

Тема: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- В окислительно-восстановительных реакциях переход электронов от восстановителей к окислителям происходит непосредственно при контакте частиц. При этом энергия химической реакции превращается в теплоту. Но эти реакции проводить можно и в таких условиях, когда процессы окисления и восстановления пространственно разделены, т.е. восстановитель отдает окислителю электроны через проводник электричества, в результате чего возникает электрический ток.

- *Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:*

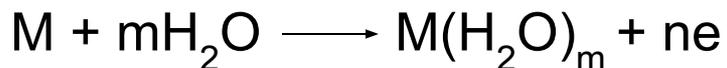
- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

- О направлении окислительно-восстановительных реакций можно судить по изменению энергии Гиббса системы (ΔG). В соответствии с законами химической термодинамики окислительно-восстановительная реакция возможна при $\Delta G < 0$. Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности вещества используют электродные и окислительно-восстановительные потенциалы (E).

Понятие об электродном потенциале

Сущность возникновения электродного потенциала заключается в следующем: при погружении металла в раствор собственных ионов начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной является реакция поверхностных ион - атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода.

В результате взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

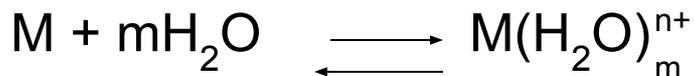


Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл-раствор возникает двойной электрический слой.

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция – восстановление ионов металла до атомов:



При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, устанавливается равновесие:



Или упрощенно:

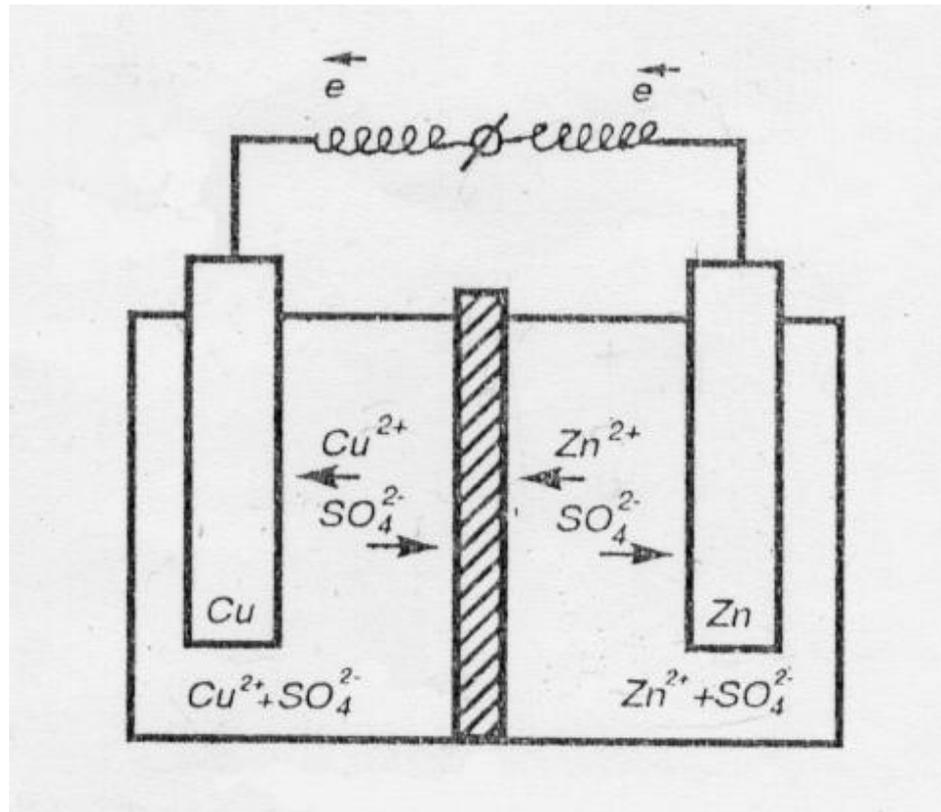


Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом.

