

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЯ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАОЧНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

И.А. Сраго, Г.С. Зенин

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Конспект лекций

Утверждено редакционно-издательским советом института в качестве текста
лекций

Санкт-Петербург
2005

УДК 628.33

И.А. Сраго, Г.С. Зенин ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ: Текст лекций. - СПб.: СЗТУ, 2005. - 39 с.

Текст лекций разработан в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлению подготовки дипломированного специалиста 550500 - «Металлургия» (специальность 110400 - «Литейное производство черных и цветных металлов»), направление 551700 - «Химическая технология и биотехнология» (специальности 250100 - «Химическая технология органических веществ» и 250200 - «Химическая технология неорганических веществ») и направление 553500 - «Защита окружающей среды» (специальность 330200 - «Инженерная защита окружающей среды»).

Конспект лекций предназначен для студентов 1 курса очно–заочной, заочной и вечерней форм обучения.

В конспекте лекций содержится материал, посвященный гальваническим элементам и электролизу.

Научный редактор Г.С. Зенин, д-р техн. наук, проф.

Рецензенты: кафедра физической химии СПбГТИ (ТУ) (Л.В. Пучков, д-р хим. наук, проф.); З.Ф. Павлова, канд. хим. наук, доц. РГПУ им. Герцена

1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении окислительно-восстановительных реакций (ОВР) было введено понятие «степень окисления» (СО). Напомним его:

Степенью окисления называется формальный заряд атома в веществе, рассчитанный, исходя из предположения, что все полярные связи имеют чисто ионный характер.

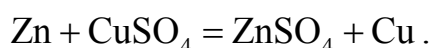
Для того, чтобы практически использовать это понятие, приходится руководствоваться некоторым набором правил, предполагая, что атомы некоторых элементов в соединениях всегда имеют одну и ту же СО (например, щелочные и щелочноземельные металлы +1 и +2 соответственно, и т.д.).

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления атомов.

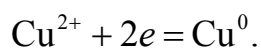
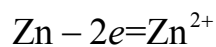
Однако естественно должен возникнуть вопрос об осмысленности и содержательности этой характеристики, тем более такой формальной. Как правило, в рамках изучения ОВР она используется исключительно для подбора стехиометрических коэффициентов. Несомненно, однако, что этот способ – не единственный, да и вообще отыскание стехиометрических коэффициентов – слишком частный вопрос химии для того, чтобы только ради этого вводить новое понятие.

С другой стороны, изменение СО принято связывать с переносом электронов от атома-восстановителя к атому-окислителю.

Вспомним простую, хорошо известную ОВР



Как принято считать, здесь происходят следующие изменения:

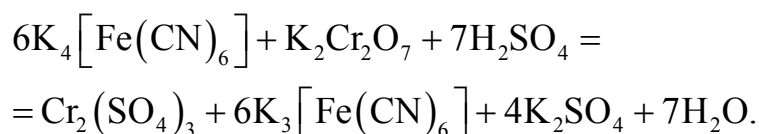


Иначе говоря, изменение *формальной* величины связывают с вполне *реальным* процессом. Но такое весьма сильное утверждение требует доказательства.

Мы приступаем к изучению **основ электрохимии** – науки, изучающей растворы электролитов и явления, связанные с прохождением тока через растворы электролитов.

Один из разделов электрохимии посвящен, во-первых, доказательству участия электронов в ОВР, и, во-вторых, выяснению вопросов о направлении протекания ОВР. Действительно, как установить, в каком направлении (справа налево или слева направо) *самопроизвольно* протекает вышеприведенная реакция

или, например, более сложная



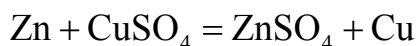
Следует обратить внимание на слово «самопроизвольно» в предыдущем предложении. Дело заключается в том, что в ряде случаев существует возможность «повернуть ОВР вспять», вынудить протекать ее в направлении, противоположном естественному. Этими вопросами занимается еще один раздел электрохимии. В нем также изучается возможность влияния на скорость ОВР не только путем изменения концентраций реагентов и температуры, но и иными способами.

В предлагаемом учебном пособии будут рассмотрены два этих раздела. Предполагается, что читатели знакомы с вопросами, связанными с ОВР и реакциями ионного обмена в растворах электролитов.

1.1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

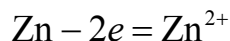
1.1.1. Гальванический элемент (ГЭ)

Реакцию

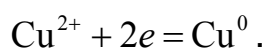


можно провести, погрузив цинковую пластинку в раствор сульфата меди. Результат этой реакции может быть легко обнаружен по появлению розового цвета на белой поверхности цинка, а если процесс проводить достаточно долго, то можно зафиксировать и ослабевание интенсивности окраски раствора.

Но эту же реакцию можно провести и иначе. Описываемый далее опыт докажет, что в ОВР действительно происходит перенос электронов от восстановителя – в данном случае от цинка



к окислителю – в данном случае к меди



Проследим шаг за шагом за этапами опыта. Возьмем два стакана: один с раствором сульфата цинка, другой с раствором сульфата меди; в первый погрузим цинковую пластинку, во второй – медную:

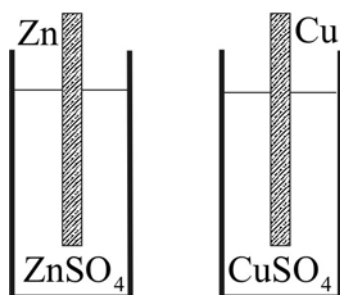


Рис. 1.1

Как и следует ожидать, никаких событий при этом не происходит: цинк и сульфат меди изолированы друг от друга.

Соединим растворы посредством так называемого «электролитического контакта» («электролитического ключа»). Он представляет собой раствор индифферентного (т.е. химически безразличного по отношению к обоим растворам) электролита (например, Na_2SO_4), соединяющего растворы в стаканах:

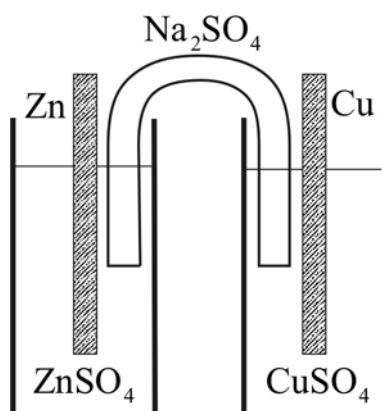


Рис. 1.2

Будем считать, что раствор сульфата натрия препятствует смешению растворов, находящихся в стаканах. Нетрудно понять, что и теперь никакие химические процессы начаться не смогут. Наконец, соединим металлическим проводником пластинки цинка и меди:

Теперь, спустя некоторое время, мы увидим, что цинковая пластинка будет становиться тоньше, а медная – покрываться слоем свежей меди, при этом интенсивность цвета раствора сульфата меди будет уменьшаться, т.е. его концентрация понижаться. Можно также обнаружить (не визуальными, а с помощью специальных измерений) увеличение концентрации сульфата цинка в левом стакане. Пользуясь языком химических уравнений, это можно записать так:



Какие же явления сопровождают эти превращения? Чтобы установить это, добавим к изучаемой установке еще несколько элементов:

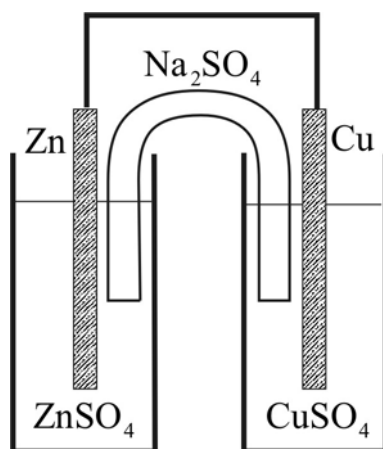
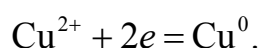
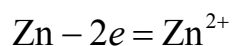


Рис. 1.3

Теперь, замыкая и размыкая ключ 1, можно заметить, что *химические* изменения происходят только одновременно с прохождением *тока* через амперметр 2. Но, поскольку электрический ток в металлическом проводнике – ни что иное, как поток электронов, это и доказывает связь *изменения СО с переносом электронов*. Чтобы определить *направление* переноса электронов, с помощью приборов (амперметра 2 и вольтметра 3) убедимся в том, что потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал меди, т. е. что электроны движутся от цинка к меди. Возвращаясь к языку химических уравнений, можем записать:



Это, очевидно, уравнения электронного баланса ОВР. Нетрудно понять, что главной особенностью рассмотренного способа проведения ОВР является *пространственное разделение процессов окисления и восстановления*. Именно вследствие этого электроны вынуждены двигаться по металлическому проводнику от атомов-восстановителей (Zn) к ионам-окислителям (Cu^{2+}).

