

Лекция 10 Электрохимические процессы

План лекции:

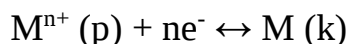
1. Электрохимический ряд напряжений металлов.
2. Стандартные электродные потенциалы. Уравнение Нернста. ЭДС гальванического элемента.
3. Электродный потенциал и возможность протекания реакции. Расчет энергии Гиббса по ЭДС гальванических элементов. Практическое использование гальванических элементов.
4. Электролиз. Закон Фарадея. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Практическое значение электролиза.
5. Коррозия металлов. Методы защиты от нее.

1 Электрохимический ряд напряжений металлов

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов, или ряд стандартных электродных потенциалов. Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов: чем левее находится металл, тем химически он активнее, легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов; каждый металл этого ряда, вытесняет все следующие за ним металлы из растворов из солей; все металлы, стоящие левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот; чем дальше расположены друг от друга два данных металла, тем большую ЭДС будет иметь построенный из них гальванический элемент.

2 Стандартные электродные потенциалы. Уравнение Нернста. ЭДС гальванического элемента

Сущность возникновения электродного потенциала заключается в следующем. Если пластинку металла М погрузить в раствор, содержащий его ионы



то между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Эта разность зависит от природы металла и концентрации ионов в растворе, а также от температуры.

Для реакции, протекающей в стандартных условиях, связь энергии Гиббса с электродным потенциалом выражается уравнением $\Delta G^0 = nFE^0$.

Величину E^0 называют *стандартным электродным (ОВ) потенциалом*. Значения стандартного электродного потенциала растворенных веществ относят к 1М растворам, а для газообразных веществ – к 101 325 Па. В качестве стандартной температуры принимают 25°C.

Значения электродных потенциалов берутся относительно системы

$H^{+} (p) + e^{-} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 (г)$, у которой принято считать $E^0 = 0$. Эта система называется *водородным электродом*.

Металлы располагают в ряд напряжения металлов относительно водородного электрода. Например, E^0 цинка равен -0,76 В, а меди +0,34В. Цинк - более сильный восстановитель, чем медь, и будет вытеснять медь из растворов, содержащих ионы меди $Zn (к) + Cu^{2+}(р) = Cu (к) + Zn^{2+} (р)$.

Электродные потенциалы зависят соотношений концентраций окисленной и восстановленной форм веществ, температуры, природы растворителя, рН среды и др.

Зависимость электродного потенциала от концентраций веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры, выражается **уравнением Нернста**

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ или}$$

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg [Me^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}],$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, $F=96500$ Кл/моль; z – число электронов, участвующих в электродном процессе; [Ox] и [Red] – произведения концентраций веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах; $[Me^{n+}]$ – концентрация ионов металла в растворе; n – заряд иона металла.

Например, для электродного процесса $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ имеем: $z=1$, $[Ox]=[Fe^{3+}]$, $[Red]=[Fe^{2+}]$.

Гальванический элемент

Различие в величинах электродных потенциалов у разных металлических электродов позволяет создать гальванический элемент - систему, в которой энергия химических реакций превращается в электрическую энергию.

Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

Возникновение электрического тока в гальваническом элементе обусловлено разностью электродных потенциалов взятых металлов и сопровождается глубокими химическими превращениями, протекающими на электродах. Рассмотрим медно-цинковый гальванический элемент.

На цинковом электроде, опущенном в раствор $ZnSO_4$, происходит окисление атомов в ионы (растворение цинка)

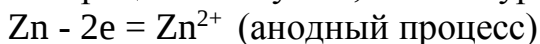


Электроны поступают во внешнюю цепь. Цинк – источник электронов. На электроде из меди, погруженном в раствор $CuSO_4$, происходит восстановление ионов металла в атомы (осаждаются на электроде)

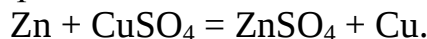


Одновременно часть ионов SO_4^{2-} переходит через пористую перегородку в сосуд с раствором ZnSO_4 .

