

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

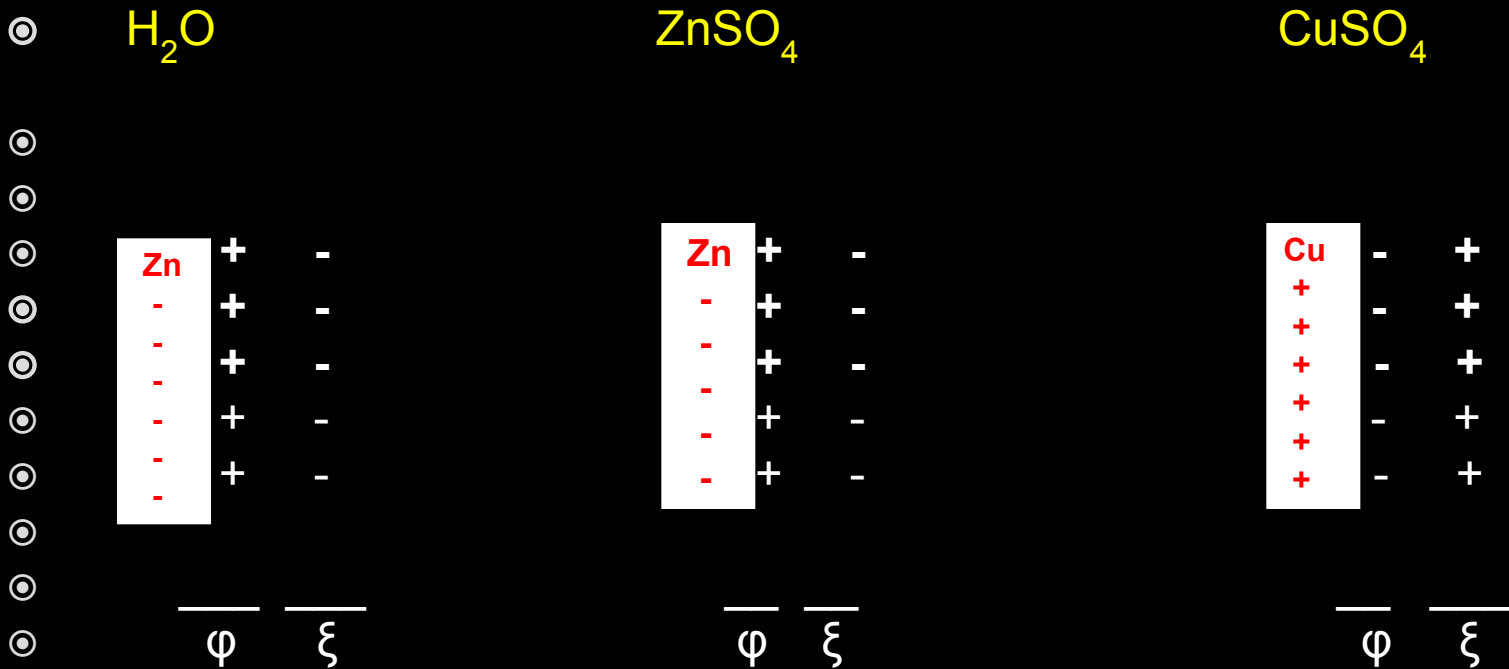
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

ЭЛЕКТРОЛИЗ

- **Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.**

Электродный потенциал



Первый случай

Второй случай

Третий случай

Первый случай

Ионы металлического цинка, входящие в кристаллическую решетку под действием диполя воды отрываются и переходят в раствор. Подобный процесс называется **поверхностным растворением металла**.

- На границе металл – раствор возникает **двойной электрический слой**.
- Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется **электродным потенциалом, или потенциалом электрода**.
- При некотором значении электродного устанавливается равновесие:



- ⊙ Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом** (E).
- ⊙ Он состоит из двух слагаемых: потенциала, возникающего между цинковой пластиной и неподвижным слоем ионов около пластины (φ) и потенциалом, возникающим между неподвижным и подвижным слоем ионов в растворе, который называется **электрокинетическим потенциалом** (ξ).

$$E = \varphi + \xi$$

- ⊙ Поскольку цинковая пластина заряжена отрицательно, то и $E < 0$.