Гальванические элементы

- Примером гальванического элемента может служить гальванический элемент Даниэля - Якоби

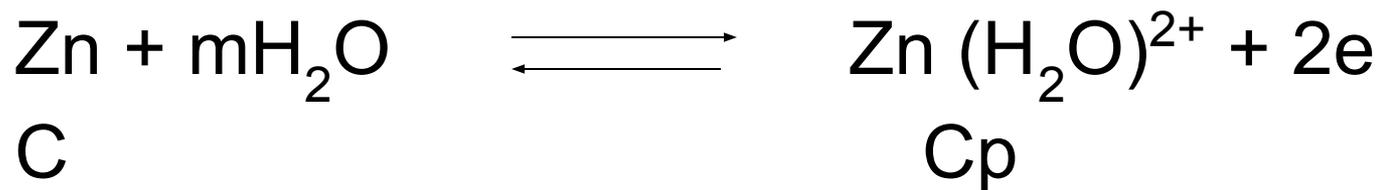
Cu (+)
катод



Zn (-)
анод

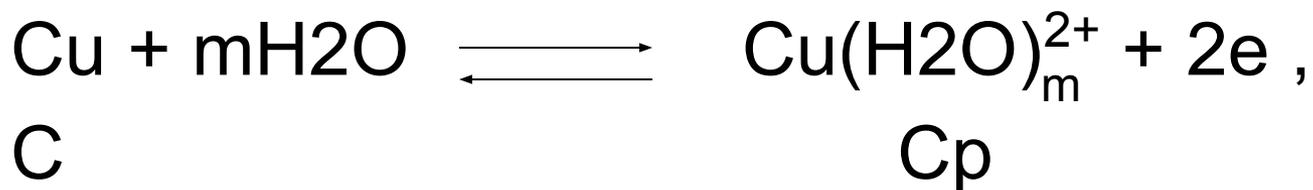
Рис.1 Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби.

- Гальванический элемент состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. m

На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



поэтому возникает электродный потенциал меди. Цинк – активный металл, медь – малоактивный металл. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником электроны будут переходить от цинка к меди.

- В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка, т.е. $C_p > C$. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди, т.е. $C_p < C$.
- Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов.

При работе элемента Даниэля - Якоби протекают следующие процессы:



Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;

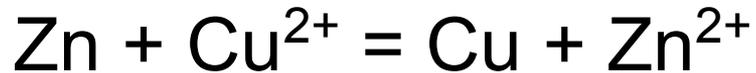


Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами;

3. движение электронов во внешней цепи;

4. движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

Суммируя электродные реакции, получаем:



При схематической записи, заменяющий рисунок гальванического элемента, границу раздела между электродом и раствором или расплавом электролита обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между растворами или расплавами электролитов – двумя чертами. Схема элемента Даниэля – Якоби записывается в виде:



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента.

Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

За нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод состоит из платинированной платины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 100 кПа ($p = 1$), и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице (рис.2). Водородный электрод относится к газовым электродам.