Суммарное уравнение процесса получим, сложив уравнения (1) и (2)



или в молекулярной форме



Это – обычная реакция окисления – восстановления. Электрическая энергия такого гальванического элемента получается за счет химической энергии реакции.

Цинковый электрод – источник электронов, поступающих во внешнюю цепь, – принято считать отрицательным, а медный электрод – положительным. Названия электродам дается в соответствии с процессами, которые на них протекают: электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом, а электрод, на котором протекает процесс восстановления – катодом.

В рассматриваемом элементе цинк – анод (А), медь – катод (К).

Гальванический элемент можно записать в виде краткой электрохимической схемы, например



где одна черта означает границу между электродом и раствором, две черты – границу между растворами, в скобках знаки ионов, причем анод записывается слева, катод – справа.

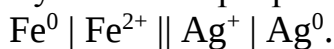
Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов его электродов, она называется электродвижущей силой гальванического элемента – ЭДС.

ЭДС всякого работающего элемента – величина положительная. ЭДС любого биметаллического элемента можно вычислить по разности электродных потенциалов. Для этого надо из величины более положительного потенциала вычесть величину менее положительного. Так, ЭДС медно-цинкового элемента равна разности между потенциалами меди (катада) и цинка (анода), то есть

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = +0,34\text{В} - (-0,76\text{В}) = 1,10\text{В}.$$

Пример: разобрать работу железо-серебряного гальванического элемента, если известно, что $E_{\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ и $E_{\text{Ag}}^0 = 0,80\text{В}$.

Решение: ионы железа имеют в растворе заряд Fe^{2+} а ионы серебра Ag^+ . Поэтому железо-серебряный электрод имеет схему



Сравнивая электродные потенциалы, имеем

$$E_{\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В} < E_{\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В},$$

то есть железо - анод, серебро - катод.

Тогда

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = +0,80\text{В} - (-0,44\text{В}) = 1,24 \text{ В}.$$

Анодный процесс: $\text{Fe}^0 - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$

Катодный процесс: $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}^0$

В процессе работы данного гальванического элемента происходит разрушение анода, то есть в данном случае разрушается железный электрод.

3 Электродный потенциал и возможность протекания реакции. Расчет энергии Гиббса по ЭДС гальванических элементов. Практическое использование гальванических элементов

О направлении ОВР можно судить по изменению энергии Гиббса системы. Для количественной характеристики ОВ активности веществ используются *электродные или ОВ потенциалы E*.

Связь между ΔG и E выражается уравнением – $\Delta G = nFE$, где F – число Фарадея, n – число молей, передаваемых в процессе электронов.

Т.е., зная ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать энергию Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент. Общие термодинамические условия обратимости применительно к работе гальванических элементов могут быть сформулированы следующим образом. Гальванический элемент работает обратимо при соблюдении двух условий: если его ЭДС лишь на бесконечно малую величину превышает приложенную к нему извне и противоположно направленную ЭДС и если реакция в элементе может быть полностью обращена в противоположном направлении при приложении к нему извне противоположно направленной ЭДС, которая лишь на бесконечно малую величину превышает ЭДС данного элемента. Гальванические элементы используют в виде аккумуляторов и топливных элементов. Аккумуляторами называются гальванические элементы многоразового и обратимого действия. Они способны превращать накопленную химическую энергию в электрическую (при их разряде), а электрическую – в химическую, создавая запас ее в процессе их разряда. Другими словами, после получения от аккумуляторов электрической энергии (разряда) их способность снова отдавать электрическую энергию может быть восстановлена пропусканием через них электрического тока от внешнего источника (зарядка). В настоящее время ведутся широкие исследования по использованию окислительно-восстановительных реакций горения топлива. В этом случае электрохимические элементы принято называть топливными элементами. В качестве окисляющих веществ можно применять обычное топливо – уголь, кокс, природные и искусственные горючие газы, в качестве окислителя – кислород или воздух. Наиболее энергетически выгоден водород.