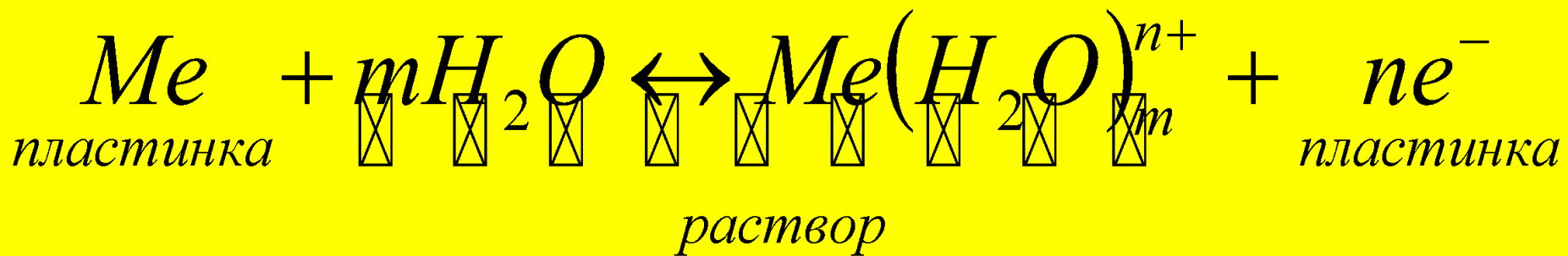
Второй случай

- Аналогичный процесс будет протекать при погружении цинковой пластины в раствор соли цинка - $ZnSO_4$.
- Однако в этом случае равновесие между металлом и раствором устанавливается гораздо быстрее, так как в растворе уже присутствуют ионы цинка, и они будут сдвигать равновесие в сторону осаждения ионов цинка из раствора на пластину.
- Возникающий при этом электродный потенциал будет иметь отрицательное значение ($E < 0$).

Третий случай

- При погружении химически неактивного металла например меди, в раствор соли CuSO_4 будет протекать процесс осаждения ионов меди из раствора на медную пластину, заряжая ее положительно, притягивая отрицательно заряженные сульфат ионы (SO_4^{2-}).
- Возникающий при этом электродный потенциал будет иметь положительное значение ($E > 0$).

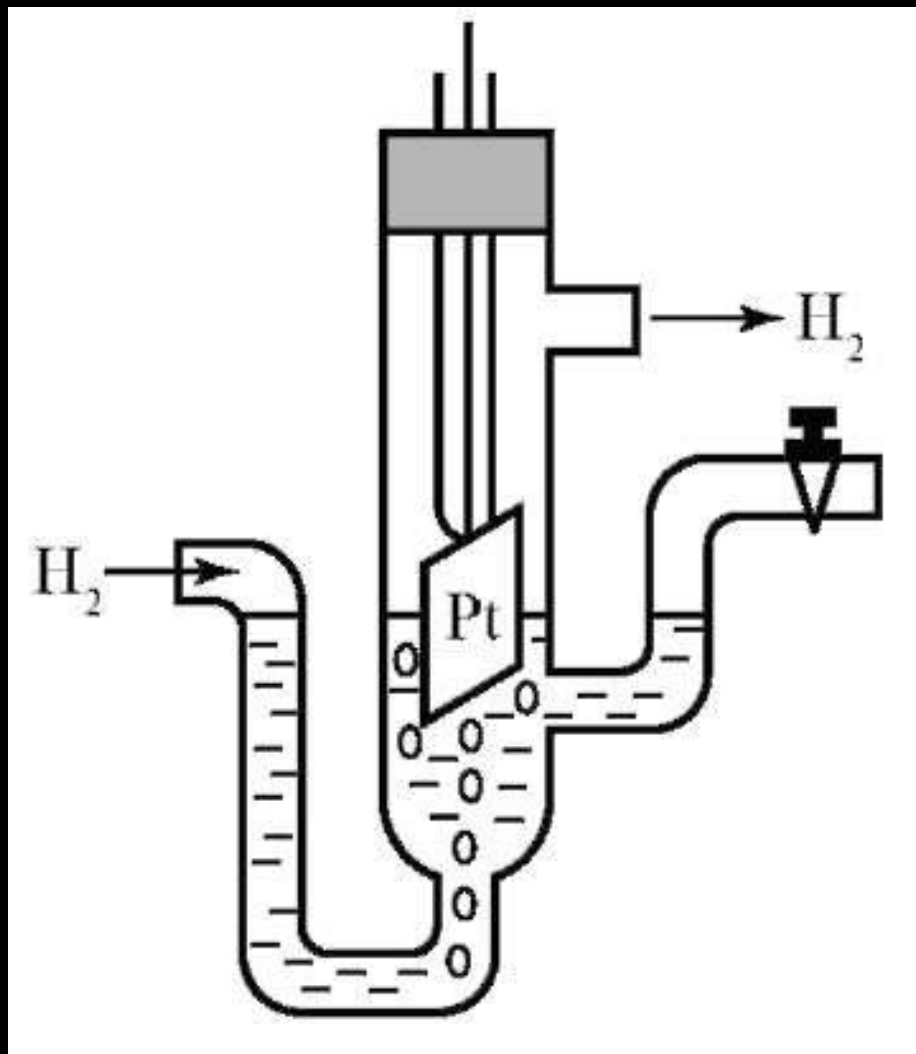
- Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