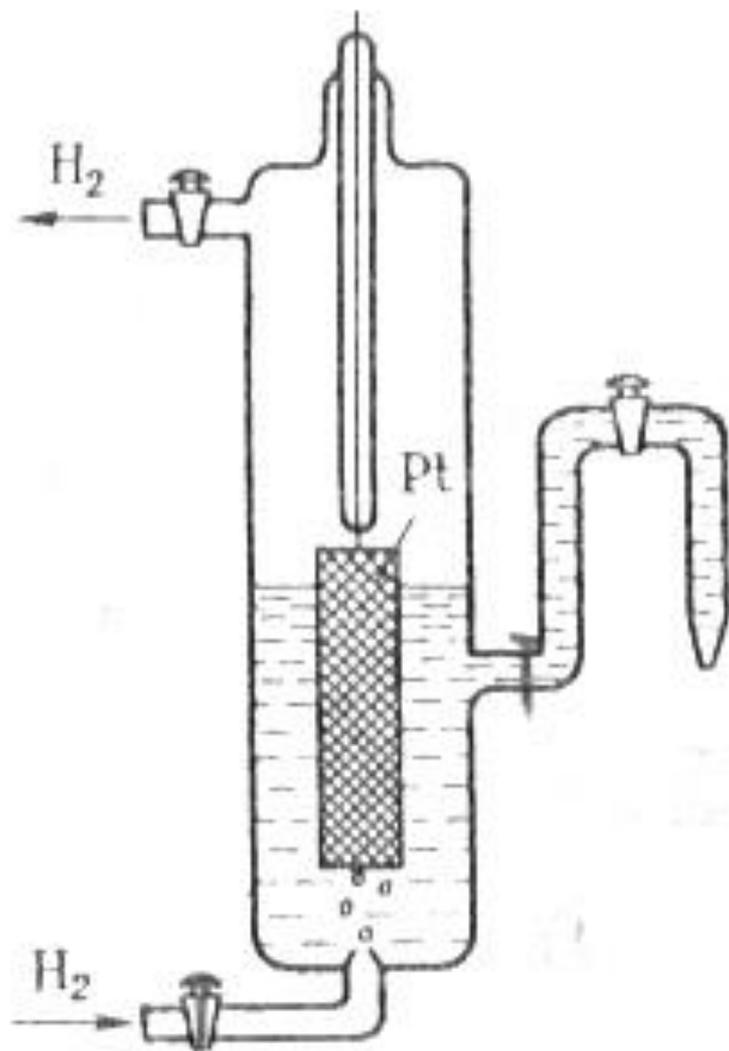


Рис. 2 Схема водородного электрода.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде:



Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно считают за нуль потенциал стандартного водородного электрода, т.е. потенциал при $p_{H_2} = 1$ (100 кПа) и $\alpha_{H^+} = 1$ моль/л. $E^0_{2H^+ / H_2} = 0$ В.

Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым – стандартный водородный электрод.

Электродный потенциал по водородной шкале $E_{э}$ – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод, например: $H_2, Pt \quad 2H^+ \quad Zn^{2+} \quad Zn$; $H_2, Pt \quad 2H^+ \quad Cu^{2+} \quad Cu$

Соответственно для водородно-цинкового элемента ЭДС равна $E_{э} = E^0_{Zn^{2+} / Zn} - E^0_{H^+ / H_2} = E_{Zn^{2+} / Zn}$

Для медно-водородного элемента ЭДС рассчитывают по уравнению: $E_{э} = E^0_{Cu^{2+} / Cu} - E^0_{H^+ / H_2} = E_{Cu^{2+} / Cu}$

Понятие о стандартном электродном потенциале. Уравнение Нернста

- Стандартный электродный потенциал металлического электрода – это потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с их активностью, равной 1, измеренный по отношению к водородному электроду, потенциал которого равен нулю, в стандартных условиях.

Например, $E^0 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = - 0,76 \text{ В};$

$E^0 \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,52 \text{ В}.$

- Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладает его ионы. Например: литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям, а к наиболее сильным окислителям принадлежат ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути. На основании величин стандартных электродных потенциалов металлов построен ряд напряжения металлов.

Электродный потенциал зависит от природы металла, температуры и концентрации ионов в растворе (уравнение Нернста):

$$E_{M^{n+} / M^0} = E^0_{M^{n+} / M} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}(\text{H}_2\text{O})_m],$$

где $E^0_{M^{n+} / M^0}$ - стандартный электродный потенциал металла, измеренный по отношению к водородному электроду ($E^0/2H^+ = 0 \text{ В}$), в стандартных условиях (1М раствор, 1 атм., 25°C), В;

R - газовая постоянная (8,314 Дж/мольК);

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль экв;

n - зарядность металла;

T - температура;

$M^{n+}(\text{H}_2\text{O})_m$ - концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Подставляя значения R, F, T = 298 К и множителя перехода от натуральных логарифмов (2,303) к десятичным, получаем удобную для применения формулу:

$$E_{M^{n+} / M^0} = E^0_{M^{n+} / M^0} + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}(\text{H}_2\text{O})_m].$$

Понятие о стандартном окислительно-восстановительном потенциале.

