Лекция 5. Электрохимия

План лекции:

1. Представление о предмете электрохимии, её практическом значении.
2. Термодинамика и механизм электрохимических процессов.
3. Закономерности электролиза и его применение.
4. Причины коррозии металлов и современные методы защиты.

1. Представление о предмете электрохимии, её практическом значении.

Электрохимия – это наука, изучающая процессы, протекающие на границе раздела фаз металл–электролит. Взаимное превращение электрической и химической энергии осуществляется в результате протекания электрохимических реакций. Отличительной особенностью электрохимических реакций является зависимость их энергии активации и скорости процесса от электродного потенциала. Зависимость скорости электродных реакций от потенциала делает электрохимический способ получения веществ весьма технологичным.

Электрохимия определяется как наука, исследующая процессы и закономерности превращения энергии химических реакций в электрическую (гальванические элементы) и, наоборот, электрической энергии в химическую (электролиз).

Еще М.В. Ломоносов предвидел существование глубокой связи между химическими и электрохимическими явлениями. В 1752 г. он высказал положение о том, что без химии путь к познанию истинной причины электричества закрыт. Но исследование этой связи было невозможно без подходящего источника электрической энергии, который появился только на рубеже Х1Х века.

На основании опытов биолога Л. Гальвани физик А. Вольта в 1799 г. создал первый химический источник электрической энергии. Это устройство, представляющее собой ряд последовательно соединенных гальванических элементов, получило название вольтова столба.

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?

Решение этих вопросов потребовало почти целого столетия. 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.

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.

В дальнейшем усилия ученых были направлены на изучение электрохимической кинетики. В 1905 г. Ю. Тафель вывел эмпирическое уравнение, связывающее плотность тока выделения водорода на различных металлах с перенапряжением. Это уравнение легло в основу изучения электрохимической кинетики. В 1930 г. Т. Эрдей-Груз и М. Фольмер, применив теорию абсолютных скоростей реакций, вывели кинетическое уравнение,

справедливое для всех электродных реакций. В 1933 г. А. Фрумкин впервые связал кинетику электродных процессов со строением двойного электрического слоя, что позволило объяснить механизм электрохимической коррозии, процесс электроосаждения металлов, явление пассивации.

Изучение процессов переноса металла через границу металл–раствор привели к важным практическим результатам. Были разработаны методы получения и рафинирования металлов, гальванотехника, электрохимические методы обработки металлов, электрохимические преобразователи, методы электросинтеза неорганических и органических веществ, электрохимические источники тока и многое другое.

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую и обратно называются электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две группы: процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванические элементы и коррозия металлов) и процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником служат растворы или расплавы электролитов. Электродами являются проводники, имеющие электронную проводимость. Для обеспечения работы электрохимической системы электроды замыкаются друг с другом металлическим проводником.

2. Термодинамика и механизм электрохимических процессов.

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор электролита. Металл имеет кристаллическое строение. В узлах решеток расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами. При погружении металла в раствор электролита в результате взаимодействия поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода, на границе раздела фаз металл – раствор возникает разность потенциалов, которую принято называть потенциалом электрода, или электродным потенциалом металла. Это связано с образованием двойного электрического слоя, то есть несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз.

Причинами возникновения этого скачка потенциалов (разность зарядов между обкладками двойного электрического слоя) между металлом и электролитом являются:

1. Переход заряженных частиц (катионов) из одной фазы в другую (из металла в электролит или из электролита в металл) с образованием двойного электрического слоя в пределах этих фаз (рис. 1, а, б).
2. Избирательная адсорбция на поверхности инертного металла частиц из жидкой фазы; адсорбция приводит к появлению противоположного заряда в близлежащем слое электролита с образованием двойного электрического слоя в пределах одной (жидкой) фазы (рис. 1, в, г).

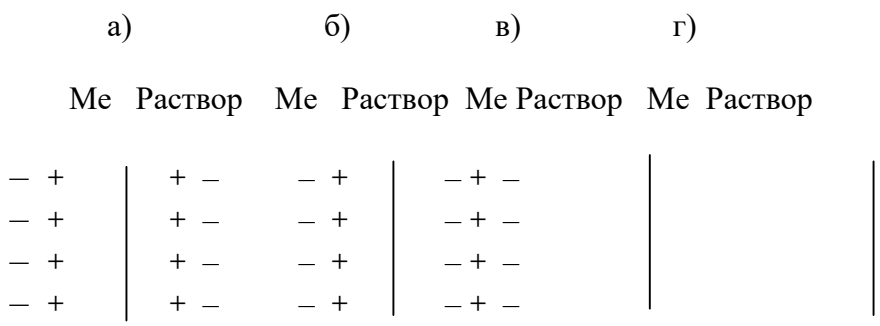


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя: а) переход заряженных частиц из металла в электролит; б) переход заряженных частиц из электролита в металл; в) избирательная

адсорбция ионов; г) избирательная адсорбция полярных молекул

Рассмотрим возникновение электродного потенциала за счет окисления и восстановления самого металла (Рис 1, а). Если при взаимодействии металла с электролитом фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два процесса.