Устройство, изображенное на рис. 1.3 и рис. 1.4, являет собой пример **гальванического элемента**. С его помощью **энергия химической реакции превращается в электрическую**; это происходит вследствие пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

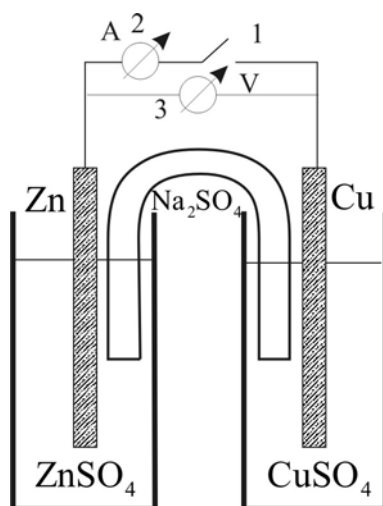


Рис. 1.4

Завершая этот раздел, укажем, что подобным способом можно провести любую межмолекулярную ОВР, протекающую в растворе. Ниже будет рассмотрено еще несколько примеров проведения ОВР с помощью гальванического элемента. Строгое доказательство этого положения рассматривается в курсе физической химии.

1.1.2. Электроды, правила записи. ГЭ, правила записи

Существуют определенные правила записи гальванических элементов. Сформулируем их, введя предварительно несколько понятий и определений.

По типу носителей заряда проводники электрического тока делят на две группы: в проводниках **первого рода** ток переносят **электроны** (металлы, полупроводники), в проводниках **второго рода** – **ионы** (растворы и расплавы электролитов).

Электродом называется проводник первого рода, контактирующий с проводником второго рода. Существует немало типов электродов. Мы ограничимся рассмотрением только части из них – **равновесных электродов** (этот термин мы поясним позднее).

Ионно-металлический электрод представляет собой металл M (проводник первого рода), погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы M^{n+} (проводник второго рода). Например, медь, погруженная в раствор сульфата меди. Схематическая запись электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ (или, более подробно, $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$, в общем случае – $M|M^{n+}$).

Схему гальванического элемента, состоящего из двух ионно-металлических электродов, записывают так:



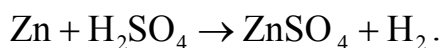
где символом « \parallel » обозначен электролитический контакт. При этом справа располагается электрод, на котором происходит восстановление, а слева – электрод, на котором происходит окисление.

Электрод, на котором идет **восстановление**, называется **катодом**, электрод, на котором идет **окисление**, называется **анодом**. Приведенная выше схема с учетом этих правил может быть записана как



Устройства, изображенные на рис. 1.3 и рис. 1.4, состоят из **внутренней цепи** – собственно гальванического элемента, и **внешней цепи** – замыкающего электроды проводника (проводников) первого рода.

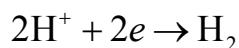
Однако многообразие ОВР не исчерпывается реакциями рассмотренного типа. В реакции могут принимать участие, например, газообразные вещества:



Гальванический элемент, в котором протекает эта реакция, включает в себя **водородный электрод**



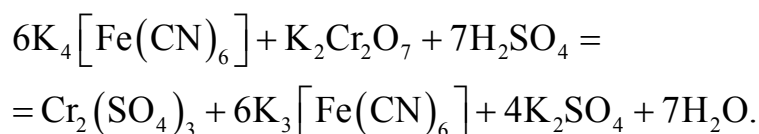
В нем полуреакция



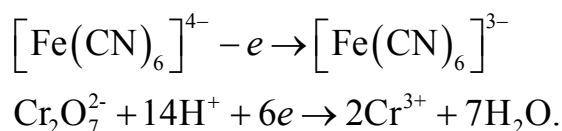
протекает на поверхности металлической платины, погруженной в раствор серной кислоты. Схема такого гальванического элемента имеет вид



Наконец, все участники реакции могут находиться в растворе, как в реакции



Для наших целей здесь имеет смысл проанализировать эту реакцию, записав ионно-электронные полуреакции:



Приведем без комментариев схему соответствующего ГЭ:



1.1.3. К вопросу о причинах, вызывающих ОВР в ГЭ

Рассмотрев вышеприведенные примеры, закономерно задаться вопросом: что же является движущей силой процессов, протекающих в ГЭ? Действительно, когда реакцию проводят обычным, «химическим» способом, участники реакции претерпевают превращения, сталкиваясь друг с другом. Так, например, ионы меди наталкиваются на поверхность металлического цинка, в результате чего и происходит химическая реакция. Если же окислитель и восстановитель разделены в пространстве, то откуда реагенты «узнают» о наличии партнера?

Здесь необходимо обратить внимание на тот факт, что, по существу, задаваемый вопрос является частным случаем более общего вопроса: почему вообще та или иная химическая реакция протекает или нет? Ответ на него очень сложен и зависит от того, какой уровень глубины постижения предмета интересует спрашивающего. Для пояснения этого положения предложим обдумать ответ на такой вопрос: почему санки катятся с горки *сами*, а в горку их приходится *тащить*? Несмотря на кажущуюся простоту, укажем, что достаточный в некоторых случаях ответ «*потому, что внизу потенциальная энергия меньше*» в других случаях может потребовать разъяснения и его.

Поэтому вопрос о движущей силе мы относим не к протеканию ОВР *вообще*, а только в ГЭ. Мы тем самым полагаем, что причины, вызывающие протекание ОВР обычным способом, ясны.

Для того, чтобы ответить на этот вопрос, следует более подробно исследовать, что происходит при *погружении металла M в раствор, содержащий одноименные ионы Mⁿ⁺*.

1.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

1.2.1. Возникновение электродного потенциала

Оказывается, при вышеописанном погружении начинается обмен ионами металла между раствором и кристаллической решеткой металла. В зависимости от концентрации раствора, происходит либо преимущественный переход некоторого количества ионов из кристаллической решетки металла в раствор, либо обратный процесс. В первом случае металл заряжается отрицательно относительно раствора, во втором – положительно. Оба процесса завершаются установлением динамического *равновесия*, уравнение которого



Электрод такого типа будет **равновесным**.

Для компенсации заряда металла к его поверхности притягиваются ионы противоположного знака, образуя своеобразный конденсатор – так называемый **двойной ионный электрический слой** (сокращенно - просто **двойной слой**). При этом между «пластинами» этого конденсатора возникает разность электрических потенциалов. Если потенциал в глубине раствора принять равным нулю, то разность потенциалов принято называть **электродным потенциалом**.

Абсолютную величину разности потенциалов в двойном слое нельзя ни рассчитать, ни измерить. Действительно, для того, чтобы измерить разность потенциалов, к точкам цепи, между которыми ее хотят измерить, с помощью металлических проводников присоединяют измерительный прибор. Если же одной из таких точек является раствор, то в месте контакта возникнет еще один скачок потенциала, и прибор будет измерять не один, а два потенциала.

Тем не менее, общие положения теории позволяют *выбрать точку отсчета потенциалов*, и эту точку располагают в глубине раствора. Потенциал в этой точке условно принимается равным нулю.



Рис. 1.5

Естественно предположить, что в общем случае электродные потенциалы на двух различных электродах будут различаться между собой.

На изображенной на рис. 1.5 схеме E_1 и E_2 – потенциалы электродов, отсчитанные от глубины раствора, находящейся в данном случае в центре электролитического ключа – в точке 0 . Из схемы следует, что из наличия *различных* скачков потенциала на двух электродах вытекает наличие разности потенциалов $\Delta E = E_2 - E_1$ между двумя

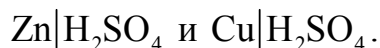
электродами, причем эта величина *не зависит от абсолютной величины потенциала в точке отсчета*.

Безусловным требованием, однако, является *наличие общей точки отсчета*, т.е. *электролитического контакта*. С другой стороны, участвующие в процессе электроны могут переходить только по *замкнутой* внешней цепи, причем, в соответствии с принятыми в электротехнике соглашениями, электроны движутся от точки с более отрицательным значением потенциала в точку с более положительным его значением.

Таким образом, *причиной, вызывающей* перенос электронов, и, следовательно, *протекание* ОВР в ГЭ является наличие *разности потенциалов* между его электродами.

