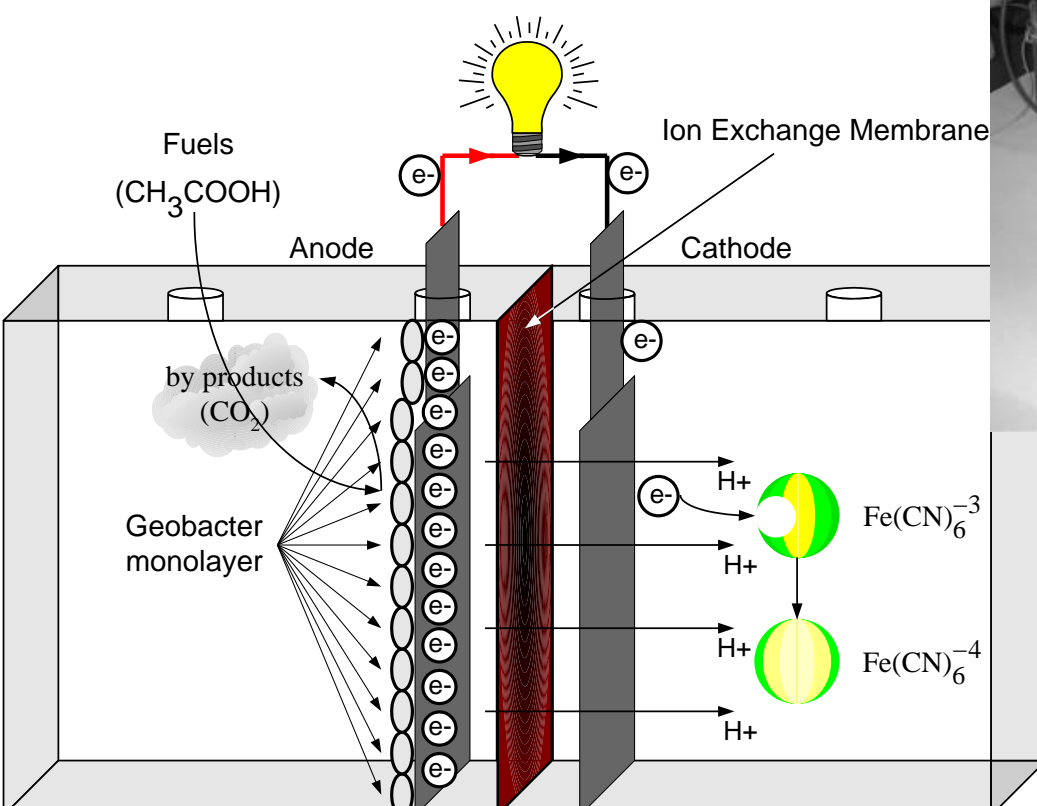
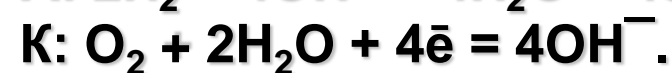


$U_{\text{ном}} = 1,59\text{В.}$

3) топливные элементы – ГЭ, в которых реагирующие вещества постоянно подводятся к электродам, а продукты ОВР отводятся.

60-е годы 20-го века: начало ТЭ, проект «Аполло», корпорация United Technology, ≈100 млн. \$, мощность созданной бортовой установки -- 2,5 кВт.

водородный элемент, в котором происходит поглощение водорода и кислорода в присутствии щелочного раствора:



ЭЛЕКТРОЛИЗ

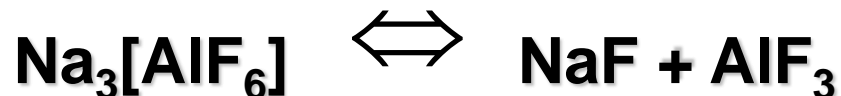
Потенциал разложения – это минимальная необходимая разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного вещества.

$$\varphi^0_{\text{разл.}} = \Delta G_f^0 / nF, \text{ В}$$

где ΔG_f^0 - стандартный изобарно-изотермический потенциал образования 1 моль вещества из простых веществ, n – количество электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, 96490 Кл/моль.

ПРИМЕР:

Получение Al электролизом расплава Al_2O_3 в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при 1000°C



Вещество	ΔG^0_f Дж/моль	n	φ^0разл., В
Al₂O₃	-1580000	6	2,73
AlF₃	-1420000	3	4,92
NaF	- 536000	1	5,61
SiO₂	- 873000	4	2,21
Fe₂O₃	- 743000	6	1,275

Примеси сырьев SiO₂ и Fe₂O₃ необходимо удалять, иначе они будут подвергаться электролизу вместе с Al₂O₃

Условие электролиза: постоянное напряжение от внешнего источника !

ЭЛЕКТРОДЫ: АНОД – соединен с «+» полюсом источника,

КАТОД – соединен с «-» полюсом источника.

Анод: из инертного материала (углерод, платина, стеклоуглерод, углеститалл) и не из инертного материала (металлический, напр. медный, железный)

Правила разрядки частиц на электродах при электролизе:

- 1) на катоде в первую очередь восстанавливается вещество с наибольшим стандартным ОВ-потенциалом;**
- 2) на аноде в первую очередь окисляется вещество с наименьшим стандартным ОВ-потенциалом.**

Электролиз расплава хлорида натрия на инертных электродах (800°C):

1) диссоциация $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

2) движение ионов в электрическом поле: Na^+ - к катоду (-), анионов Cl^- - к аноду (+)

3) разрядка ионов

катод K(-) : Na^+



анод A(+): Cl^-



Результирующая реакция: $\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Na} + \text{Cl}_2$

электролиз раствора NaCl на инертных электродах:

1) диссоциация $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

2) движение ионов в электрическом поле: Na^+ - к катоду,
 Cl^- - к аноду

3) разрядка ионов

$$\varphi(\text{H}^+) = \varphi^0 + (0,059/n) \cdot \lg [\text{H}^+] = 0 + (0,059/1) \cdot \lg [10^{-7}] = -0,413 \text{ В}$$

катод К(—): Na^+ , H_2O

$$\varphi^0, \text{В}: \quad -2,71 < -0,413$$



анод А(+): Cl^- , H_2O

$$1,36 > 1,23$$



Результирующая реакция:



Количественные соотношения при электролизе были установлены М. Фарадеем и сформулированы им в виде законов электролиза:

Количество электричества, протекающее через электролит при электролизе, равно произведению числа окислительных или восстановительных эквивалентов на постоянную Фарадея: $Q = I \tilde{t} = N F$.

I – сила тока, А; \tilde{t} - время, с;

Количество эквивалентов $N = m/M_{\text{э}}$, тогда

$$Q = I \cdot \tilde{t} = N F = (m F) / M_{\text{э}}.$$

Масса вещества, которая выделится на электродах при электролизе:

$$m = (I \tilde{t} M_{\text{э}}) / F,$$

а для газов - объем

$$V = (V_{\text{э}} I \tilde{t}) / F.$$

Поляризация ($\Delta\phi$) – явление отклонения значения электродного потенциала от равновесного под действием проходящего электрического тока. Величина поляризации зависит от плотности тока и тем больше, чем больше плотность тока. При одном и том же значении плотности тока поляризация зависит от природы электрода и типа протекающей на нем реакции, состава раствора, температуры и др. факторов и может колебаться от нескольких долей мВ до нескольких В.

Причина поляризации – малая скорость одной или нескольких стадий суммарного электродного процесса.

ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ:

концентрационная, химическая, газовая, электрохимическая (перенапряжение).