4 Электролиз. Закон Фарадея. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Практическое значение электролиза

4.1 Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

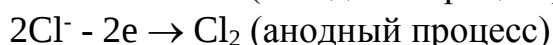
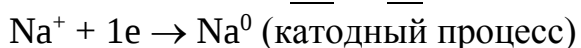
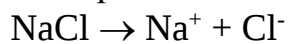
Химические реакции на электродах осуществляются за счет электрической энергии. При электролизе катод – восстановитель, так как он отдает электроны катионам, а анод – окислитель, так как он принимает электроны у атомов. Восстановительное и окислительное действия электрического тока сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.) Прежде всего надо различать электролиз в расплавах и растворах. В последнем случае в процессах будут участвовать молекулы воды.

Наиболее простым является **электролиз расплавов электролитов**, так как эта система содержит только ионы, образующиеся из молекул электролита.

Например: рассмотрим электролиз расплава NaCl.

При расплавлении NaCl происходит распад молекул на ионы, которые движутся к соответствующим электродам: на катод на анод

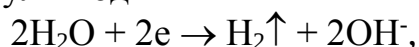


То есть на катоде выделяется чистый натрий, а на аноде – газообразный чистый хлор.

Электролиз растворов электролитов – более сложный процесс, так как помимо самого электролита в данной системе содержатся молекулы воды. Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности инертных электродов, которые сами не участвуют в процессе электролиза (графит, уголь, платина).

Характер катодных процессов определяется величиной электродного потенциала того металла, ионы которого движутся к катоду.

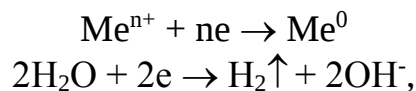
1. Если $E_{\text{Me}} < -1,6\text{В}$ (а к таким металлам относятся Na, K, Ca, Mg, Al, Li, Rb и др.), то ион этого металла не может восстановиться на катоде, а вместо него восстанавливаются молекулы воды



а на катоде выделяется газообразный водород.

2. Если $-1,6\text{В} < E_{\text{Me}} < 0\text{ В}$ (к таким металлам относятся Zn, Fe, Sn, Cr, Ni, Pb и др.), то на катоде одновременно восстанавливаются ионы металла и

молекулы воды



то есть на катоде выделяется чистый металл и газообразный водород.

3. Если $E_{\text{Me}} > 0 \text{ В}$ (к таким металлам относятся Cu, Ag, Hg, Au и др), то на катоде выделяется чистый металл



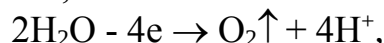
Характер анодных процессов определяется строением анионов (к ним относятся ионы кислотных остатков и ион OH^-), а также материалов, из которого изготовлен анод. Рассмотрим возможные варианты.

1. Анионы простого строения (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) непосредственно окисляются на поверхности анода да чистого вещества.

Например

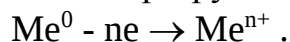


2. Анионы сложного строения (кислородсодержащие ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.) на аноде не изменяются, а вместо них окисляются молекулы воды



и при этом выделяется газообразный кислород.

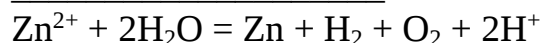
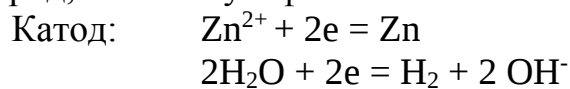
3. Если анод выполнен не из инертного (уголь, графит, платина) материала, то в процессе электролиза происходит окисление металла анода и переход ионов металла в раствор (то есть анод разрушается)



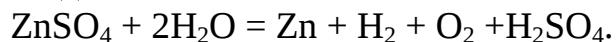
Таким образом, при электролизе растворов на катоде можно получить чистые металлы и (или) газообразный водород, на аноде - чистые неметаллы (галогены и серу) и газообразный кислород.