1.2.2. Неравновесные электроды

Под определение «электрод» подпадают и такие, например, системы:



Несомненно, однако, что эти два электрода коренным образом отличаются от описанных выше. Действительно, ни на одном из них не устанавливается равновесие при котором прямая и обратная реакции одинаковы (1.1); более того, первый электрод химически неустойчив вследствие взаимодействия цинка с кислотой.

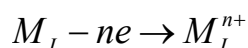
Можно составить и еще более сложный электрод: например, соединенные друг с другом два металла, погруженные в раствор кислоты.

Приведенные выше примеры представляют собой варианты **неравновесных** электродов.

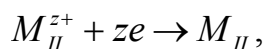
1.2.3. Электродвижущая сила (ЭДС). Водородная шкала.

1.2.3.1. Уравнение Нернста

Пока внешняя цепь гальванического элемента разомкнута, процессы на его электродах равновесны, и им отвечают равновесные скачки потенциала. Если цепь замкнуть, то электроны станут двигаться от электрода, потенциал которого относительно раствора более отрицательный (коротко – более отрицательного электрода), к более положительному электроду с целью достижения полного **равновесия** ГЭ, выражающегося в *равенстве потенциалов обоих электродов*. На одном – более **отрицательном** – электроде пойдет процесс **окисления**:



на другом – более **положительном** – процесс **восстановления**:



в общем случае $n \neq z$.

Напряжение на гальваническом элементе, соответствующее бесконечно малому току во внешней цепи, называется **электродвижущей силой** (ЭДС) гальванического элемента. Ее рассчитывают, вычитая потенциал электрода, записанного справа ($E_{\text{к}}$), из потенциала электрода, записанного слева ($E_{\text{л}}$), при том, что слева стоит электрод, на котором протекает окисление, т.е.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{л}} - E_{\text{к}}. \quad (1.2)$$

Соотношение электродных потенциалов всех электродов между собой можно установить, если какой-нибудь электрод выбрать эталонным, и определить ЭДС гальванических элементов, где одним из электродов будет эталон-

ный.

В электрохимии водных растворов за эталон принят водородный электрод. Так как величина электродного потенциала зависит от температуры, концентрации раствора, а для газовых электродов - и от давления, в качестве электрода сравнения приняли стандартный водородный электрод: давление водорода - $1,013 \cdot 10^5$ Па, концентрация ионов водорода (точнее - термодинамическая активность) - 1 моль/л. Потенциал такого электрода считается равным нулю при всех температурах. За величину электродного потенциала данного электрода в водородной шкале принимают ЭДС гальванического элемента, в схеме которого водородный электрод стоит справа, а определяемый - слева; здесь ЭДС может иметь любой знак. В справочные таблицы вносят значения **стандартных потенциалов** электродов (обозначаются E^0), т.е. относящихся к *стандартным условиям*: температура 298,15 К, давление газа (для газовых электродов) $1,013 \cdot 10^5$ Па, концентрация потенциалопределяющих ионов (точнее, активность) - 1 моль/л.

Следует иметь в виду, что величины электродных потенциалов характеризуют электрохимическую активность веществ только в реакциях, протекающих в водных растворах.

Для определения **электродного потенциала** в водородной шкале следует пользоваться только формулой (1.2). В остальных случаях, т.е. для расчета ЭДС любых других гальванических элементов, формулу (1.2) удобно применять в виде

$$E = E_c - E_a, \quad (1.3)$$

где E_c и E_a - потенциалы катода и анода.

Величина стандартного потенциала тесно связана с окислительно-восстановительной способностью веществ: чем меньше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма вещества (*Red*); или, что то же самое, чем больше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным окислителем является окисленная форма вещества (*Ox*).

Зависимость равновесного электродного потенциала E в водородной шкале от концентрации, температуры и давления описывается **уравнением Нернста**, которое имеет вид:

- для ионно-металлических электродов:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (1.4)$$

- для водородного электрода:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}} \quad (1.5)$$

- для окислительно-восстановительных электродов, на которых устанавливается равновесие



$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}. \quad (1.6)$$

Здесь $R = 8,314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная, $F = 96500$ Кл/моль - постоянная Фарадея (заряд одного моля электронов), T - абсолютная температура, К; p_{H_2} – давление водорода, атм; n – число электронов; символ в квадратных скобках означает молярную концентрацию вещества.

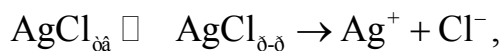
При температуре 298,15 К уравнение Нернста для, например, ионно-металлического электрода примет вид

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \ln [M^{n+}]. \quad (1.7)$$

Поскольку потенциал электрода зависит от концентрации, ЭДС гальванического элемента, составленного из однотипных электродов с разными концентрациями растворов, будет отличен от нуля. Такой гальванический элемент называется **концентрационным**.

В заключение – несколько слов о более сложном электроде – **электроде второго рода**, примером которого может служить хлорсеребряный электрод.

Ион, участвующий в электродном равновесии, может принимать участие и в каком-либо другом химическом равновесии. Например, в электроде $Ag|Ag^+$, содержащем в растворе хлорид-ионы, установится равновесие между малорастворимым осадком хлорида серебра и его раствором



или



Хлорсеребряный электрод представляет собой серебро (пластинку, проволоку), покрытое слоем хлорида серебра, и погруженное в насыщенный раствор хло-

рида серебра, содержащий избыток хлорид-ионов. Схема электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$.

Потенциал хлорсеребряного электрода зависит и от концентрации ионов серебра (как ионно-металлический электрод), и от концентрации хлорид-ионов. Последнее возможно потому, что концентрации ионов обоих сортов связаны соотношением $\dot{I} \delta_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ($\dot{I} \delta_{\text{AgCl}}$ – константа равновесия, называемая произведением растворимости), откуда $[\text{Ag}^+] = \dot{I} \delta_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-]$, т.е. концентрация хлорид-ионов определяет концентрацию катионов серебра.

Остается добавить, что правила записи схемы гальванического элемента и определение его ЭДС установлены IUPAC (Международным Союзом по чистой и прикладной химии).

1.2.3.2. Направление самопроизвольной ОВР

Зная величины электродных потенциалов, можно определить в каком направлении должна протекать та или иная ОВР.

Рассмотрим эту проблему на двух примерах, упомянутых во введении.

В принципе, реакция типа



могла бы протекать и влево и вправо. Как же узнать реальное направление процесса?

Для этого необходимо найти окислительно-восстановительные пары типа *Ox/Red* и определить соответствующие электродные потенциалы. Металл, которому соответствует алгебраически меньший электродный потенциал, станет восстановителем, а ионы металла, которым соответствует алгебраически больший электродный потенциал, станут окислителем. Обычно для предварительной оценки ограничиваются сравнением стандартных электродных потенциалов, однако следует понимать, что вывод о направлении самопроизвольного протекания ОВР, сделанный на основании такой оценки, будет верным только в том случае, когда эти стандартные потенциалы различаются весьма заметно ($\Delta E^0 \geq 0,2 \text{ В}$). Такая оговорка связана с влиянием концентрации раствора на величину электродного потенциала.

В обсуждаемой реакции окислительно-восстановительными парами являются $\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$ (или, в ионном виде: $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$) и $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ (или, в ионном виде: $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$). Величины соответствующих стандартных электродных потенциалов E^0 составляют (-0,76 В) для первой пары и (+0,34 В) для второй. Поскольку

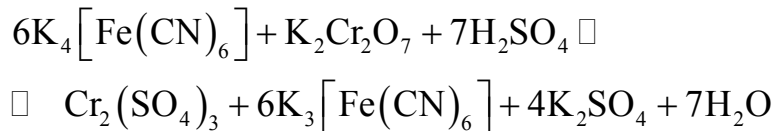
первый из них меньше второго, металлический цинк Zn является восстановителем, ионы меди Cu^{2+} – окислителем и реакция самопроизвольно протекает слева направо ($\Delta E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ \AA} \geq 0,2 \text{ \AA}$).

Наоборот, реакция

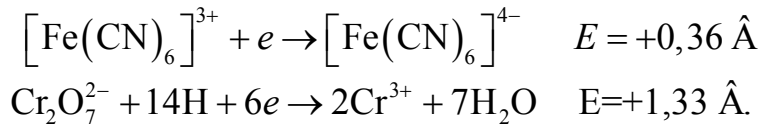


будет самопроизвольно протекать справа налево, так как стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ составляет (-0,44 В), что больше E^0 пары $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ на величину $\Delta E = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ \AA} \geq 0,2 \text{ \AA}$.