Например, для 1 М раствора HCl и плотности тока 0,1 А/см² перенапряжение может составить:

на платине гладкой – 0,09 В

на железе – 0,65 В

на ртути – 1,23 В, вместо H⁺ можно восстановить Zn, Fe, Ni

на кадмии – 1,26 В.

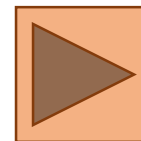
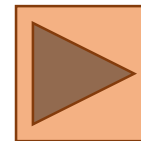
Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов)

- металлы в порядке возрастания их E^0 (уменьшения их восстановительной способности в водных растворах):

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

- Что можно извлечь из него

- Изменение восстановительной способности при переходе к раствору



Окислительно-восстановительный потенциал

- характеристика любой ОВ системы в водном растворе:



- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,51 \text{ В}$
- $\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^- \quad E^0 = 1,36 \text{ В}$
- $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \quad E^0 = -0,75 \text{ В}$

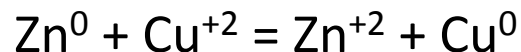
Чем выше E^0 , тем сильнее окислитель и слабее восстановитель.

ЭДС

- **Электродвижущая сила (ЭДС)** процесса складывается из потенциалов полуреакций:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2.$$

- $E_{\Sigma} > 0$ гальванический элемент $\Delta G < 0$
- $E_{\Sigma} < 0$ электролитическая ячейка $\Delta G > 0$



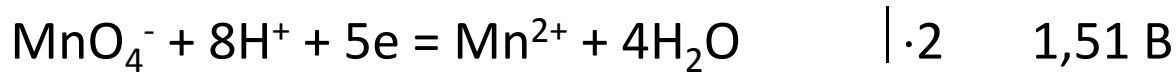
$$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2} \quad E^0_1 = -E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -(-0,764) = 0,764 \text{ В}$$

$$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0 \quad E^0_2 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В}$$

$$E_{\Sigma} = E^0_1 + E^0_2 = 0,764 + 0,345 = 1,109 \text{ В.}$$

ЭДС и свободная энергия Гиббса

- $\Delta G = -nF \cdot E_{\Sigma}$



$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1,51 + (-1,36) = 0,15 \text{ В}$$

$$n = 2 \cdot 5 = 10$$

$$\Delta G_{298}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,15 = -144750 \text{ Дж} \approx -145 \text{ кДж}$$

Потенциалы последовательных полуреакций

- $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+ \quad (1)$
- $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu} \quad (2)$
- $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \quad (3) = (1) + (2)$

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$-n_3 F \cdot E_3 = -n_1 F \cdot E_1 - n_2 F \cdot E_2$$

$$E_3 = \quad =$$

$$E_3 \neq E_1 + E_2 ! \quad \frac{-n_1 F E_1 - n_2 F E_2}{-n_3 F} \quad \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_3}$$

Уравнение Нернста



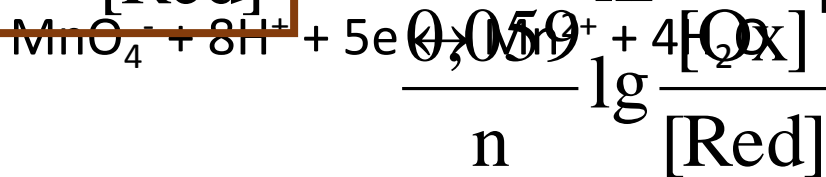
- $\Delta G = \Delta G^0_{298} + RT \ln K =$

$$\Delta G^0_{298} + RT \ln$$

- $\Delta G = -nFE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

- $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

- При $T = 298 \text{ K}$: $E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

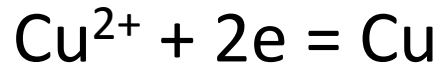


- $E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

$$\frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



Концентрационный элемент



- CuSO_4 1M $E_1 = E^0 = 0,345$ В

- CuSO_4 0,001 M $E_2 = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} = 0,257$ В

- $E_{\Sigma} = E_1 - E_2 = 0,345 - 0,257 = 0,088$ В

Термопара

- CuSO_4 0,001 M, T = 25°C $E_1 = 0,257$ В

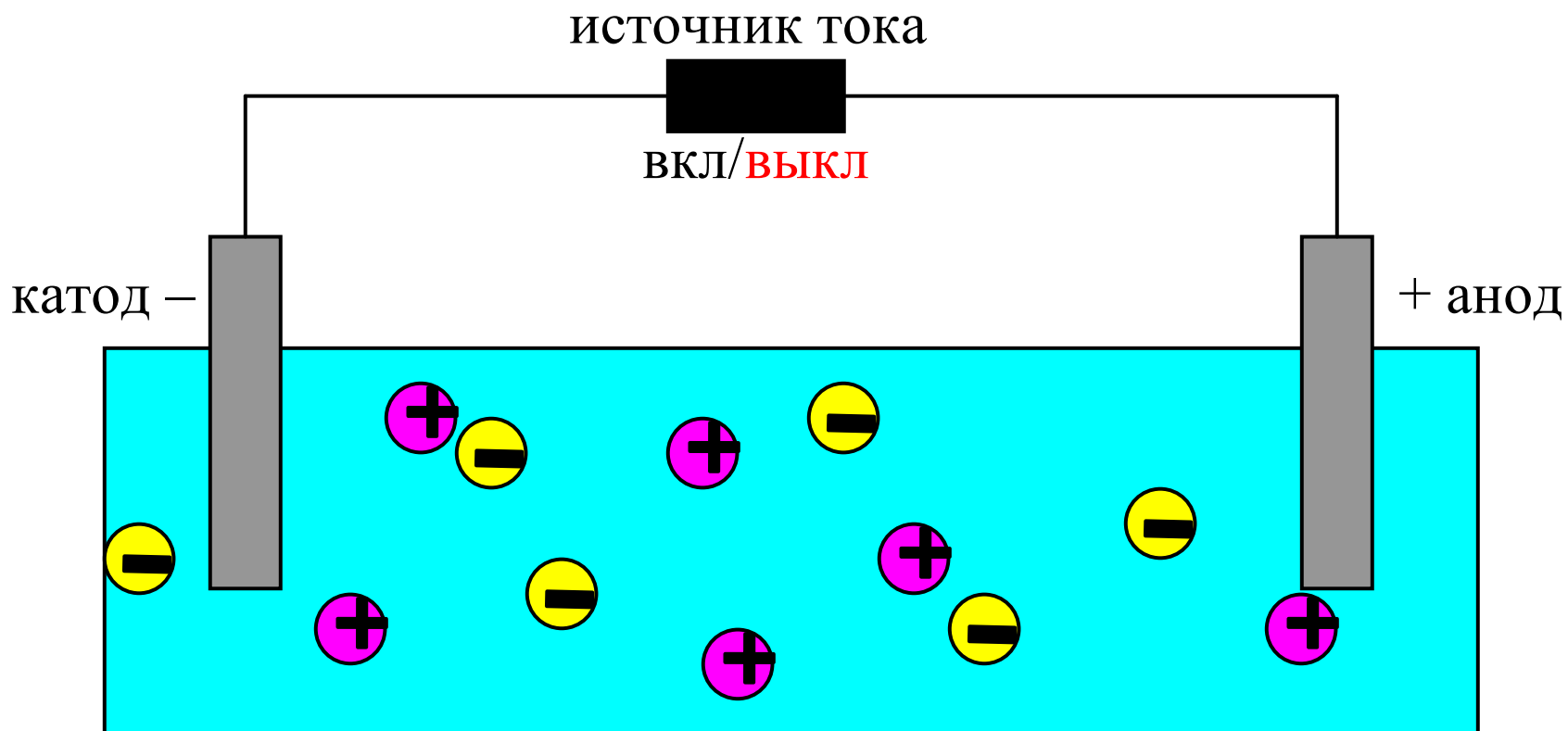
- CuSO_4 0,001 M, T = 100°C

$$E_2 = 0,345 + \frac{8,31 \cdot 373}{2 \cdot 96500} \lg \frac{0,001}{1} = 0,297$$
 В