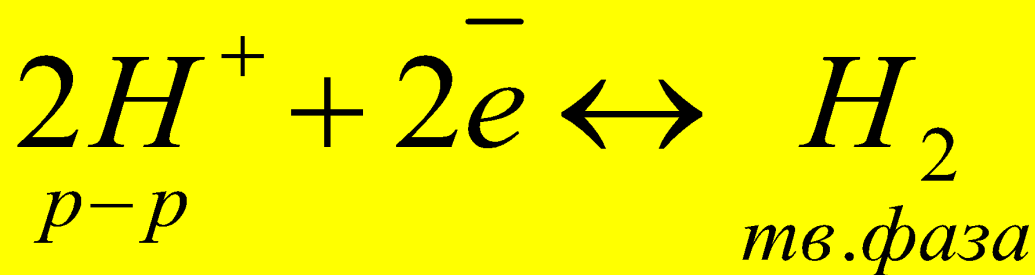
- Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется электродным потенциалом E . Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.
- E зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и pH среды.

- Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют водородный электрод.

Водородный электрод

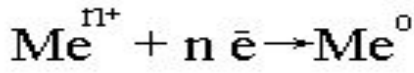
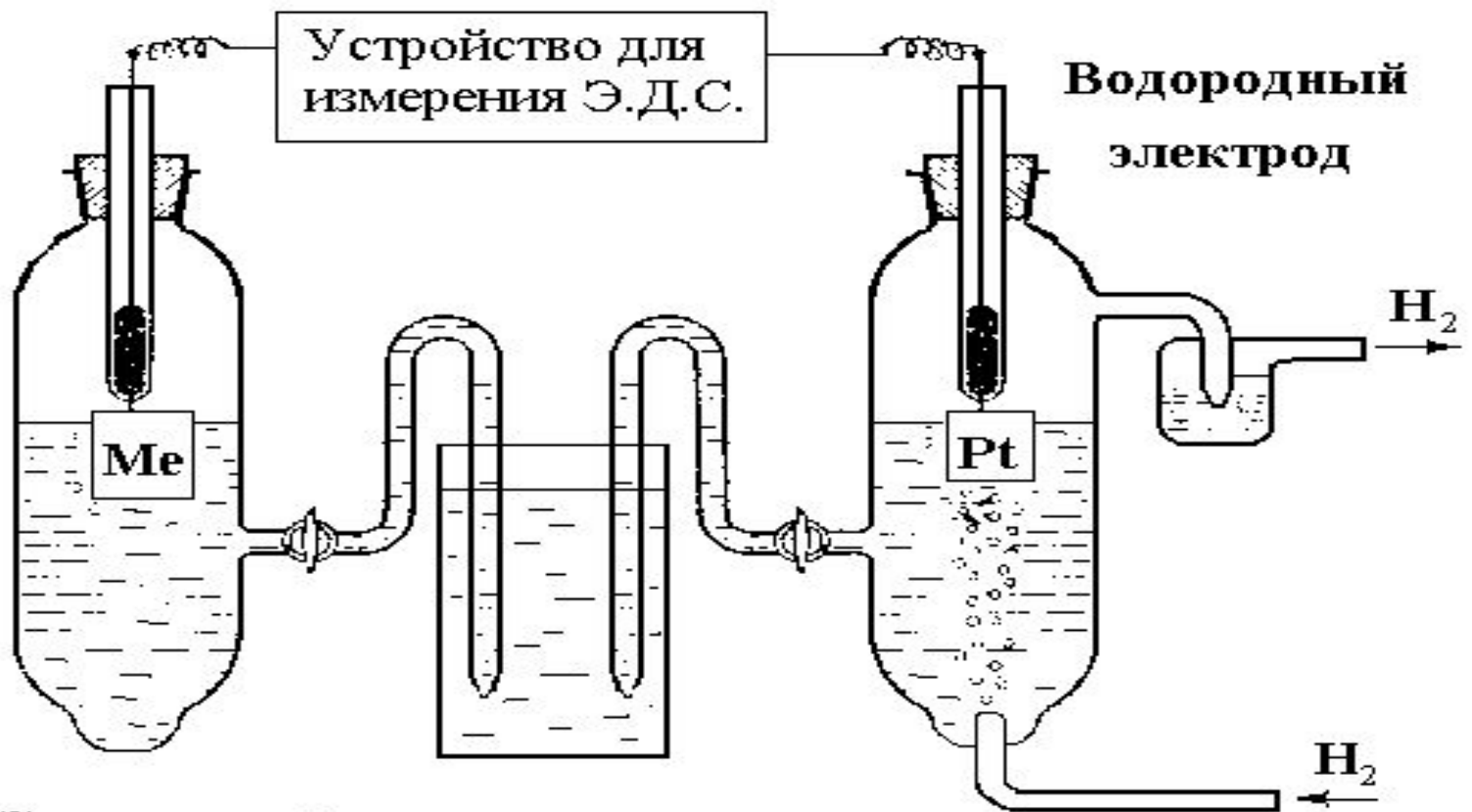


- Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор H_2SO_4 с активностью ионов водорода 1 моль/л. Через раствор при 298 К (25 °С) под давлением в 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается губчатой платиновой пластиной. Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом, в результате чего в системе устанавливается равновесие:

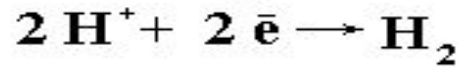


- Равновесие характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название стандартного водородного потенциала, а его численное значение условно принято равным нулю. Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью.
- Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название стандартных электродных потенциалов и обозначаются E° .

Водородный электрод. Измерение потенциалов



Р-р KCl



$$\varphi_{\text{Me}^0 / \text{Me}^{n+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{\text{H}_2 / 2 \text{H}^+}|$$

Измерение электродного потенциала

- Стандартный электродный потенциал – это потенциал данного электродного процесса при концентрациях всех участвующих в нем веществ, равных единице.
- Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем приводятся в справочной литературе. Эти системы записаны в форме уравнений полуреакций восстановления, в левой части которых находятся атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны (окисленная форма):



- Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.
- Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа Me^{n+}/Me и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов.
- Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

- а) - чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;
- б) - металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот;
- в) - каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

- При обратимом протекании химической реакции в гальваническом элементе совершаемая системой электрическая работа определяется

$$W_{\max} = -\Delta G$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$W = nFE$$

n – число электронов, участвующих в реакции

F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль)

$E = E_k - E_a$ (ЭДС гальванического элемента, В)

- В условиях обратимости реакции

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^\circ}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

- Обозначив через $E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – потенциал электрода в стандартных условиях, т.е. при активностях всех ионов, участвующих в реакциях, равных единице, получим

$$E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Уравнение можно представить в виде

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}$$

Это уравнение называется *уравнением Нернста*.

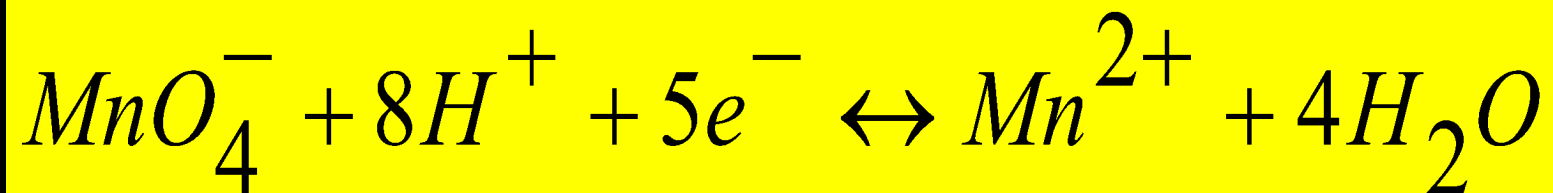
Подставляя в уравнение числовое значение R, F, T и заменяя натуральный логарифм на десятичный с учетом того что активность твердой фазы чистых индивидуальных веществ равна единице

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg(a_{\text{Me}^{n+}})$$

Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941)



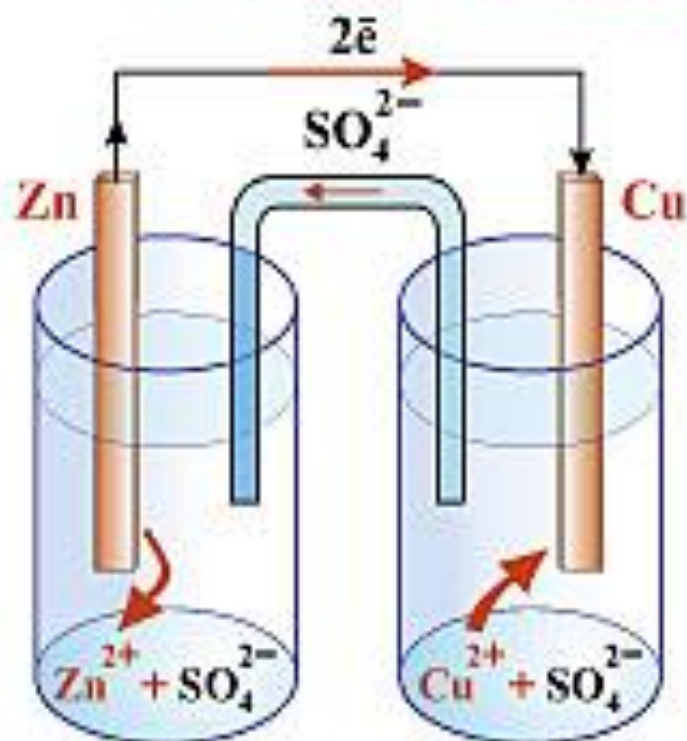
- Например, для окислительно-восстановительной системы