Направление окислительно-восстановительных процессов

- При использовании инертных электродов в гальванических элементах (угольно-графитовых, платиновых) материал электрода играет только роль переносчиков электронов. Для количественной характеристики окислительно-восстановительных систем в таком случае используют значения стандартных окислительно-восстановительных (редокс) потенциалов

$$E_{\text{ок/восст}} = E^0_{\text{ок/восст}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}},$$
$$E_{\text{ок/восст}} = E^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}},$$

где $C_{\text{окисл}}$ - концентрация окисленной формы, моль/л;

$C_{\text{восст}}$ - концентрация восстановленной формы, моль/л

В общем виде равновесие на электродах для простых систем записывается уравнением:

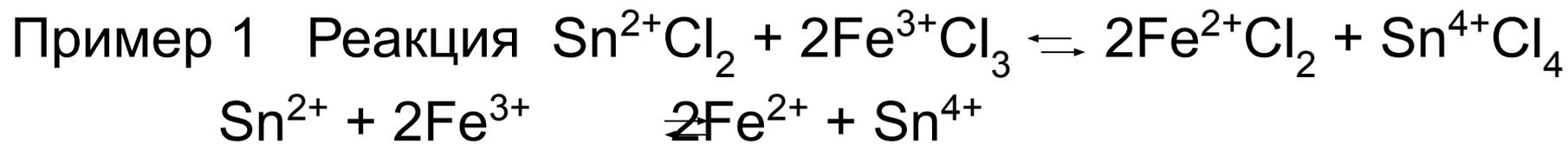


Разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя дает величину электродвижущей силы гальванического элемента (E)

$$E = E^0_{\text{ОКИСЛ}} - E^0_{\text{ВОССТ}}$$

Из соотношения $-\Delta G = nFE$ следует, что возможны только те окислительно-восстановительные процессы, которые обеспечивают положительное значение ЭДС (E).

По величинам окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении окислительно-восстановительных процессов.



протекающая в гальваническом элементе с инертными электродами, будет идти в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что система $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ будет восстановителем, а система $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ - окислителем:

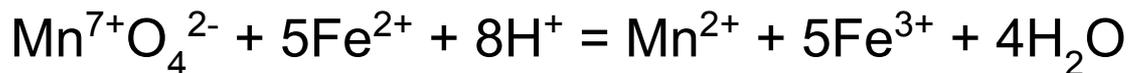
$$E = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{восст.}} = E^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} - E^0 \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}$$

Схематическая запись данного гальванического элемента будет иметь вид: $(-) \text{Sn}^{2+} | \text{Sn}^{4+} \quad \text{Fe}^{3+} \quad \text{Fe}^{2+} \quad (+)$

Пример 2 Уравнение



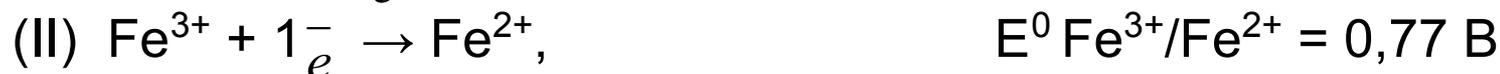
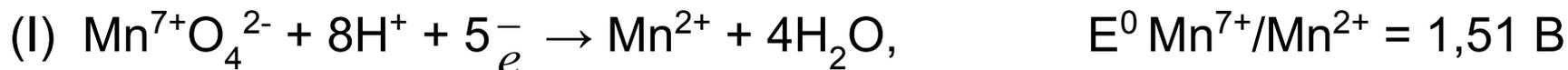
в краткой ионной форме будет иметь следующий вид:



Из двух полуреакций окислительные свойства будет проявлять та из них, потенциал которой более положителен.