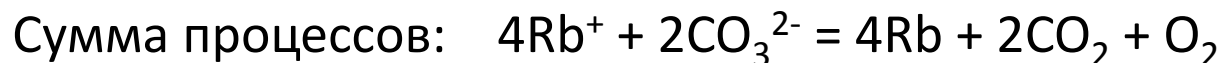
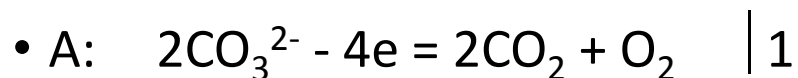
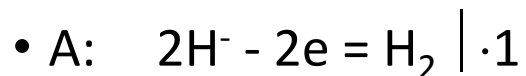
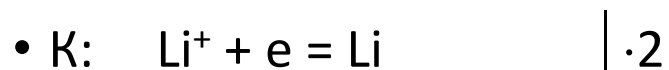
- $E_{\Sigma} = E_2 - E_1 = 0,297 - 0,257 = 0,040$ В

Электролиз

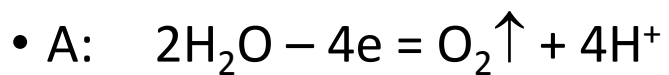
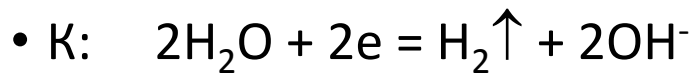
- это ОВ процесс, протекающий при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.



Электролиз расплавов



Электролиз растворов

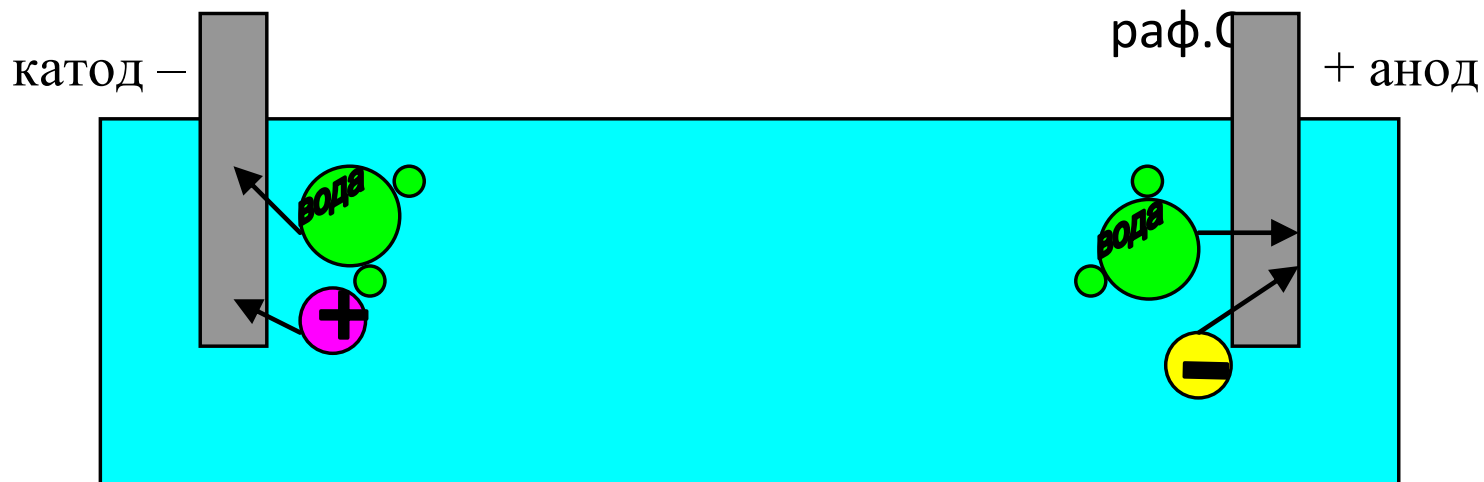
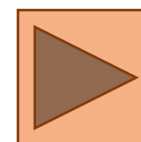
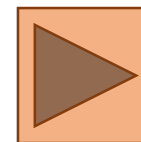


CuCl_2

NaCl

K_2SO_4

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$



Поляризация –

изменение потенциала электрода при прохождении через электролит тока

$$\Delta E = E_i - E_0$$

Возникает из-за различия в скоростях процессов:

- 1. Подвод реагентов к электроду;*
- 2. Электрохимическая реакция (Ex: Red-Ox);*
- 3. Отвод продуктов реакции от электрода.*

Типы поляризаций (перенапряжений)

По подводимым продуктам (электродная поляризация)

Определяется природой частиц (их положением в ряду стандартных электродных потенциалов), зависит от плотности тока, температуры, материала электрода-катада и состояния его поверхности, состава и концентрации раствора и др.

• Катодная. Потенциал $E_k = E_{0k} + \Delta E_k$

• Анодная. Потенциал $E_A = E_{0A} + \Delta E_A$

По лимитирующим скоростям процессов:

• Концентрационная - 1-3 стадии
(при перемешивании снижается)

• Электрохимическая - 2 стадия
(при увеличении температуры и концентрации снижается, не зависит от перемешивания)

Закон Фарадея

$$v = \frac{It}{nF}$$

- I – сила тока в амперах,
- t – время в секундах,
- n – число электронов, участвующих в электродном процессе,
- F – число Фарадея = 96500 Кл/моль