1. Переход ионов металла в раствор с образованием гидратированных ионов (окислительный или анодный процесс):

$$Me + mH_2O = Me^{n+}(H_2O)_m + ne. \quad (1)$$

Скорость процесса ($V_{ок}$) измеряется числом ионов, переходящих из твердой фазы в жидкую в единицу времени, и может быть выражена через соответствующий ток анодной реакции i_a.

2. Разряд ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки (восстановительный или катодный процесс):

$Me^{n+}(H_2O)_m + ne = Me + mH_2O$. (2) Скорость данного процесса ($V_{восст}$) определяется числом ионов, переходящих из жидкой фазы в твердую в единицу времени, и может быть выражена через соответствующий ток катодной реакции $i_к$.

В металлическом теле, не имеющем избыточного электрического заряда, число положительных зарядов катионов равно числу электронов электронного газа (рис. 2).

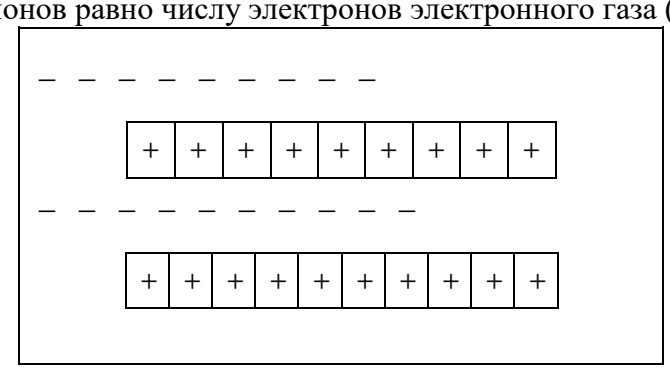


Рис. 2. Схематическое изображение кристаллической решетки металла

«Состав» металлического тела может быть выражен так:

$NMe^{n+} + Nne = NMe$

где N – число катионов в данном объеме металла; Me – символ, изображающий катион валентности n^+; e – заряд электрона.

При погружении металла в воду или другую жидкость с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, молекулы которой обладают значительными дипольными моментами, происходит соответствующая ориентация последних вокруг катионов металла на его поверхности. Полярные молекулы воды способствуют переходу ионов металла в раствор, так как этот процесс сопровождается освобождением энергии сольватации.

Переход катиона в раствор, согласно уравнению (1), нарушает электрическую нейтральность металла и раствора. «Состав» металла может быть представлен формулой:

$$(N-1)Me^{n+} \rightarrow Me$$

Число катионов металла уменьшилось на единицу, в то время как число электронов осталось неизменным. Следовательно, металлическая поверхность приобрела избыточный отрицательный заряд, а раствор – положительный заряд за счет перешедшего в него катиона. Поэтому отрыв второго катиона происходит с преобладанием высокого энергетического барьера, так как его удерживает более прочно металл, заряженный отрицательно, и отталкивает раствор, заряженный положительно. Каждый следующий катион, переходящий в раствор, преодолевает все более высокий энергетический барьер. Перешедшие в раствор катионы остаются у поверхности металла вследствие кулоновского

взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью металла. Причем, повышение концентрации катионов у поверхности металла сопровождается ростом запаса их энергии.

Кроме возможности перехода катионов из металла в раствор, имеется еще возможность обратного их осаждения на поверхности металла, согласно уравнению (2). Катионы в растворе, участвуя в тепловом движении, обмениваются энергией с молекулами растворителя и друг с другом. При этом всегда существует известная вероятность того, что смогут преодолеть энергетический барьер, порвать сольватную оболочку и войти в состав кристаллической решетки металла на поверхности. Для первого катиона, перешедшего в раствор, энергетический барьер велик.

Такой процесс маловероятен. По мере увеличения концентрации катионов у поверхности с ростом величины заряда раствора и металла барьер понижается, и процесс становится более вероятным. Скорость процесса дегидратации ионов (уравнение 2) увеличивается. При определенной концентрации ионов металла в растворе скорость растворения ($V_{ок}$) будет равна скорости осаждения ($V_{восст}$), то есть наступает динамическое равновесие между процессами окисления и восстановления. Энергетический барьер отрыва катиона металла становится равным энергетическому барьеру, необходимому для разрыва сольватной оболочки гидратированного иона металла.