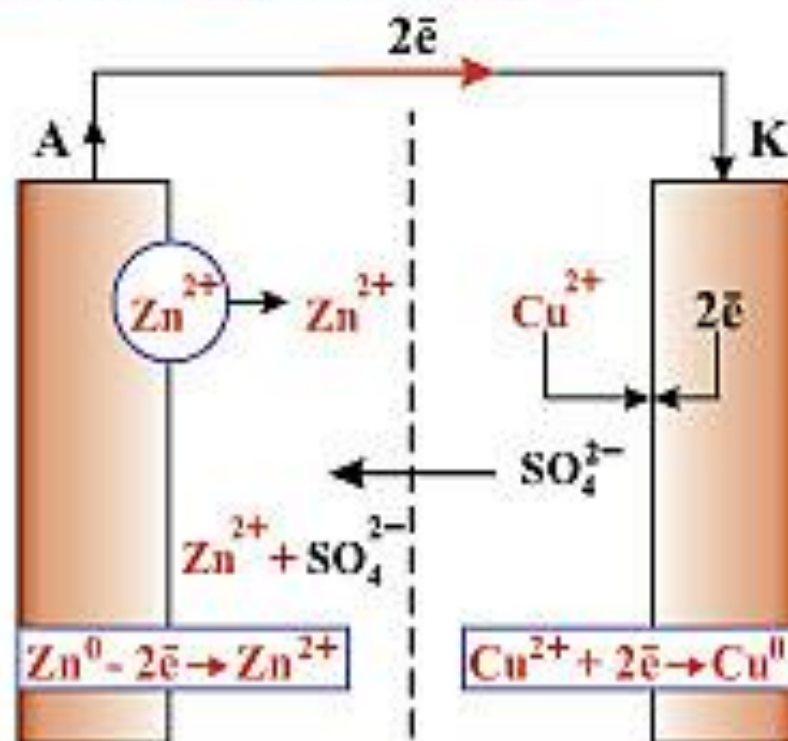
уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}$$

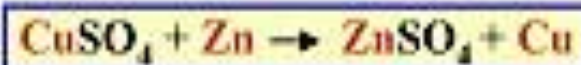
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



а



б



- Ячейка для измерения электродного потенциала (элемент Якоби-Даниэля) — устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток.

- Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (ОВС), соединенных между собой металлическим проводником и солевым мостиком. *Процесс окисления (отдача электронов) осуществляется на аноде (отрицательный полюс), а восстановления (прием электронов) – на катоде (положительный полюс).*
- Анодом является цинковый электрод:



а катодом – медный электрод:



- Электронны от анода по внешней цели протекают к катоду. Соответствующая схема такого гальванического элемента записывается следующим образом:

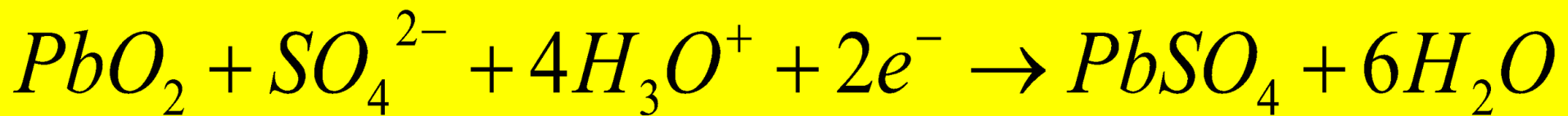


Э.д.с (ΔE) гальванического элемента определяется общей формулой:

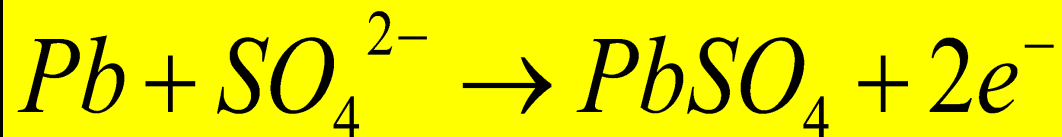
$$\Delta E = E_k - E_a$$

- где E_k и E_a – электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде.