浪漫地带

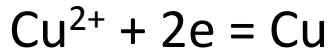


Электролиз раствора CuCl_2

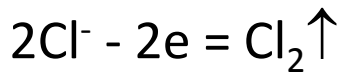


• Диссоциация: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

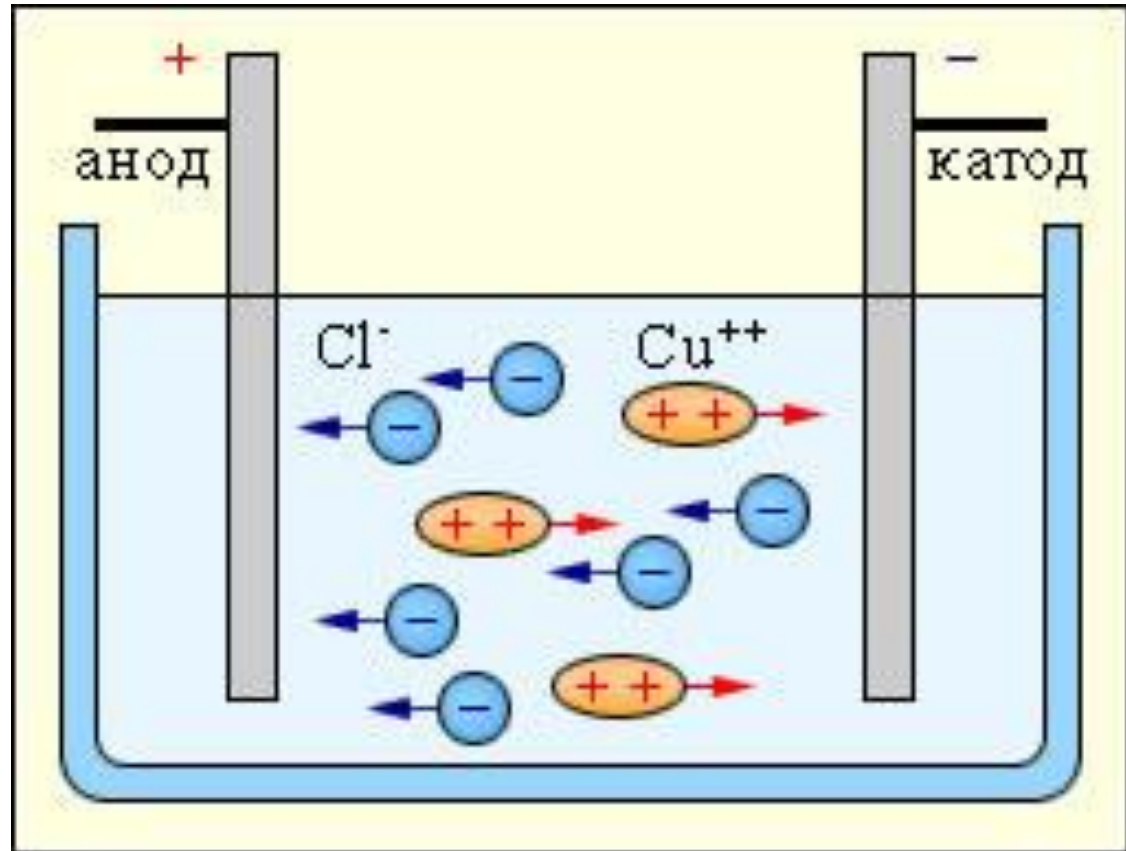
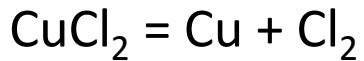
• Катод:



• Анод:



• Итог:



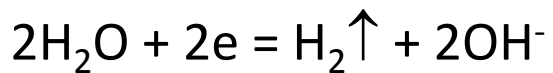
Электролиз раствора NaCl



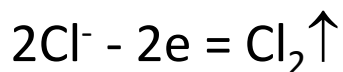
- Диссоциация:



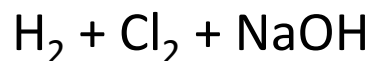
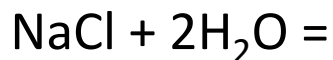
- Катод:



- Анод:



- Итог:





Электролиз раствора K_2SO_4

- Диссоциация: $K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$
- Катод: $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \quad | 2$
- Анод: $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+ \quad | 1$
- Сумма: $6H_2O = O_2\uparrow + 2H_2\uparrow + 4OH^- + 4H^+$
- Итог: $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$



Электролиз раствора $Zn(NO_3)_2$



- Диссоциация: $Zn(NO_3)_2 = Zn^{2+} + 2NO_3^-$
- Катод: $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \quad | 2$
- Анод: $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+ \quad | 1$
- Сумма: $6H_2O = O_2\uparrow + 2H_2\uparrow + 4OH^- + 4H^+ \quad 4H_2O$
- Итог: $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$
- Катод: $Zn^{2+} + 2e = Zn \quad | 2$
- Анод: $2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+ \quad | 1$
- Сумма: $2Zn^{2+} + 2H_2O = 2Zn + O_2\uparrow + 4H^+$
- Итог: $2Zn(NO_3)_2 + 2H_2O = 2Zn + O_2\uparrow + 4HNO_3$
- $Zn(NO_3)_2 + 2H_2O = Zn + H_2 + O_2 + 2HNO_3 \quad !!!$