Пример: как протекает электролиз раствора сульфата цинка с инертными электродами?

Решение: $E_{\text{Zn}} = -0,76\text{В}$, поэтому на катоде одновременно восстанавливаются катионы металла и молекулы воды. На аноде выделяется кислород, так как сульфат-ион не изменяется на электроде.



или в молекулярном виде



4.2 Законы электролиза

Законы электролиза (иначе их называют законами Фарадея) позволяют количественно оценивать электрохимические превращения, протекающие в системе при электролизе расплавов или растворов.

1-ый закон электролиза: масса превратившегося на электроде

вещества прямо пропорциональна величине электрохимического эквивалента вещества и количеству пропущенного через систему электричества.

Электрохимический эквивалент определяется по формуле

$$k = m_{\text{экв}}/F = A/(nF),$$

где: k - электрохимический эквивалент, г/(моль*кулон); $m_{\text{экв}}$ - эквивалентная масса вещества, г/моль; F - постоянная Фарадея, $F = 96500$ кулон; A - атомная (мольная) масса вещества, превращающаяся на электроде; n - заряд иона вещества или степень окисления.

Количество электричества Q (в кулонах), прошедшего через систему, определяется по известной в курсе физике формуле

$$Q = I \cdot t,$$

где: I - сила тока электролиза, А; t - время электролиза, с.

Таким образом, полное математическое выражение для 1-го закона электролиза имеет вид

$$m = k \cdot Q = m_{\text{экв}} \cdot I \cdot t / F$$

или

$$m = A \cdot I \cdot t / (n \cdot F),$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г.

Нетрудно определить, что если

$$Q = F,$$

то

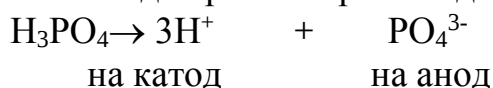
$$m = A / n = m_{\text{экв}},$$

то есть **физический смысл постоянной Фарадея** следующий: F - это количество электричества, которое необходимо пропустить через систему при электролизе, чтобы на электроде выделилась масса вещества, равная его эквивалентной массе ($F = 96500$ кулон).

Например: определить массу вещества, которая выделится на аноде при электролизе раствора H_3PO_4 током 10А в течение 965 с.

Решение:

1. Рассмотрим схему электролиза раствора H_3PO_4 и определим вещество, которое будет выделяться на аноде при электролизе данного раствора



Так как ион PO_4^{3-} является сложным анионом, то согласно характеру анодных процессов, на аноде будет выделяться газообразный кислород (атомная масса кислорода по таблице Д.И.Менделеева равна 16, степень окисления равна -2).

2. Определим массу выделившегося вещества, согласно 1-му закону электролиза

$$m = A \cdot I \cdot t / (n \cdot F) = 16 \cdot 10 \cdot 965 / (2 \cdot 96500) = 0,8 \text{ г.}$$

Ответ: на аноде выделится 0,8 г O_2 .

2-ой закон электролиза: при последовательно включенных в электрическую цепь электродах, массы выделившихся при электролизе веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы, то есть

$$m(1)/m(2) = m_{\text{экв}}(1)/m_{\text{экв}}(2),$$

где: $m(1)$ и $m(2)$ - массы выделившихся на электродах веществ, $m_{\text{экв}}(1)$ и $m_{\text{экв}}(2)$ - эквивалентные массы этих веществ.

Из данного закона можно выделить очень важное **следствие**: массы веществ, выделившихся на катоде и аноде, при электролизе относятся друг к другу, как их эквивалентные массы, то есть

$$m(k)/m(a) = m_{\text{экв}}(k)/m_{\text{экв}}(a),$$

где: $m(k)$ и $m(a)$ - массы выделившихся на катоде и аноде веществ, $m_{\text{экв}}(k)$ и $m_{\text{экв}}(a)$ - эквивалентные массы этих веществ.