- При заряде протекают обратные реакции, к которым в конце заряда добавляется реакция электролиза воды, сопровождающаяся выделением кислорода на положительном электроде и водорода — на отрицательном.
- Химическая реакция (слева-направо — разряд):
 - катод:



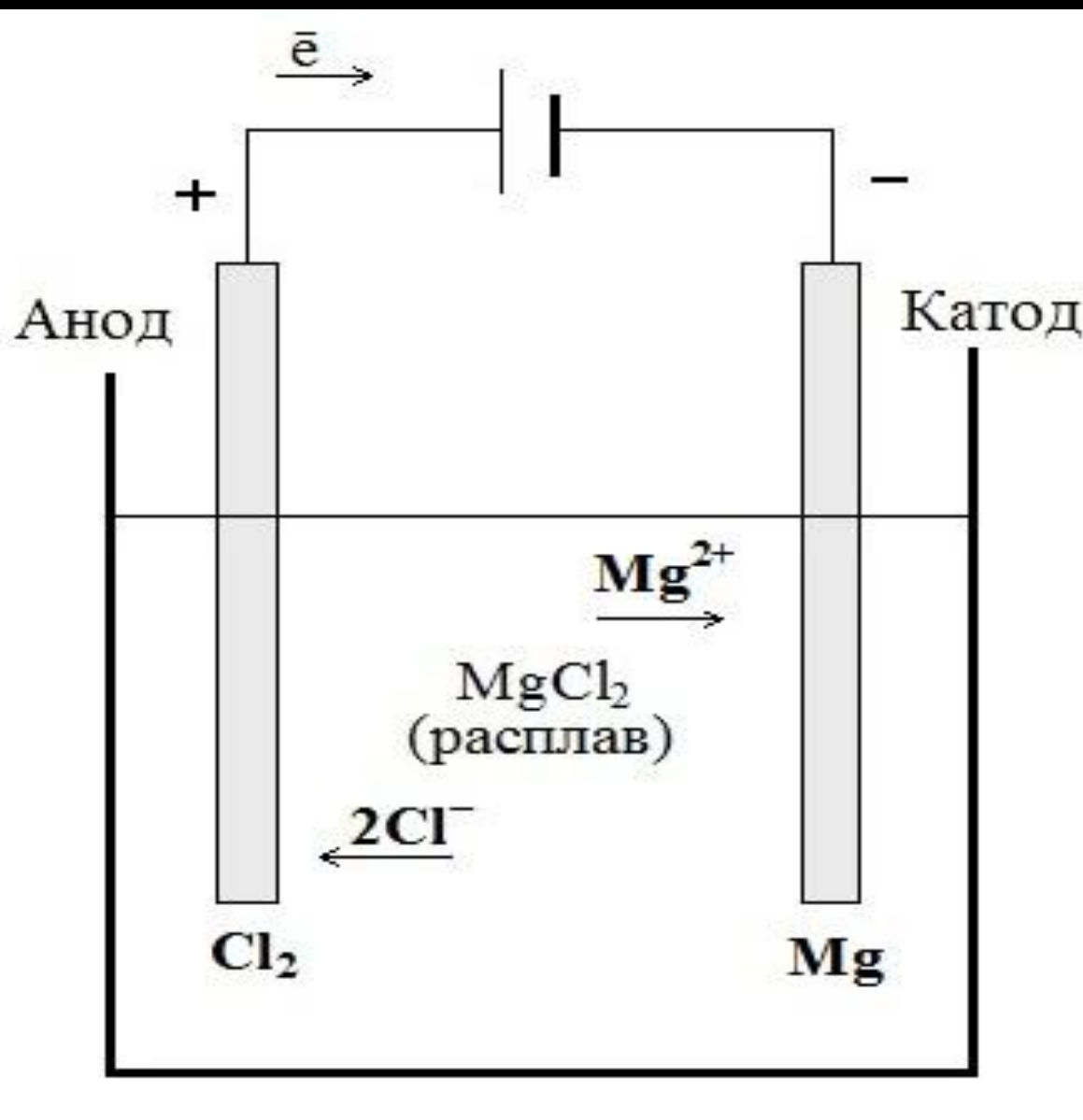
- анод:



ЭЛЕКТРОЛИЗ

- Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.
- На аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. Но при электролизе анодом является положительный электрод, а катодом – отрицательный.

- Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (температура, плотность тока и т.д.).
- Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.
Электролиз расплавов электролитов.
- Электролиз расплава соли с использованием инертных электродов показан на следующей схеме:

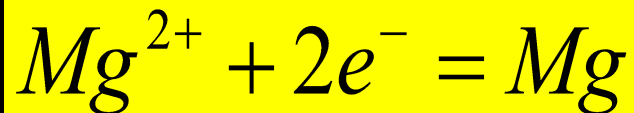


- При высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы:



- Прохождение электрического тока через расплав обусловлено тремя одновременно протекающими процессами:

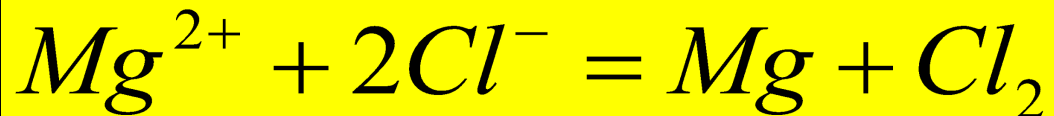
- направленное движение катионов Mg^{2+} к катоду, а анионов Cl^{-} - к аноду;
- восстановление, происходящее на катоде:



- окисление, происходящее на аноде:



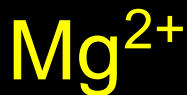
- Суммарное уравнение электролиза после уравнивания числа отдаваемых и присоединенных электронов принимает вид:



- Схематически весь процесс можно представить следующим образом:



Катод (-)

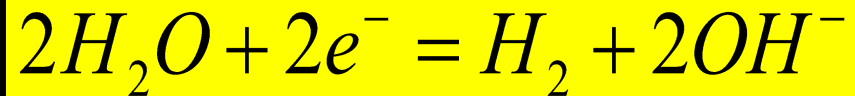


Анод (+)



Электролиз растворов электролитов

- Электролиз растворов электролитов более сложен из-за возможности участия в электродных процессах молекул воды в восстановлении на катоде:



и окисления на аноде:



- В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии.

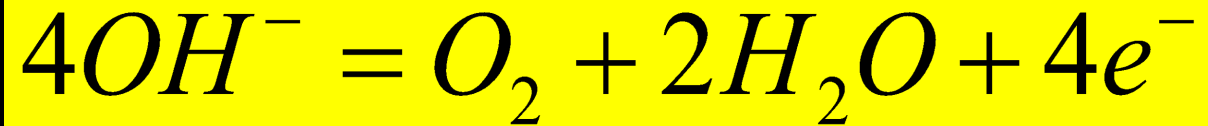
- Для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе водных растворов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

◎ Катод.

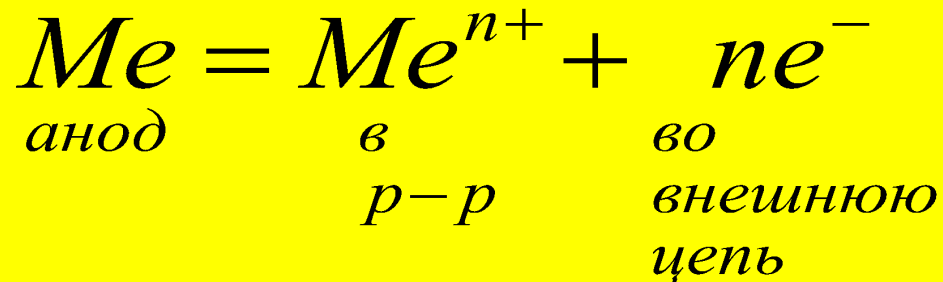
- ◎ 1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода, в порядке уменьшения E° .
- ◎ 2. Катионы металлов с малым стандартным электродным потенциалом (от Li^{+} до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды (в кислой среде – ионы H^{+}).
- ◎ 3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

- Анод.
- Характер окислительных процессов зависит также от материала электродов. Различают нерастворимые (инертные) и растворимые (активные) электроды.
- Инертные электроды изготавливаются обычно из графита, угля, платины; в процессе электролиза они химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.
- При использовании инертных анодов следует учитывать следующее:

- ⊙ В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их E° , не превышающих + 1,5 В (S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^-).
- ⊙ При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородосодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.), на аноде окисляются не эти анионы, а молекулы воды.
- ⊙ В щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- :



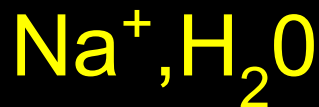
- При использовании растворимых анодов (из Cu, Zn, Ag, Ni и др. металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого сделан анод:



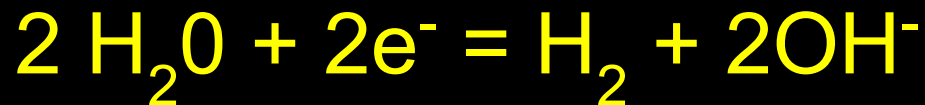
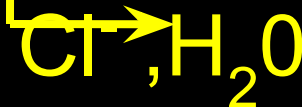
- Рассмотрим конкретные примеры.
- Электролиз водных растворов солей (инертные электроды):



Катод (-)

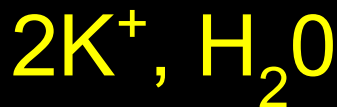


Анод (+)