В случае несколько более сложной реакции



следует сравнивать стандартные потенциалы, относящиеся к окислительно-восстановительным парам $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}||[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}$, то есть к полуреакциям



Из соотношения потенциалов видно, что ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ будут восстановителем по отношению к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

1.2.3.3. Практическое применение ГЭ

Гальванические элементы, называемые в технике **химическими источниками тока (ХИТ)**, находят самое широкое применение в повседневной практике. Их вклад в обеспечение человечества электрической энергией находится на уровне вклада гидроэлектростанций.

В табл.1 Приложения приведены схемы и уравнения электродных процессов некоторых наиболее широко используемых на практике гальванических элементов. В них используют водные растворы указанных веществ.

В последние два десятилетия в практику, особенно широко – в изделиях электронной техники, начали внедряться литиевые источники тока (ЛИТ). Их главной особенностью является сравнительно высокое напряжение в соче-

тании с малой массой (металлический литий – самый легкий металл, его плотность меньше, чем плотность воды) и большой срок службы. Используемые в ЛИТ растворы готовят на основе неводного растворителя.

1.3. 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

1.3.1. Электролиз как вынужденная ОВР

Все описанные ранее окислительно-восстановительные реакции, как протекающие при непосредственном контакте реагентов, так и те, которые проходят в гальванических элементах, отличались одной существенной особенностью - они были **самопроизвольными**. Этот термин означает отсутствие необходимости затраты работы на проведение процесса.

В термодинамике показано, что критерием возможности самопроизвольного протекания процесса является уменьшение свободной энергии Гиббса, $\Delta G < 0$, Величина электродвижущей силы ГЭ, в котором должна протекать интересующая нас ОВР, по своей сути тоже является термодинамической функцией, она связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta \tilde{G} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F},$$

где n – наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов в полуреакциях окисления и восстановления (анодных и катодных процессов). Видно, что если ЭДС будет **отрицательной**, то самопроизвольное протекание ОВР становится **невозможным**. Однако, зачастую технический интерес представляет проведение реакций, «ЭДС» которых именно такова.

Подчеркнем, что термодинамический запрет на самопроизвольное протекание реакции отнюдь не означает, что ее вообще нельзя провести. Просто, чтобы реакция шла, необходимо совершить работу.

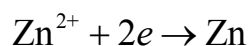
Электролиз как раз и является процессом, на самопроизвольное протекание которого наложен термодинамический запрет, но который, тем не менее, протекает постольку, поскольку мы совершаем над системой электрическую работу. Его можно рассматривать как **вынужденную ОВР**, так как мы заставляем систему совершать химическое превращение, пропуская через нее электрический ток. Таким образом, физико-химическая сущность процессов, протекающих при электролизе, аналогична той, на которой основана работа ГЭ, но в первом случае ток *вызывает химическую реакцию*, а во втором случае ток – *следствие химической реакции*.

Должно понимать, что проводить ОВР в любом направлении можно только путем электролиза.

Технически электролиз проводят в приборах или установках, называемых *электролизерами*. Их основным конструкционным элементом являются электроды, соединенные с полюсами источника постоянного электрического тока. Так же как и в ГЭ, катодные процессы носят восстановительный характер, а анодные – окислительный. Для того, чтобы на катоде мог идти процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления, первый присоединяют к отрицательному полюсу, а второй – к положительному.

1.3.2. Связь реакции на отдельном электроде с протеканием тока. Закон Фарадея

Возможность проведения одной и той же полуреакции слева направо или справа налево уже рассматривалась в разделе 1.3.4, где процесс

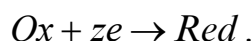


протекал в обоих направлениях в зависимости от выбора “партнера”. В сущности, если рассматривать отдельный электрод, можно не знать, с чем именно взаимодействуют вещества электрода, для описания его поведения достаточно указать *направление* переноса электронов. Можно пойти и дальше, вспомнив о том, что поток электронов – это электрический ток, количественно характеризуемый силой тока I , то есть количеством электричества Q , переносимым в единицу времени τ . Если ток постоянный, то

$$I = \frac{Q}{\tau}. \quad (1.8)$$

Теперь становится возможным связать массу вещества, участвующего в реакции (как самопроизвольной, так и вынужденной), с количеством пропущенного электричества $Q = I \cdot \tau$.

Рассмотрим полуреакцию восстановления



При прохождении через электрод z электронов образуется одна формульная единица восстановленной формы вещества. Следовательно, чтобы образовался один моль вещества, через электрод следует пропустить $N_A \cdot z$ электронов ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль – постоянная Авогадро), то есть количество электричества q равно $N_A \cdot z \cdot e$, где $e = 1,602 \cdot 10^{-23}$ Кл – заряд электрона. Величина $N_A \cdot e$, представляющая собой заряд одного моля электронов, есть не что иное как кон-

станта Фарадея $F = 96500$ Кл/моль. Теперь $q = F \cdot z$, и ему соответствует образование 1 моля восстановленной формы, масса которого равна M граммов (т.е. численно – молярная масса). Какое же количество электричества Q следует пропустить через электрод для образования m граммов вещества?

Это можно определить из пропорции

$$q : M = Q : m,$$

откуда получим

$$m = \frac{M}{z \cdot F} Q = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot \tau. \quad (1.9)$$

Если восстановленная форма вещества – газ, то, рассуждая аналогично, можно получить формулу

$$m = \frac{V_M}{z \cdot F} Q = \frac{V_M}{z \cdot F} I \cdot \tau, \quad (1.10)$$

где V_M – молярный объем газа; если процесс проводят при *нормальных условиях* (давление $1,013 \cdot 10^5$ Па, температура 273 К), то $V_m = 22,4$ л/моль.

Последние две формулы, т.е. (1.9) и (1.10), получили название **закона Фарадея**. Его можно также представить в виде

$$n = \frac{Q}{zF}, \quad (1.11)$$

где n – количество образовавшегося вещества, моль.

Очевидно, что проведенное рассуждение применимо и к процессу окисления.

1.3.3. Скорость электрохимической реакции

Полезно также понять связь между скоростью реакции, протекающей на электроде, и величиной силы тока.

Вспомним, что скорость гетерогенной реакции v определяется уравнением

$$v = \frac{1}{S} \cdot \left| \frac{dn}{d\tau} \right|, \quad (1.12)$$

где S – площадь поверхности раздела.

Из закона Фарадея получим

$$v = \left| d \left(\frac{Qz}{zF} \right) \frac{1}{d\tau} \right| \cdot \frac{1}{S} = \left| d \left(\frac{I\tau z}{zF} \right) \frac{1}{d\tau} \right| \cdot \frac{1}{S} = \frac{i}{zF},$$

где $i = I/S$ – плотность тока, т.е. ток, протекающий через единицу площади поверхности электрода. Иначе говоря, скорость электрохимической реакции мож-

но выражать в единицах плотности тока.

Скорость электрохимической реакции i зависит не только от температуры T и концентрации вещества c , вступающего в электродную реакцию, но и от **потенциала** электрода. Для достаточно концентрированных растворов в ряде случаев эту зависимость можно представить в форме уравнения Аррениуса

$$i = k^0 c \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} |E - E_{eq}|\right]. \quad (1.13)$$

В этом уравнении k^0 - стандартная константа скорости, E и E_{eq} - потенциал электрода под током и его равновесный потенциал, α - некоторая константа (обычно ее величина мало отличается от 0,5).

Из этого уравнения видно, что скорость реакции очень сильно зависит от потенциала. Анализ показывает, что плотность тока возрастает в 10 раз при увеличении разности $|E - E_{eq}|$ на величину порядка 0,1 В. Подробнее этот вопрос рассматривается в курсе физической химии.

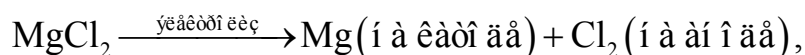
1.4. Характер химических превращений при электролизе

Электрод представляет собой сложную многокомпонентную систему, и при прохождении тока через него можно ожидать участия в реакции каждого из веществ, его составляющих. Поэтому при электролизе могут протекать одновременно разнообразные процессы, как электродные полуреакции, так и вторичные химические превращения частиц, образующихся на электроде, при их взаимодействии с растворителем, материалом электрода и т.д. Рассмотрим некоторые из возможных процессов.

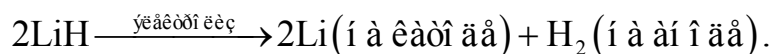
1.4.1. Электролиз расплавов электролитов

С наименьшим числом веществ при электролизе мы имеем дело в случае расплавленного электролита, поскольку здесь отсутствует растворитель.