Применяя 2-ой закон электролиза, можно определить массу выделившегося на электроде вещества, если известна масса вещества, выделившаяся на другом электроде.

Например: определить массу выделившегося на катоде вещества при электролизе раствора K_2CO_3 , если на аноде при этом выделилось 4 г вещества.

Решение:

1. Определим вещества, выделяющиеся на электродах при электролизе раствора K_2CO_3



По характеру катодных и анодных процессов определяем, что на катоде выделяется газообразный водород H_2 , а на аноде - газообразный кислород O_2 .

2. Используем 2-ой закон электролиза для определения массы вещества, выделившегося на катоде:

$$m(k)/m(a) = m_{\text{экв}}(k)/m_{\text{экв}}(a),$$

следовательно

$$m(H_2) = m_{\text{экв}}(H_2) * m(O_2) / m_{\text{экв}}(O_2).$$

Так как

$$m_{\text{экв}}(H_2) = A(H_2)/n(H_2) = 1/1 = 1 \text{ г/моль}$$

и

$$m_{\text{экв}}(O_2) = A(O_2)/n(O_2) = 16/2 = 8 \text{ г/моль},$$

то имеем

$$m(H_2) = m_{\text{экв}}(H_2) * m(O_2) / m_{\text{экв}}(O_2) = 1 * 4 / 8 = 0,5 \text{ г}.$$

Ответ: на катоде выделилось 0,5г H_2 .

СРС: Определить массы веществ, выделившихся на катоде и аноде при электролизе водного раствора Na_2SO_4 током 100А в течение 9650 с. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

Определить массы веществ, выделившихся на катоде и аноде при электролизе водного раствора $AgNO_3$ током 100А в течение 9650 с. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

4.3 Применение электролиза

Процессы электролиза получили широкое и разнообразное применение в промышленности.

Путем электролиза водного раствора поваренной соли получают каустическую соду и хлор.

Получение водорода, потребляемого в больших количествах при синтезе аммиака, осуществляется во многих случаях электролитическим разложением воды. Для уменьшения расхода электроэнергии электролизу подвергают не чистую воду, а раствор такого электролита, ионы которого, отличные от H^+ и OH^- , разряжаются много труднее, чем ионы H^+ и OH^- . В результате электролит (KOH , H_2SO_4) практически полностью сохраняется, а вода разлагается на водород и кислород.

Электролитическое окисление в случае, если на аноде образуется атомарный кислород или хлор, часто применяется для окисления или хлорирования находящихся в растворе неорганических веществ, которые являются в этом случае анодными деполяризаторами.

Электролитическое же восстановление в том случае, когда на катоде образуется атомарный водород, часто применяется для гидрирования находящихся в растворе как неорганических, так и органических веществ, являющихся в таких процессах катодными деполяризаторами.

Металлы, восстанавливающиеся сравнительно легко, выделяются обычно не путем электролиза, а с помощью наиболее дешевого в наше время восстановителя - угля, применяемого в виде кокса. Для металлов, наиболее трудно восстанавливаемых, уголь уже непригоден, и в этом случае прибегают к катодному восстановлению, то есть выделению путем электролиза. Такие металлы могут окисляться водой, поэтому их соединения подвергаются электролизу не в водных растворах, а в расплавленном состоянии.

Другое направление применения электролиза в металлургии – рафинирование металлов (получение их в чистом виде). В наибольшем масштабе этот процесс применяется для рафинирования меди. Электролитом служит сульфат меди и серная кислота. Листы неочищенной меди служат анодом. Процесс сводится к растворению анода и выделению меди на катоде; электролит регенерируется и сохраняется в растворе.

Электролитические покрытия металлами получили очень широкое распространение (электролитическое никелирование, хромирование и др.) Все эти процессы осуществляются методами, в общем аналогичны применяемому при рафинировании меди. Покрываемое изделие служит катодом, покрывающий металл – анодом.