окисленная форма

восстановленная форма



Следовательно, при контакте система I выступит в качестве окислителя, а система II в качестве восстановителя. Иными словами, первая реакция протекает слева направо, т.е. ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , а вторая реакция протекает справа налево, т.е. ионы Fe^{+2} окисляются до ионов Fe^{3+} .

ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Электролиз - процесс раздельного окисления и восстановления на электродах, осуществляемый при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Ячейка для электролиза, называемая электролизером, состоит из двух электродов и электролита между ними. Продукты, выделяющиеся на электродах, могут вступать между собой в химическое взаимодействие, поэтому анодное и катодное пространство разделяют диафрагмой. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока. Электролиз подчиняется законам Фарадея.

При электролизе могут быть использованы активные (растворимые) и инертные (нерастворимые) аноды.

Активный анод окисляется и посылает в раствор собственные ионы, которые восстанавливаются на катоде.

Например, при электролизе раствора CuSO_4 с медным (растворимым) анодом происходят следующие реакции: $\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Катод (-)



Сu анод (+)



Активные аноды изготавливаются из меди, серебра, цинка, никеля и других металлов.

В качестве инертных анодов обычно используют графит и платину.

Инертный анод является лишь передатчиком электронов, а сам химически не изменяется.

Например, при электролизе расплава хлорида натрия с применением графитовых электродов происходят следующие химические реакции:



катод (-)



анод (+)



Методом электролиза расплавленных солей в заводских условиях получают щелочные и щелочноземельные металлы (Mg, Na, Li, K, Ca, Be), алюминий, а также газообразные хлор и фтор.

При наличии в растворе нескольких типов катионов и анионов на катоде в первую очередь должны восстанавливаться те катионы, которым отвечает наиболее положительное значение электродного потенциала (E°).

На аноде, соответственно, должны окисляться анионы с наиболее отрицательным значением электродного потенциала (E°).

При электролизе водных растворов электролитов электродные процессы осложняются за счет конкуренции ионов (в электролизе могут участвовать ионы воды).



Восстановительный процесс на катоде в водных растворах имеет следующие особенности:

- 1) Катионы металлов со стандартным электродным потенциалом, большим, чем у водорода, почти полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла.
- 2) Катионы металлов с малой величиной электродного потенциала от Li^+ , Na^+ , K^+ , до Al^{3+} , включительно, при электролизе на катоде не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды:



- 3) Катионы металлов со стандартным электродным потенциалом большим, чем у алюминия (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} до H) на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды, вследствие явления перенапряжения на катоде, т.е. реальные процессы осложняются за счет перенапряжения при электролизе (ΔE).

В идеальных условиях осуществления электролиза необходимо приложить противоположную по знаку ЭДС гальванического элемента.

Однако реальные электрохимические процессы осложняются явлениями кинетического характера (диффузия ионов, адсорбция их и т.д.).

Для преодоления этих кинетических затруднений необходимо приложить добавочную ЭДС, которая и называется перенапряжением.

$$\Delta E = E_{\text{разл}} - E^{\circ},$$

где E° - равновесная ЭДС соответствующего гальванического элемента;

$E_{\text{разл}}$ - общее прилагаемое к электролитической ячейке напряжение, при котором начинается процесс электролиза.

При выделении на электродах газообразных продуктов H_2 , O_2 величина ΔE велика, а при выделении металлов (кроме железа и никеля) величина ΔE мала, и в первом приближении ею можно пренебречь.

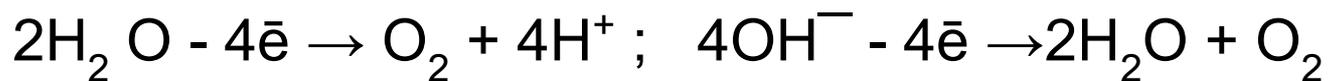
Водородное перенапряжение позволяет электрохимически выделить на катоде более активные металлы (находящиеся в ряду напряжений между алюминием и водородом, имеющие более отрицательный по сравнению с водородом потенциал). Например, при электролизе кислых растворов солей цинка на цинковом катоде должен был бы выделяться водород, так как

$E^\circ_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0.00 \text{ В}$, а $E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}} = -0.76 \text{ В}$. Но величина водородного перенапряжения на цинке - порядка 0.7 В, что близко к стандартному электродному потенциалу цинка, для которого перенапряжение практически равно 0. Это приводит к совместному выделению на катоде водорода и цинка.