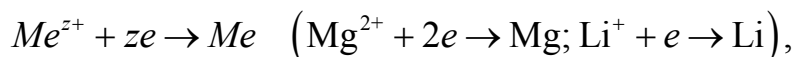
В простейших бинарных электролитах типа MeG , MeG_2 (Me - металл IA или IIA группы Периодической системы, G - галоген или водород) на катоде обычно выделяется свободный металл, а на аноде - простое вещество (галоген или водород). Например, электролиз



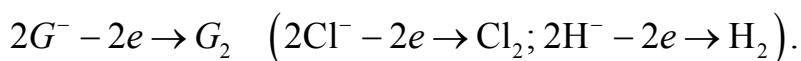
или



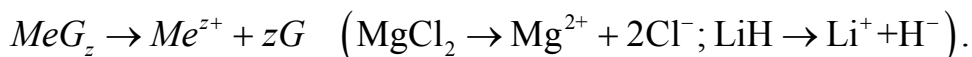
При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катиона металла



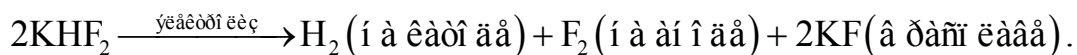
а на аноде - полуреакция окисления галогенид- или гидрид-аниона



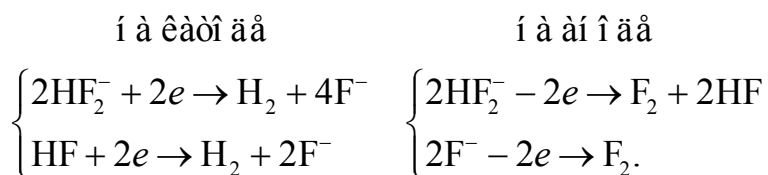
Описанный характер электродных процессов связан с тем, что все эти вещества (кроме соединений бериллия) являются ионными соединениями и в расплаве диссоциируют по схеме



Не следует, однако, считать, что такая простая схема реализуется в расплаве любого электролита. Например, при электролизе расплава гидрофторида калия (анод – угольный, катод – никелевый) протекает следующая суммарная реакция



Она обусловлена катодными процессами параллельного восстановления гидрофторид-анионов и недиссоциирующих в расплаве молекул фтороводорода, образующихся на аноде, и анодным окислением тех же гидрофторид-анионов совместно с образующимися в катодном процессе фторид-анионами:



Здесь уже другой тип диссоциации



причем катионы калия никакого участия в электродных процессах не принимают.

Из приведенных примеров видно, что **при электролизе расплавов** *одни и те же частицы* (например, гидрофторид-анионы) *могут участвовать и в катодных и в анодных процессах*, восстанавливаясь и окисляясь соответственно, а *побочные продукты электродных реакций* (например, фторид-анионы и молекулы фтороводорода) *могут подвергаться превращениям на другом электроде*. Видно также, что заряд не является ни обязательным условием для участия частицы в электродном процессе (например, молекула HF нейтральна), ни определяющим признаком того, на каком из электродов частица примет участие в электродном процессе. Вообще говоря, и в катодной, и в анодной полуреакциях могут принимать участие и катионы, и анионы (например, анионы HF_2^-).

1.4.2. Электролиз водных растворов электролитов

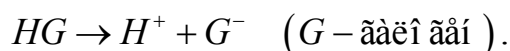
Водные растворы (а не какие-нибудь другие) рассматриваются потому, что мы живем, в сущности, на берегу водного океана, и наиболее технически и жизненно важным растворителем для человечества является именно вода. Разумеется, выводы, которые мы постараемся сделать для водных растворов, будут качественно справедливы и для других полярных растворителей. Что же касается неполярных растворителей, то в них диссоциация невозможна и, значит, не может быть и речи об электролизе (поскольку нельзя пропускать ток через непроводящую среду).

Как уже было отмечено, характер химических превращений при электролизе достаточно сложен. К сожалению, невозможно построить какой-либо простой алгоритм, позволяющий по формульному составу электролита написать электронные уравнения электродных процессов и определить продукты электролиза его водного раствора. Поэтому мы ограничимся описанием процессов, которые представляют какой-либо технологический интерес. При этом первоначально будут рассматриваться только реакции, протекающие на т.н. инертных анодах, изготовленных из графита или благородного металла (например, платины), и на катодах не ртутной природы, т.е. сделанных из чего угодно, кроме ртути.

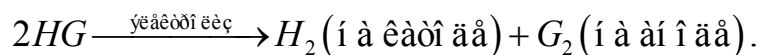
I. Бескислородные кислоты

A) сильные (соляная, бромоводородная, иодоводородная)

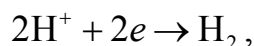
Являясь сильными электролитами, эти кислоты нацело диссоциируют в растворе



На катоде в этих случаях выделяется газообразный водород, а на аноде - галоген. Суммарное уравнение процесса

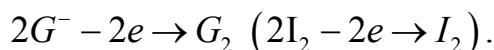


При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катионов водорода



а на аноде - полуреакция окисления галогенид-аниона¹

¹ При малых концентрациях хлорид-ионов и невысоких плотностях тока преобладающей анодной полуреакцией является окисление молекул воды с выделением газообразного кислорода

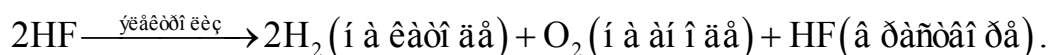


Б) фтороводородная

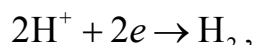
Это слабый электролит, диссоциирующий в растворе по схеме



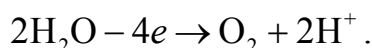
На катоде в этом случае также выделяется газообразный водород, а на аноде – кислород. Суммарное уравнение процесса



При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катионов водорода

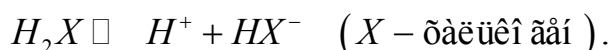


а на аноде окисляются молекулы воды

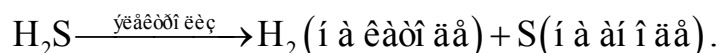
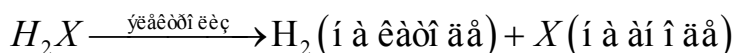


В) слабые халькогеноводородные кислоты H_2X (сероводородная, селеноводородная, теллуrowодородная)

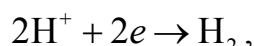
Эти слабые электролиты диссоциируют в растворе, в основном, по схеме



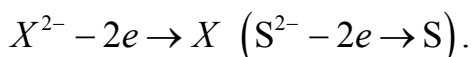
На катоде выделяется газообразный водород, а на аноде – халькоген. Суммарное уравнение процесса



При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катионов водорода



а на аноде окисляются анионы кислоты



II. Соли бескислородных кислот и щелочных и щелочно-земельных металлов

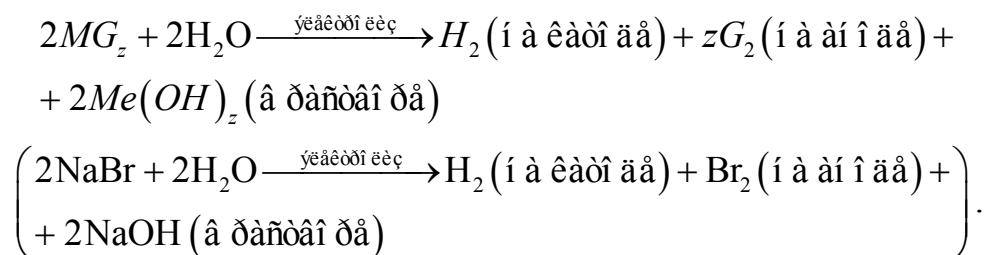
А) соли сильных кислот (хлориды, бромиды, иодиды)

Являясь сильными электролитами, эти соли нацело диссоциируют в растворе

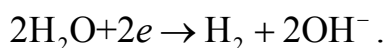


На катоде в этих случаях выделяется газообразный водород, а на аноде – галоген, т.е., по существу, то же самое, что происходит в растворе галогеноводородных кислот.