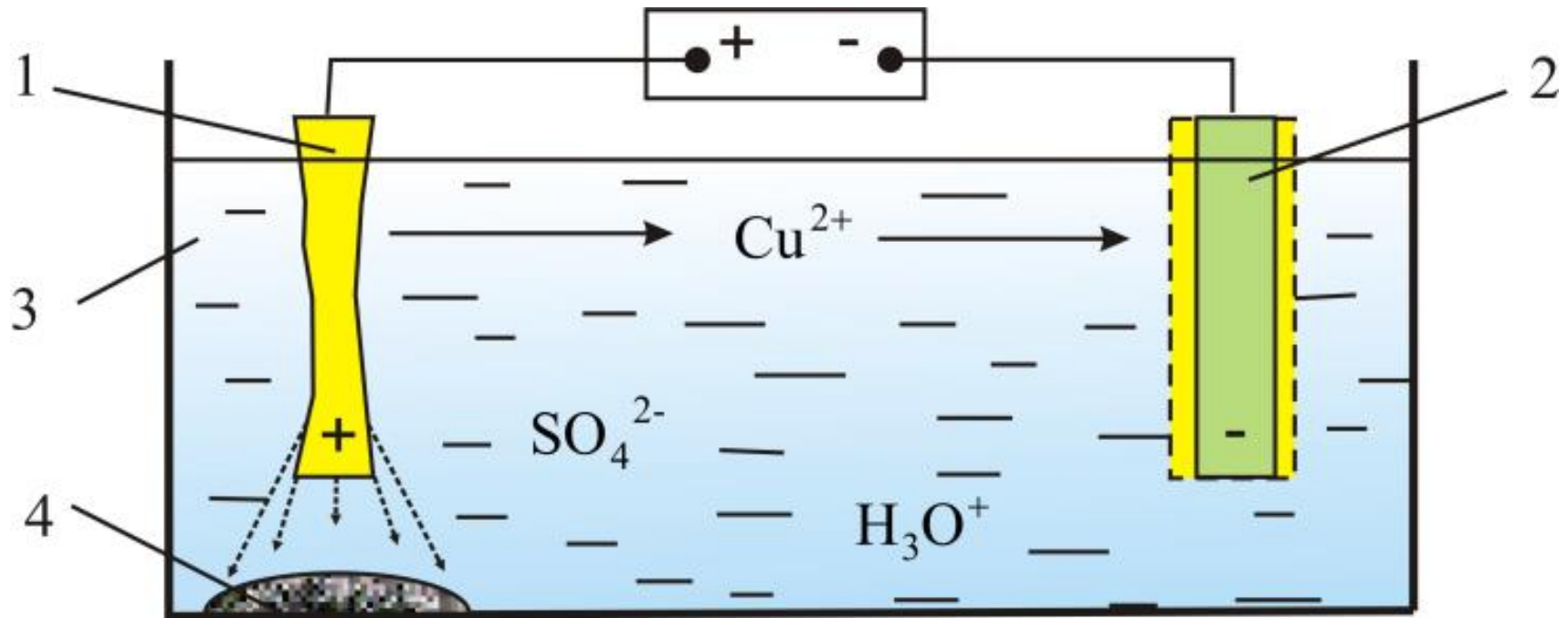




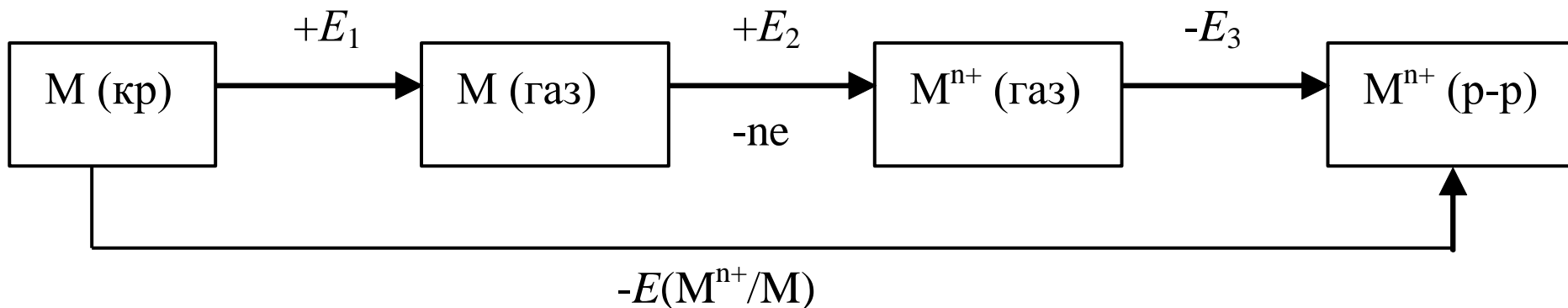
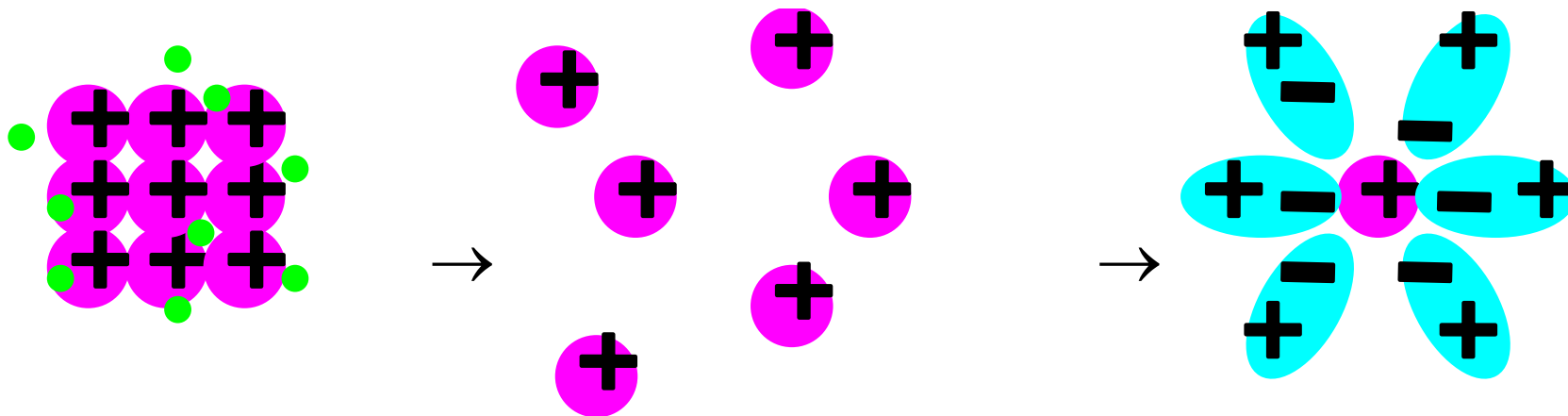
Электролитическое рафинирование меди

- Диссоциация: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$
- Анод: $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$

<http://ens.tpu.ru>



Восстановительная способность в водном растворе





СЛЕВА – БОЛЕЕ СИЛЬНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ, ЧЕМ СПРАВА

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au

- В чем это проявляется?

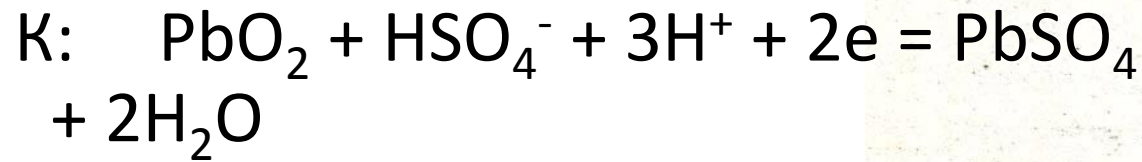
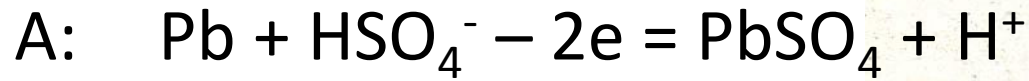
1. Металл, находящийся левее в ряду, способен вытеснить из соли в растворе другой металл, находящийся правее, т.е. восстанавливать его катион.	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$
2. Металл, находящийся левее водорода, способен вытеснить из кислоты в растворе водород.	$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$
3. Металл, находящийся левее магния, способен вытеснить водород из холодной воды.	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
4. Металл, находящийся левее кобальта, способен вытеснить водород из водяного пара.	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$



Таблица E^0 металлов

катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В	катион/металл	E^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Al^{3+}/Al	-1,66	$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$	-0,058
Rb^+/Rb	-2,924	Ti^{2+}/Ti	-1,63	H^+/H_2	0,000
K^+/K	-2,923	V^{2+}/V	-1,18	$\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}$	0,20
Cs^+/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,17	$\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}$	0,317
Ra^{2+}/Ra	-2,916	Cr^{2+}/Cr	-0,91	Cu^{2+}/Cu	0,345
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Zn^{2+}/Zn	-0,764	Ru^{2+}/Ru	0,45
Sr^{2+}/Sr	-2,888	$(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$	-0,74	(Cu^+/Cu)	0,531
Ca^{2+}/Ca	-2,79	Ga^{3+}/Ga	-0,560	$(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl})$	0,734
Na^+/Na	-2,713	Fe^{2+}/Fe	-0,473	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	0,792
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Cd^{2+}/Cd	-0,403	Ag^+/Ag	0,799
La^{3+}/La	-2,522	Tl^+/Tl	-0,357	$(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$	0,850
Y^{3+}/Y	-2,372	In^{3+}/In	-0,338	Os^{2+}/Os	0,85
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Co^{2+}/Co	-0,29	Pd^{2+}/Pd	0,915
Sc^{2+}/Sc	-2,077	Ni^{2+}/Ni	-0,228	Ir^{3+}/Ir	1,15
Pu^{3+}/Pu	-2,03	Mo^{3+}/Mo	-0,2	Pt^{2+}/Pt	1,2
Be^{2+}/Be	-1,97	Sn^{2+}/Sn	-0,140	$\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}$	1,498
U^{3+}/U	-1,80	Pb^{2+}/Pb	-0,126	(Au^+/Au)	1,68

Свинцовый аккумулятор



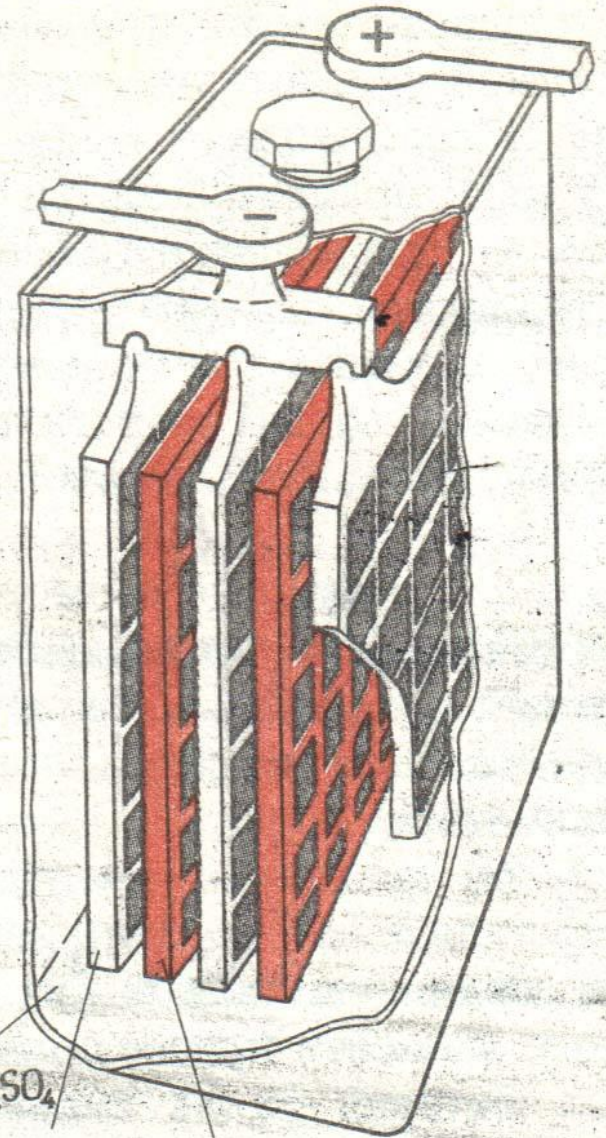
$U = 12 \text{ V}$

(6 элементов по 2 В)