2.1. Электрохимические системы. Электроды и электролиты

Понятие об электродной реакции, двойном электрическом слое.

Проводники первого (электронные) и второго (ионные) рода.

Классификация электродов:

– первого рода (металл в растворе своей соли);

– второго рода (например, каломельный, хлорсеребряный);

– окислительно-восстановительные (инертный металл в растворе Red/Ox);

– ионоселективные (мембранные).

2.2. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста

Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз.

Стандартный водородный электрод (СВЭ) как эталон.

Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов).

Зависимость потенциала от концентрации (активности) ионов: E=E0+RTnFlnf_0аионовE=E0+nFRTlna ионов.

2.3. Гальванические элементы

Принцип работы: разделение окислителя и восстановителя.

ЭДС элемента как разность потенциалов катода и анода.

Примеры: элемент Даниэля – Якоби, современные источники тока (свинцово-кислотный, литий-ионный).

3. Закономерности электролиза и его применение.

3.1. Термодинамика электролиза

Отличие от работы гальванического элемента: необходимость внешнего источника тока.

Поляризация и перенапряжение: концентрационная, кинетическая (водородное и кислородное перенапряжение).

3.2. Законы Фарадея

Первый закон: масса вещества, выделившегося на электроде, пропорциональна количеству электричества.

$$m=k\cdot Q=k\cdot I\cdot tm=k\cdot Q=k\cdot I\cdot t.$$

Второй закон: электрохимический эквивалент пропорционален химическому эквиваленту.

m=M·I·tn·Fm=n·FM·I·t, где F=96485F=96485 Кл/моль.

Выход по току и причины его снижения (побочные реакции).

3.3. Электролиз расплавов и растворов

Электролиз расплавов (NaCl, Al_2O_3 в криолите): получение активных металлов.

Электролиз водных растворов:

– Последовательность разрядки ионов на катоде (ряд напряжений металлов, влияние pH, перенапряжения).

– Последовательность разрядки анионов на аноде (инертный/растворимый анод).

– Конкретные примеры: NaCl (с выделением H_2 и Cl_2), $CuSO_4$, растворы с инертными и растворимыми анодами.

3.4. Применение электролиза

Получение металлов (алюминий, магний, натрий) и химических продуктов (хлор, щёлочи, фтор).

Электрорафинирование (очистка меди, серебра).

Электрохимическое осаждение покрытий (гальваностегия, гальванопластика).

Анодирование металлов (Al, Ti).

4. Причины коррозии металлов и современные методы защиты.

4.1. Классификация коррозионных процессов

По механизму:

1. Химическая коррозия (газовая, в неэлектролитах).

2. Электрохимическая коррозия (в средах с ионной проводимостью) – наиболее распространённая.

По типу разрушения: сплошная, местная (питтинговая, межкристаллитная), коррозионное растрескивание.

4.2. Электрохимическая коррозия

Механизм возникновения коррозионных гальванических пар.

Катодные и анодные процессы (водородная деполяризация в кислых средах, кислородная деполяризация в нейтральных и щелочных).

Влияние различных факторов: pH, кислород, температура, концентрация электролита, контакт разнородных металлов.

4.3. Методы защиты от коррозии

1. Легирование (нержавеющие стали, коррозионностойкие сплавы).
2. Защитные покрытия:
   – Металлические: анодные (цинк, кадмий) и катодные (олово, никель, хром).
   – Неметаллические: лакокрасочные, полимерные, оксидные (анодирование).
3. Электрохимическая защита:
   – Протекторная (анодная) – присоединение более активного металла.
   – Катодная – наложение внешнего тока, делающего конструкцию катодом.
4. Изменение свойств среды: ингибиторы коррозии (адсорбционные, пассивирующие), деаэрация, нейтрализация кислот.
5. Рациональное конструирование: устранение контакта разнородных металлов, герметизация зазоров.

Контрольные вопросы:

1. Чем отличается электрохимическая коррозия от химической? Приведите примеры.
2. Как рассчитать массу металла, выделившегося при электролизе, если известны сила тока и время?
3. Почему цинковое покрытие защищает сталь лучше, чем оловянное, при нарушении целостности покрытия?
4. Напишите уравнения электродных процессов для электролиза водного раствора Na_2SO_4 с инертными электродами.

Рекомендуемая литература:

1. Конюхов В.Ю. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для среднего профессионального образования / В.Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 259 с.

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 444 с. — (Высшее образование).

3. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 452 с.

4. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 186 с.