Суммарное уравнение процесса

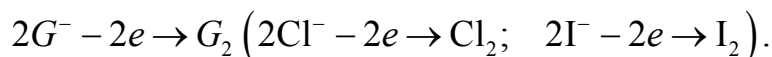


Здесь на катоде восстанавливаются молекулы воды², естественно присутствующие в водном растворе



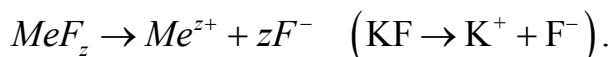
Прикатодное пространство при этом подщелачивается за счет образования гидроксид-анионов OH^- , что можно визуальнo обнаружить, добавив индикатор, например, фенолфталеин.

На аноде протекает та же, что и в растворах соответствующих кислот, полуреакция окисления галогенид-аниона

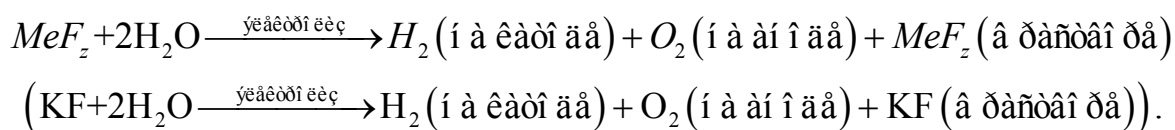


Б) фториды

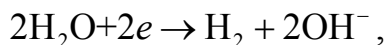
Являясь сильными электролитами, эти соли нацело диссоциируют в растворе



На катоде в этом случае выделяется газообразный водород, а на аноде – кислород. Суммарное уравнение процесса



При этом катодной полуреакцией является восстановление молекул воды

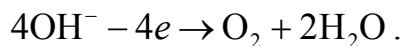


а анодной – окисление гидроксид-ионов OH^- , концентрация которых в растворе весьма значительна в силу неизбежного гидролиза фторид-анионов (анионов кислотного остатка слабой кислоты), протекающего по уравнению

² В некоторых учебниках утверждается, что в таких растворах катодным процессом является восстановление катионов водорода, образующихся в небольшом количестве при собственной диссоциации воды. Однако имеются экспериментальные факты, подтверждающие, что этот процесс в нейтральных и щелочных растворах не протекает. Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки нашего курса.

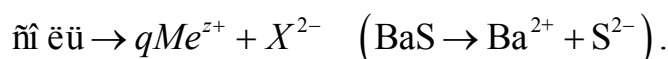


Уравнение анодного процесса, вследствие которого и образуется кислород, следующее

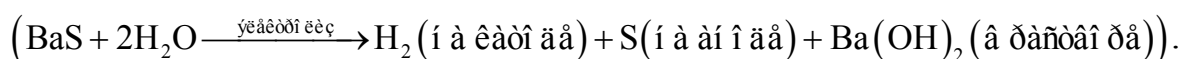
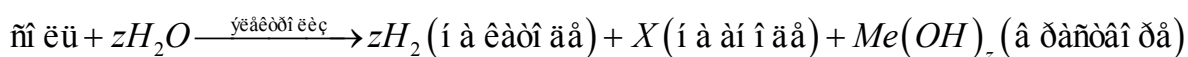


В) соли слабых халькогеноводородных кислот H_2X (сульфиды, селениды, теллуриды)

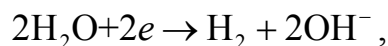
Являясь сильными электролитами, эти соли нацело диссоциируют в растворе по уравнению



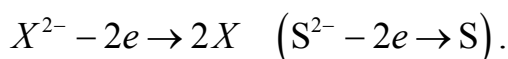
На катоде в этих случаях выделяется газообразный водород, а на аноде – халькоген, т.е., по существу, то же самое, что получалось в растворе соответствующих кислот. Суммарное уравнение процесса



На катоде восстанавливаются молекулы воды

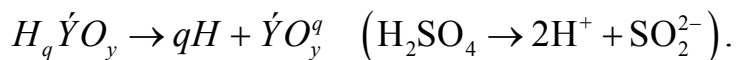


а на аноде протекает окисление анионов соли

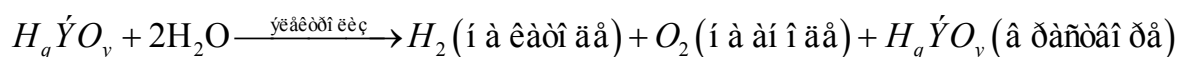


III. Сильная кислородсодержащая кислота $H_q \acute{Y}O_y$, образованная неметаллом \acute{Y} , находящимся в высшей степени окисления (серная, хлорная и т.п.).

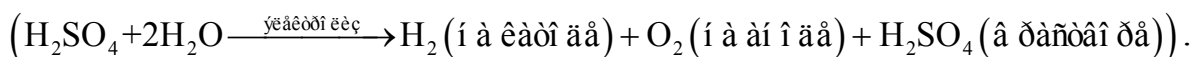
Эти кислоты, будучи сильными электролитами, нацело³ диссоциируют по уравнению



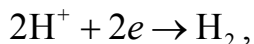
На катоде в этих случаях выделяется газообразный водород, а на аноде – кислород. Суммарное уравнение процесса



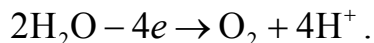
³ Строго говоря, двухосновные сильные кислоты нацело диссоциируют только по первой ступени, а степень диссоциации по второй ступени обычно не превышает 10%, однако для



При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катионов водорода

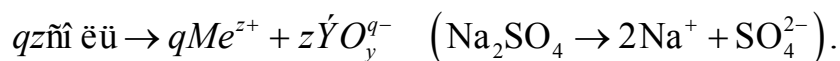


а на аноде окисляются молекулы воды⁴

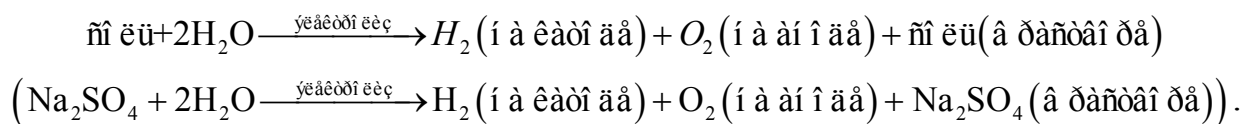


IV. Соли, образованные сильной кислородсодержащей кислотой $\text{H}_q \text{Y} \text{O}_y$, центральный атом которой Y (неметалл) находится в высшей степени окисления, и щелочью (сульфаты, перхлораты и т.п. щелочных и щелочно-земельных металлов).

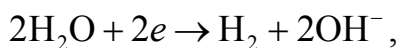
Эти соли, будучи сильными электролитами, диссоциируют по уравнению



Суммарное уравнение электролиза



Здесь процесс по существу сводится к электролизу воды, т. к. на катоде происходит восстановление ее молекул до молекулярного водорода

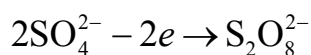


с одновременным подщелачиванием прикатодного слоя раствора, а на аноде вода окисляется до молекулярного кислорода с одновременным подкислением прикатодного слоя раствора за счет образования ионов H^+ . Это подкисление можно непосредственно наблюдать, добавив в раствор лакмус или другой индикатор.

Таким образом, несмотря на наличие в растворе большого количества катионов металла Me^{z+} (например, Ca^{2+}) и анионов кислотного остатка $\text{Y} \text{O}_y^{q-}$ (например, ClO_4^-) они непосредственно не принимают участия в реакции и электролиз в этом случае сводится к разложению молекул растворителя (воды) на

упрощения дальнейшего изложения мы будем считать, что все сильные кислоты диссоциируют однотипно.

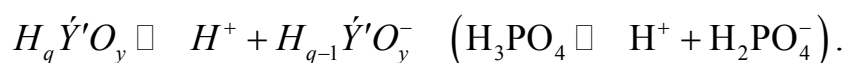
⁴ При высоких анодных плотностях тока некоторые анионы могут окисляться до пероксо-анионов, например



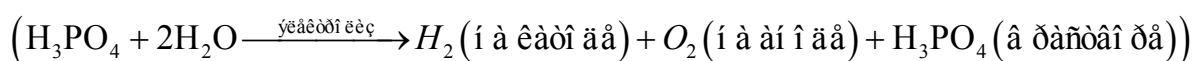
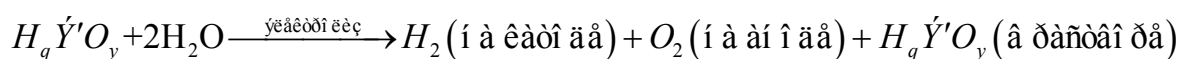
обоих электродах. Если у читателя возник вопрос: «А зачем вообще тогда соль, коль ее частицы не принимают никакого участия в электродных полуреакциях?», то напомним, что вода является очень слабым электролитом, и пропускать ток через нее в обычных условиях нельзя, поэтому соль в данном случае просто делает возможным сам процесс электролиза.