Электролит – H_2SO_4

Катод – PbO_2

Анод – губчатый Pb

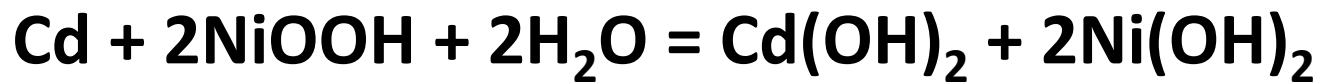
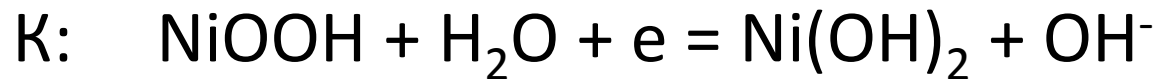


Электролит H_2SO_4

Свинцовая решетка,
заполненная губчатым
свинцом (анод)

Свинцовая решетка,
заполненная PbO_2
(катод)

Никель-кадмиевый аккумулятор



$$U = 1,5 \text{ В}$$

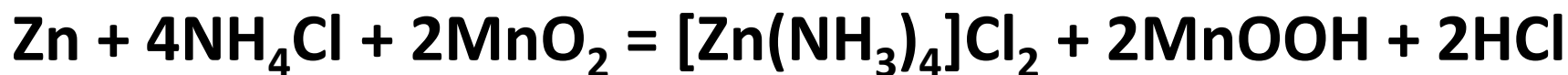
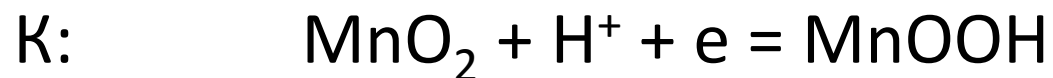
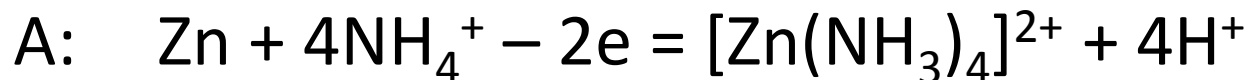
Электролит – КОН

Катод – NiOOH с
графитом

Анод – губчатый Cd
с Fe



Сухой элемент (батарейка)



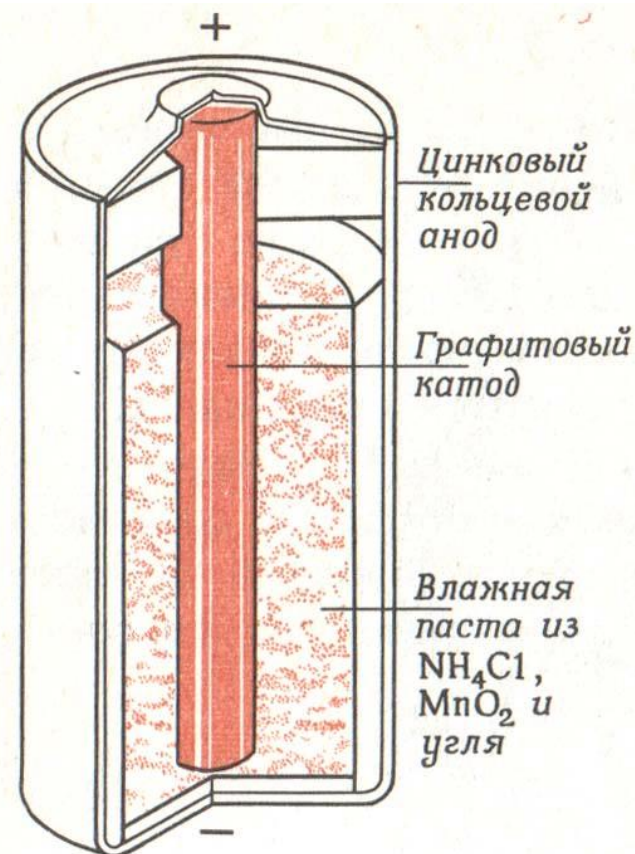
$U = 1,5 \text{ В}$

Электролит –
влажная

паста из MnO_2 , NH_4Cl и угля

Катод – графит (стержень) или MnO_2

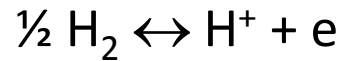
Анод – Zn (оболочка батарейки)



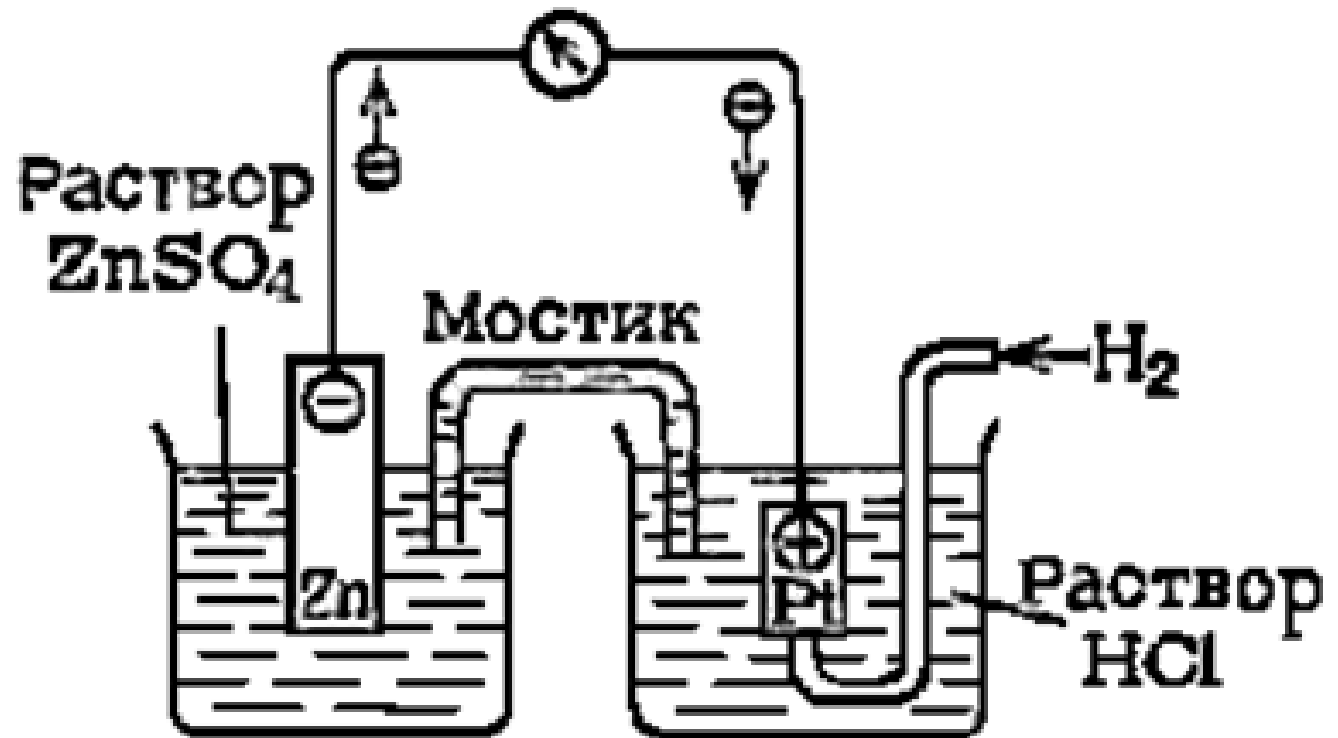
www.10-top.ru

Т.Браун, Г.Ю.Лемей. Химия в центре наук.