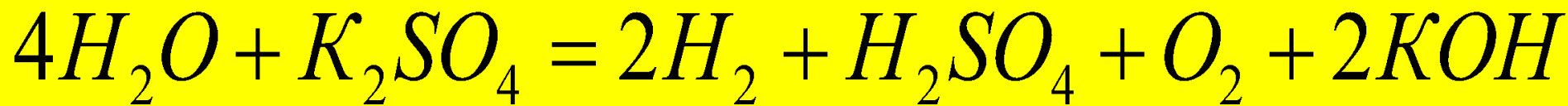
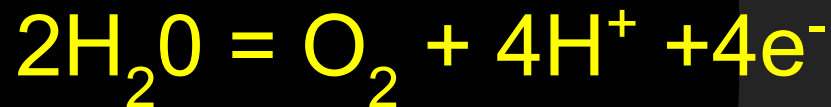
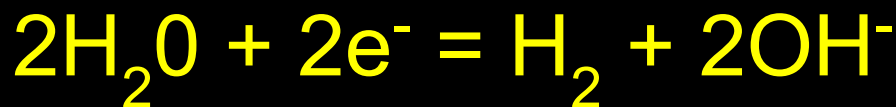




Катод (-)

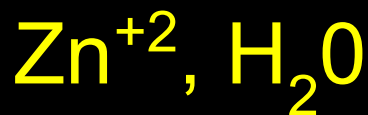


Анод (+)

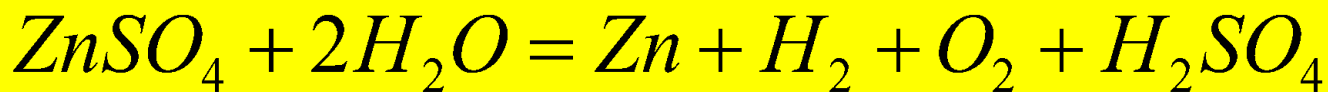
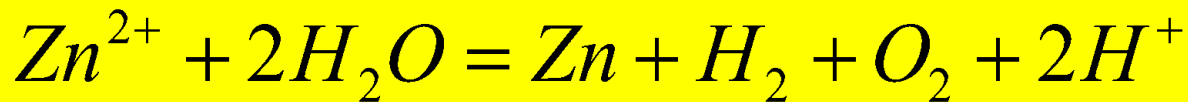
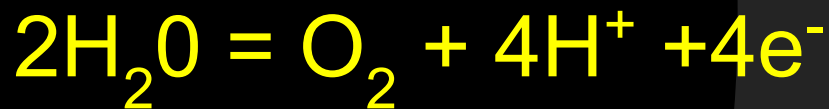
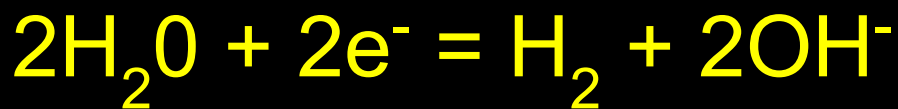




Катод (-)



Анод (+)



Электролиз водного раствора CuCl_2
(активный медный электрод)



Катод (-)

$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$



Анод (+)

$2\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$



- **Количественные характеристики электролитических процессов устанавливаются двумя законами Фарадея:**
 - *Масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.*
 - *При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных элементов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна молярным массам их эквивалентов.*

- Экспериментально установлено, что для выделения на электроде одной молярной массы эквивалента вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное ~ 96500 Кл. Оно получило название *постоянной Фарадея F*.
- Оба закона можно объединить общей формулой:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot J \cdot t}{F} = \frac{M_{\text{э}} \cdot Q}{F} = \kappa Q$$

- где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса его эквивалента, г/моль; Q – количество электричества, прошедшее через элемент ($Q = Jt$, где J – сила тока, А; t – время, с).
- Если $Q = Jt = 1$ Кл, то

$$m = K = \frac{M_{\text{э}}}{F} = \frac{M_{\text{э}}}{96500}$$

- Величина K называется *электрохимическим эквивалентом вещества*. Она представляет собой массу вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на электродах при прохождении через элемент 1 Кл электричества.

- Показателем эффективности электролиза является *выход по току* η , %, определяемый как отношение массы вещества, фактически полученной в данных условиях электролиза $m_{\text{практ}}$, к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея $m_{\text{теор}}$:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{практ}} \cdot 96500}{M_{\text{э}} \cdot J \cdot t} \cdot 100\%$$

Области применения электролиза:

- ⦿ получение металлов;
- ⦿ очистка металлов от примесей (рафинирование);
- ⦿ извлечение ценных компонентов;
- ⦿ нанесение на поверхность металлических изделий слоев других металлов (гальваностегия);
- ⦿ получение точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металла (гальванопластика).