V. Слабая кислородсодержащая кислота $H_q\dot{Y}'O_y$, образованная неметаллом \dot{Y}' , находящимся в высшей степени окисления (угольная, ортофосфорная, мышьяковая и т.д.).

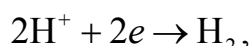
Эти слабые электролиты обратимо диссоциируют в растворе, в основном, по схеме



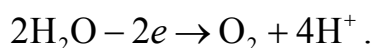
Так же как и в растворах сильных кислот на катоде выделяется газообразный водород, а на аноде - кислород. Суммарные уравнения процессов тоже совпадают



При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катионов водорода

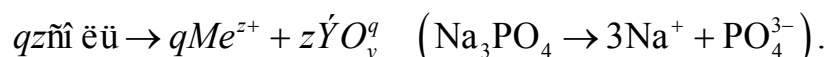


а на аноде окисляются молекулы воды⁵

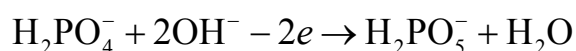


VI. Соли, образованные слабой кислородсодержащей кислотой $H_q\dot{Y}'O_y$, центральный атом которой \dot{Y}' (неметалл) находится в высшей степени окисления, и щелочью (ортофосфаты, арсенаты и т.п. щелочных и щелочно-земельных металлов).

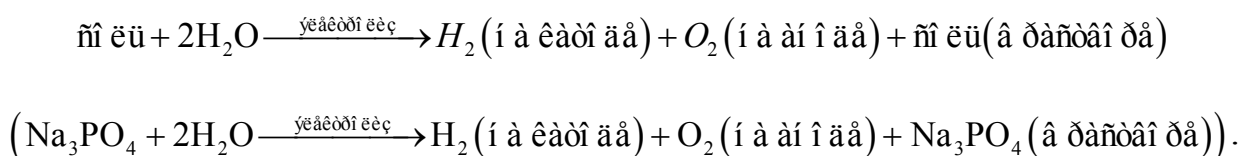
Будучи сильными электролитами, эти соли нацело диссоциируют в растворе по схеме



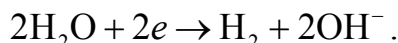
⁵ При высоких анодных плотностях тока некоторые анионы могут окисляться до пероксоанионов, например



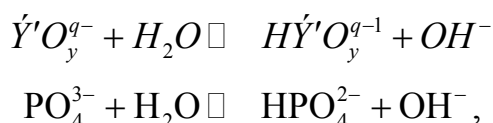
На катоде наблюдается выделение газообразного водорода, а на аноде – кислорода. Суммарное уравнение электролиза



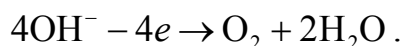
Катодной полуреакцией является восстановление молекул воды



Вследствие гидролиза, протекающего по схеме

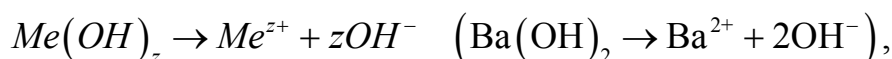


водные растворы таких солей обладают сильнощелочной реакцией (например, в децимолярных растворах карбоната, ортофосфата и арсената натрия величина pH составляет ~12,6, ~13,5 и ~13,1, что соответствует 0,04, 0,35 и 0,14 моль NaOH/л). Поэтому на аноде окисляются гидроксид-ионы

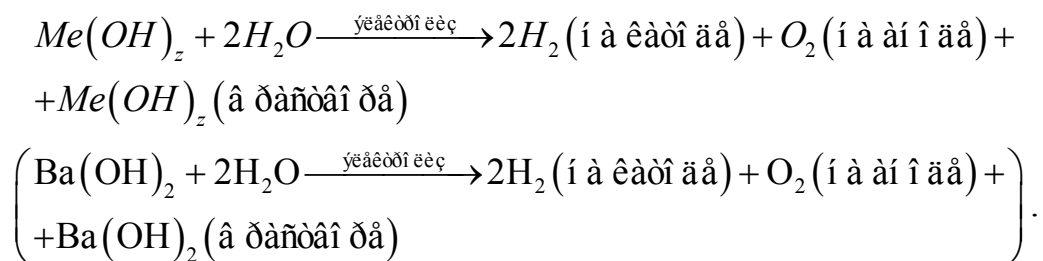


VII. Щелочи $\text{Me}(\text{OH})_z$

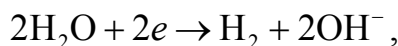
Поскольку щелочи являются сильными электролитами, нацело⁶ диссоциирующими по уравнению



то на обоих электродах будет наблюдаться выделение газообразных веществ: водорода на катоде и кислорода на аноде. Суммарное уравнение процесса

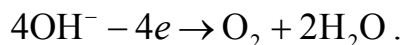


На катоде восстанавливаются молекулы воды



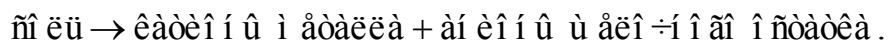
⁶ Строго говоря, двухкислотные щелочи нацело диссоциируют только по первой ступени, а степень диссоциации по второй ступени обычно не превышает 10%, однако для упрощения дальнейшего изложения мы будем считать, что все щелочи диссоциируют однотипно

а анодной полуреакцией является окисление гидроксид-анионов

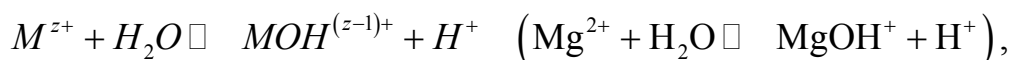


VIII. Соли металлов M , для которых характерна единственная степень окисления, и гидроксиды которых не являются щелочами.

Будучи сильными электролитами, эти соединения диссоциируют нацело по схеме



Отметим, что все эти соли подвергаются гидролизу по катиону в соответствии с уравнением



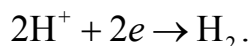
что приводит к понижению рН раствора, то есть его подкислению. Так, например, в децимолярных растворах нитратов алюминия и скандия рН составляет ~3,0 и ~2,8, что соответствует 0,001 и 0,0016 моль $\text{HNO}_3/\text{л}$.

При электролизе водных растворов таких солей (со всеми рассмотренными нами выше анионами) продуктом анодного окисления является либо кислород (для фторидов, сульфатов и т.п., ортофосфатов и т.п.), либо простое вещество неметалла (для остальных галогенидов и всех халькогенидов).

В силу разнообразия возможных анионов мы не станем приводить здесь суммарные уравнения электролиза (если Вы внимательно прочитали и поняли предыдущие семь пунктов, то составление этих уравнений должно произойти без проблем), а ограничимся описанием катодных полуреакций.

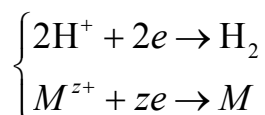
А) Соли металлов, стандартный электродный потенциал которых меньше, чем -1.6 В (бериллия, магния, алюминия, скандия, иттрия, лантана, лантаноидов)

На катоде выделяется только газообразный водород в результате восстановления ионов водорода



Б) Соли металлов, стандартный электродный потенциал которых больше, чем -1.6 В , но меньше, чем $-0,15 \text{ В}$ (цинка, галлия, кадмия, индия)

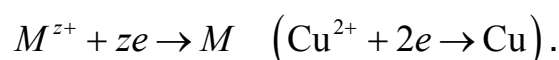
На катоде выделяется свободный металл с одновременным возможным образованием водорода. Иначе говоря, происходит одновременное протекание параллельных полуреакций восстановления катионов металла и водорода



(соотношение этих процессов зависит от pH среды, температуры, плотности тока и ряда других факторов).

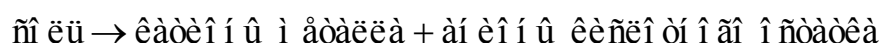
В) Соли металлов, стандартный электродный потенциал которых больше, чем $-0,15$ В (свинца, меди, ртути, серебра, олова (II), золота)

В этом случае на катоде наблюдается выделение только свободного металла в результате восстановления катионов металла

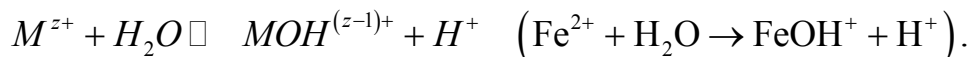


IX. Соли металлов M с переменной степенью окисления, гидроксиды которых не являются щелочами (ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля).