Стандартный водородный электрод



- $p = 1 \text{ атм}$
- $T = 25^\circ\text{C}$
- $C = 1 \text{ M}$



Катодные процессы



Li K Ba Sr Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	(H ₂) Cu Hg Ag Pt Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}$ $(2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2)$

Процесс на катоде зависит от положения катиона металла в электрохимическом ряду напряжений. Металлы и водород расположены в электрохимическом ряду напряжений в порядке увеличения способности принимать электроны.

Если в растворе несколько разных катионов, восстанавливаться будет тот, который стоит правее в электрохимическом ряду напряжений. Так, из водного раствора смеси солей Ag⁺, Cu⁺, Fe²⁺ сначала будут восстанавливаться катионы серебра, потом катионы меди и, наконец, катионы железа (последние – параллельно с восстановлением воды).

Анодные процессы

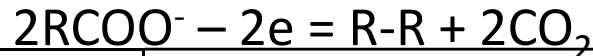


- Растворимый (активный) анод:



Применение: хромирование (защита от коррозии) - электролиз с растворимым анодом, анод - слиток хрома. А каждый блестящий хромированный чайник побывал катодом.

- Нерастворимый (инертный) анод:



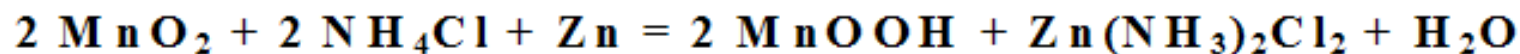
<p>Зависит прежде всего от способности аниона электролита к окислению.</p> <p>Если в растворе несколько разных анионов, способных окисляться, то окисляться в первую очередь будет тот, который стоит левее в этой схеме (тот, ОВ потенциал для которого меньше).</p>	<p>SO_4^{2-} NO_3^- (и др. кислородсодержащие) F^-</p>
<p>I^- Br^- S^{2-} Cl^- OH^-</p> <p>Al^{3+} Fe^{2+} Al^{3+}</p> <p>$4OH^- - 4e = O_2 \uparrow + 2H_2O$</p>	<p>$2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$</p>

Батарейки

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.):

Электролит – крахмальная паста с NH_4Cl

$(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 (+)$

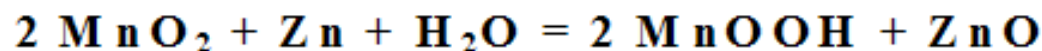


Свежий от 1,55 до 1,85 В; емкость 30-50 Вт*ч/кг

“Щелочные” (Alkaline) Мировое производство 7-9 млрд штук в год

Электролит – KOH , ингибиторы

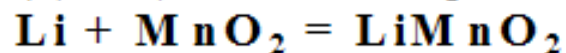
$(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{MnO}_2 (+)$



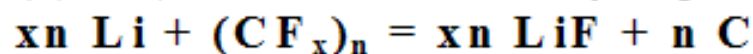
емкость 60-90 Вт*ч/кг

“Литиевые”

$(-)\text{Li} | \text{LiClO}_4$ в пропиленкарбонате $| \text{MnO}_2 (+)$



$(-)\text{Li} | \text{LiBF}_4$ в гамма-бутиролактоне $| (\text{CF}_x)_n (+)$

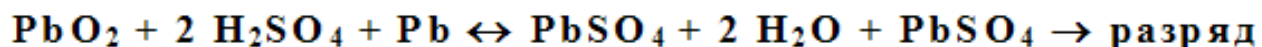


емкость 600-1200 Вт*ч/кг

Аккумуляторы

Свинцовые: ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;

емкость 3-4 А*ч/кг



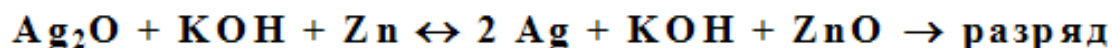
(+) (-)

100 млн. автомобильных аккумуляторов в год –

2 млн. т. свинца (50% производства Pb)

Серебряно-цинковые: ЭДС мин. 1,5 В; зарядный ток = 1/10 емкости;

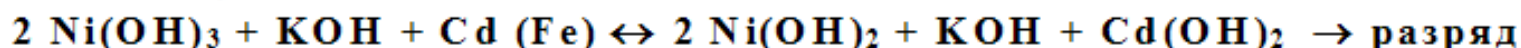
емкость 50-70 А*ч/кг



(+) (-)

Кадмиево-никелевые: ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;

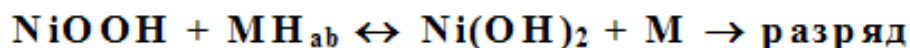
емкость 3,5-8 А*ч/кг



(+) (-)

Никель-гидридные: ЭДС мин. 1,2 В; зарядный ток = 1/10 емкости;

емкость 5-12 А*ч/кг

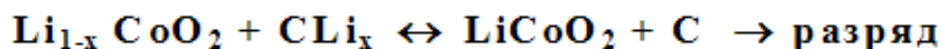


(+) (-)

M: TiFe; ZnMn₂; Mg₂Ni; LaNi₅

Литий-ионные : ЭДС мин. 3,6 В; зарядный ток = 1/2-1/4 емкости

емкость 7-20 А*ч/кг



(+) (-)

Коррозия металлов

1. Основные понятия
2. Классификация процессов коррозии
3. Коррозионные разрушения
4. Методы защиты от коррозии

Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате их окислительно-восстановительного взаимодействия с коррозионной средой.

Процесс коррозии представляют как коррозионную систему, состоящую из металла и коррозионной среды

- **Объекты воздействия коррозии** – металлы, сплавы (твердые растворы), металлопокрытия, металлоконструкции машин, оборудования и сооружений, детали и механизмы.
- **Коррозионная среда** содержит одно или несколько веществ, вступающих в реакцию с металлом. Она может быть жидкой и газообразной.
- **Продукты коррозии** – химические соединения, содержащие металл в окисленной форме. Видимые продукты атмосферной коррозии, состоящие в основном из гидратированных оксидов железа, называют **ржавчиной**, продукты газовой коррозии – **окалиной**.
- Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией, называется **коррозионным эффектом**. Коррозионный эффект, ухудшающий функциональные характеристики металла, покрытия, среды или включающих их технических систем, расценивают как **эффект повреждения** или как **коррозионную порчу** (по системе ИСО).