То есть катодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом происходит смещение потенциала катода далее в отрицательную сторону).

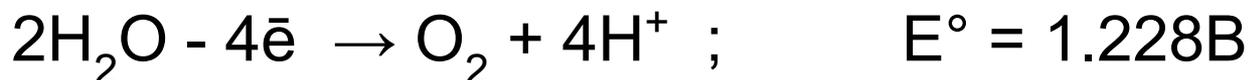
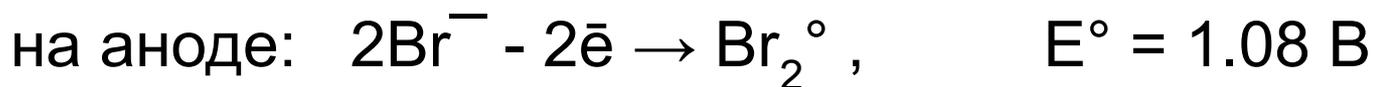
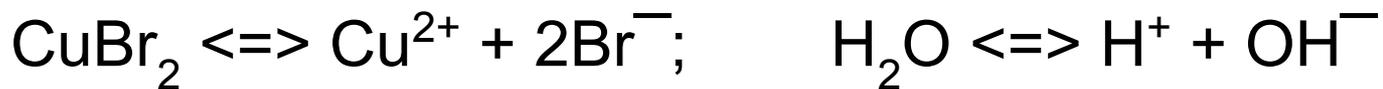
Анодное перенапряжение - это дополнительное напряжение, прикладываемое к аноду (при этом потенциал анода смещается далее в положительную сторону).

На нерастворимом аноде в процессе электролиза водных растворов происходит окисление анионов или молекул воды по уравнению:



При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей, кроме HF и фторидов (ввиду положительного значения электродного потенциала фтор не может быть выделен на аноде и его получают электролизом расплавленных фторидов), на аноде будут окисляться анионы (I^- , S^{2-} , Br^- , Cl^-).

Например, при электролизе CuBr_2 на электродах произойдут следующие процессы:



Так как потенциал перехода Cu/Cu^{2+} значительно больше, на катоде будет происходить восстановление ионов меди. Потенциал перехода $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ меньше, следовательно, на аноде будут окисляться, преимущественно, ионы брома до свободного брома.

При электролизе кислородосодержащих кислот и их солей (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) на аноде окисляются молекулы воды с выделением кислорода, т.к. потенциал окисления воды будет значительно меньше, чем для таких анионов. Например:



Анионы, содержащие металл в промежуточной степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^-), сами окисляются на аноде, например:



Процесс электролиза широко применяется в различных областях современной техники.

Электролизом солей с нерастворимыми анодами получают (гидрометаллургия) металлы: Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mn и другие. Метод электролиза с растворимым анодом используется для рафинирования (очистки) металлов: Cu, Au, Ag, Ni, Co, Pb и Sn.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия).

Электролиз в химической промышленности используется для получения многих ценных продуктов: H_2 и O_2 , Cl_2 и NaOH, F_2 и HF, H_2O_2 , $KMnO_4$, органических веществ и т.д. Электролизом получают "тяжелую воду".

Большое значение имеют электрохимические способы синтеза различных органических соединений.

С учетом современной терминологии **законы Фарадея** можно записать в следующем виде:

1) масса образующегося при электролизе вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества:

$$m = M_{\text{э}} \cdot I \tau / F ,$$

где m - масса вещества окисленного или восстановленного на электроде;

$M_{\text{э}}$ - молярная масса эквивалентов;

I - сила тока, А;

τ - продолжительность электролиза, с;

F - число Фарадея; $F = 96500$ Кл /моль·эquiv;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.