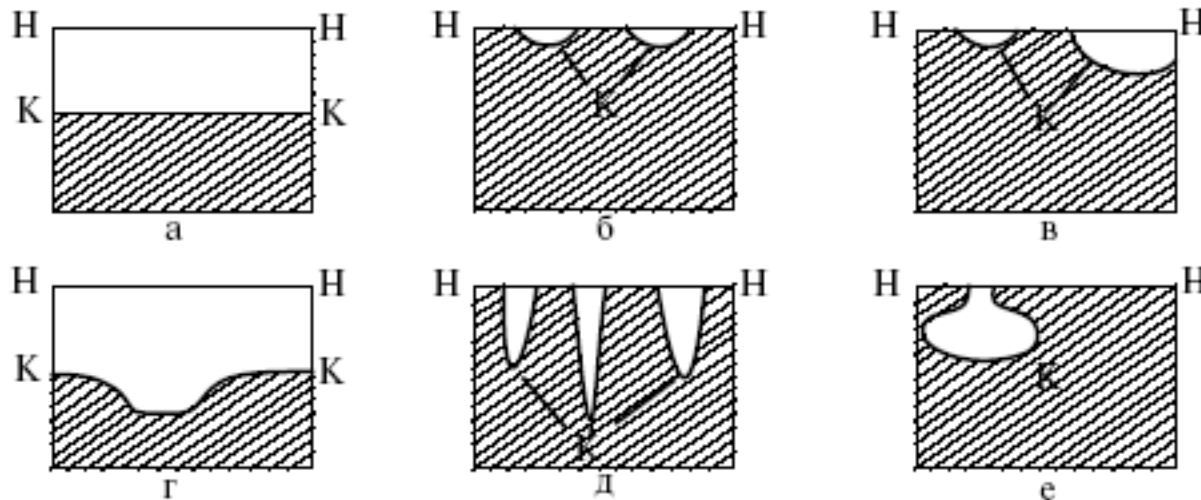
Коррозионные потери

- количество металла, превращенного в продукты коррозии за определенное время.

- Коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени характеризуют **скорость коррозии**.
- Эффект повреждений, связанный с потерями механической прочности металла, определяют термином – **коррозионное разрушение**, глубину его в единицу времени называют **скоростью проникновения коррозии**.

Классификация коррозионных процессов

1. по геометрической картине разрушения



- *а – сплошная (равномерная и неравномерная) ; б – коррозия пятнами; в, г – коррозия язвами; д – точечная коррозия (питтинг); е – подповерхностная коррозия;*

2. по механизму реакций взаимодействия с внешней средой

- **Химическая** - процессы без образования электрического тока
- **Электрохимическая** - при контакте металла с электролитом

3. по внешним условиям протекания:

- в сухих газах,
- атмосферная,
- почвенная (грунтовая), Частный случай - коррозия под действием блуждающих токов),
- жидкостная: коррозия в электролитах
в жидкостях-неэлектролитах.

Самостоятельные виды коррозии

- 1) **коррозия при трении** – разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения;
- 2) **фреттинг-коррозия** – разрушение при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды;
- 3) **коррозионная кавитация** – разрушение при ударном воздействии среды;
- 4) **коррозионная эрозия** – при истирающем воздействии среды;
- 5) **контактная коррозия** – разрушение одного из двух металлов, находящихся в контакте и имеющих разные потенциалы в данном электролите;
- 6) **биокоррозия** – это разрушение металла, при котором в качестве значимого выступает биофактор. **Биоагенты** – микроорганизмы (грибы, бактерии), которые являются инициаторами или стимуляторами процесса коррозии.

Химическая коррозия

сухие газы: наиболее распространенные агрессивные агенты O_2 , Cl_2 , SO_2 и SO_3 , NO и NO_2 , H_2S и другие.

Скорость химической коррозии зависит от :

- температуры,
- концентрации окислителя
- скорости его диффузии к поверхности металла.

В результате коррозии на поверхности образуются пленки продуктов реакции (оксиды, сульфиды и т.д.), плотность и толщина которых лимитирует диффузию окислителей к поверхности металла, а следовательно, и скорость коррозии в целом.

Плотные пленки продуктов реакции - Al, Ti, Ni, Co, Cr и многих других - устойчивы на воздухе.

Оксидные пленки рыхлые - Fe - процесс коррозии продолжается до полного разрушения металла.

Химическая коррозия

жидкости-неэлектролиты – спирты, бензол, нефть, керосин, бензин, расплавленная сера, жидкий бром и т.д.

В чистом виде слабо реагируют, но в присутствии примесей (сероводород, меркаптаны R-SH, H₂O и др.) – ускоряют коррозию.

Электрохимическая коррозия

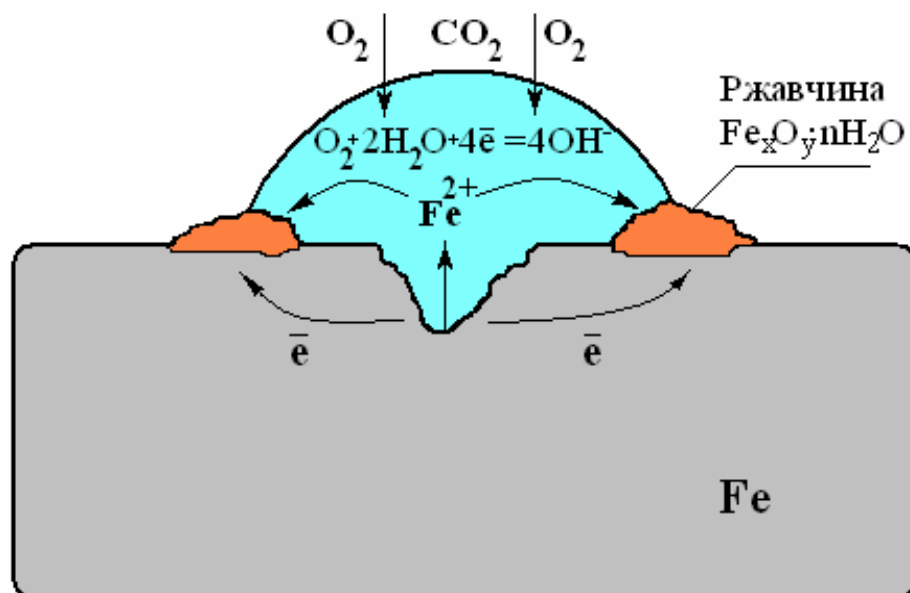
образуется микрогальванические элементы на поверхности металла, соприкасающейся с электролитом, вследствие разного рода **неоднородностей**.

Анодный и катодный процессы идут на различных участках поверхности металла, а электроны переходят по металлу от анодных участков к катодным.

Основные причины неоднородности:

- контакт деталей, изготовленных из различных металлов;
- внутренняя химическая неоднородность металлов и сплавов, проявляющаяся в наличии в них кристаллитов (зерен) разного состава, выделений различных фаз на границах кристаллитов и т.п.;
- неоднородность отдельных кристаллитов по составу;
- неравномерная деформация деталей и конструкций;
- неоднородность коррозионной среды;
- температурные градиенты;
- электрические, магнитные поля и т.д.

Атмосферная коррозия



Коррозия
железа под
капляй
воды в
контакте с
воздухом
(атмосферн
ая
коррозия).

Методы защиты от коррозии

- 1) легирование металла, либо замена его другим, более коррозионностойким;
- 2) защитные покрытия (металлические и неметаллические) органического или неорганического происхождения;
- 3) электрохимическая защита, различают катодную, анодную и протекторную как вариант катодной защиты.
- Например, при атмосферной коррозии применяют покрытия органического и неорганического происхождения; от подземной коррозии эффективна электрохимическая защита;
- 4) введение ингибиторов (веществ, замедляющих скорость реакции).