Эти соли, как и предыдущие, диссоциируют нацело по схеме



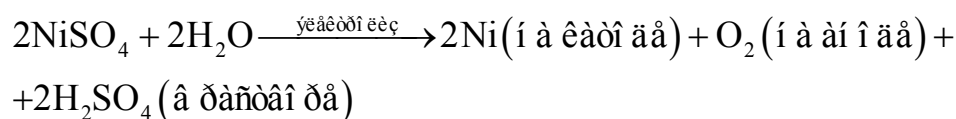
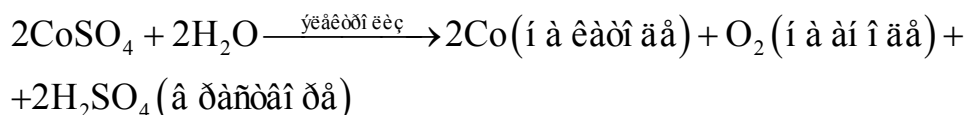
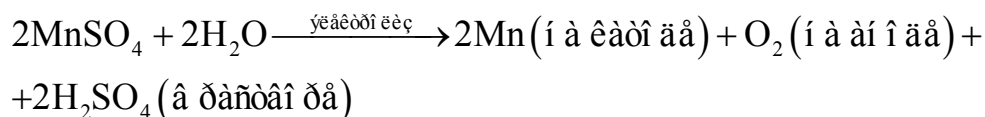
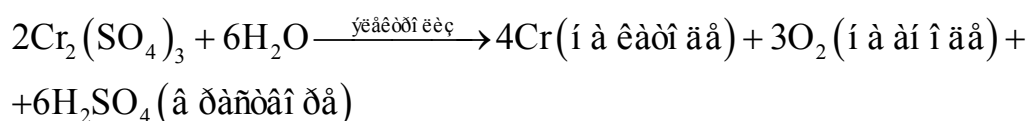
и подвергаются гидролизу по катиону в соответствии с уравнением

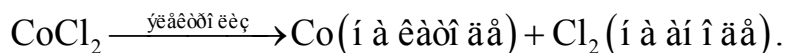
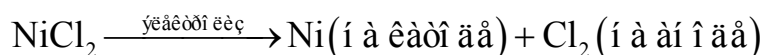
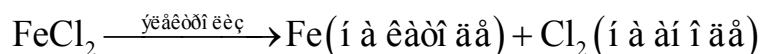


Рассмотрим некоторые возможные случаи.

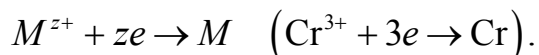
А) Реакции с выделением металла на катоде

Типичные суммарные уравнения



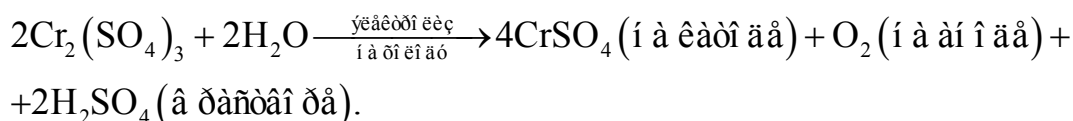
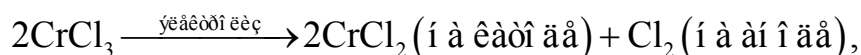
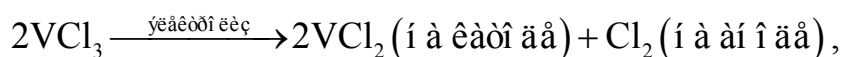


В процессах такого рода катодная полуреакция заключается в восстановлении катионов металла до свободного металла

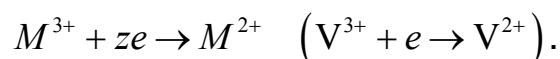


Б) Неполное восстановление катионов металла

Типичные суммарные уравнения

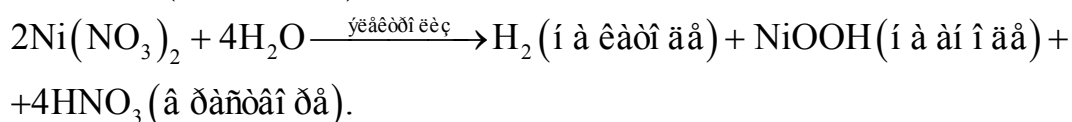
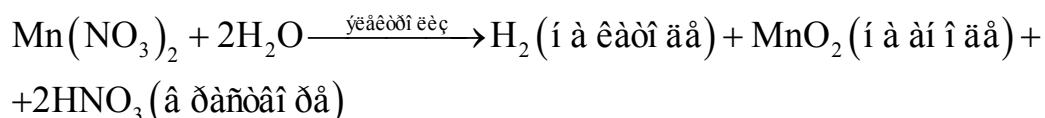


Здесь, благодаря наличию нескольких возможных степеней окисления у атома металла, катодный процесс заключается в понижении заряда катиона, но свободный металл на катоде при этом не выделяется. Уравнение катодной полуреакции

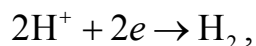


В) Окисление катионов металла на аноде

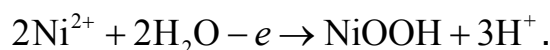
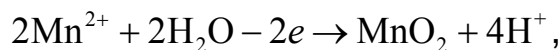
Примеры таких реакций



В этих случаях катодный процесс заключается в восстановлении ионов водорода (откуда они берутся в растворе, мы с Вами обсудили ранее) по уравнению



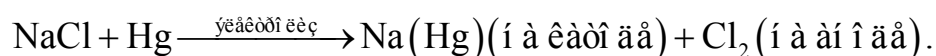
а вот анодный процесс сводится к окислению катионов металла, способного к образованию соединений с более высокой степенью окисления, чем в исходной соли. При этом на аноде (или около него) образуются нерастворимые вещества. Уравнения анодных полуреакций



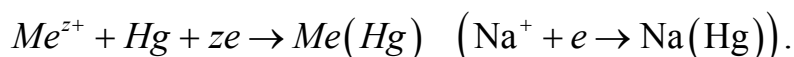
Еще раз подчеркнем, что все данное выше описание относится к процессам, в которых используются не ртутные катоды и инертные аноды. Теперь посмотрим, что получится, если материал электродов будет другим.

X. Ртутный катод

При рассмотрении электролиза водных растворов солей щелочных и щелочно-земельных металлов мы с Вами видели, что катодная полуреакция в этих случаях заключается в восстановлении молекул воды, приводящем к выделению на катоде газообразного водорода. Иначе говоря, катионы этих металлов не восстанавливаются из водного раствора, и при обычных условиях свободные металлы IA и IIA групп Периодической системы не могут быть получены электролизом растворов их солей. Применение ртутного катода изменяет ситуацию и восстановление катионов металла становится возможным. При этом образуется амальгама, т.е. раствор металла в ртути. Так, например, при электролизе с ртутным катодом водного раствора хлорида натрия на катоде будет наблюдаться образование амальгамы натрия, а на аноде - выделение газообразного хлора. Суммарное уравнение реакции в этом случае



Уравнение катодного процесса в общем виде



Анодную полуреакцию напишите сами.

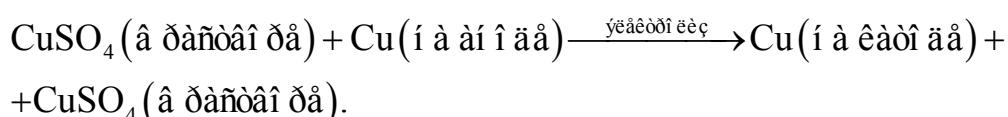
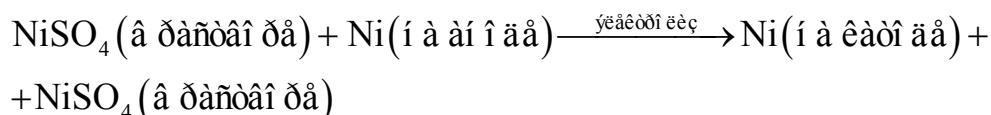
XI. Активный анод

Замена графита или платины (**инертных** анодных материалов) на многие металлы (**активные** аноды) приводит к изменению характера анодных процессов. Активные металлические аноды начинают окисляться сами, и либо растворяются, либо покрываются нерастворимым слоем оксида. При этом другие анодные полуреакции (см. выше) практически не протекают. Рассмотрим неко-

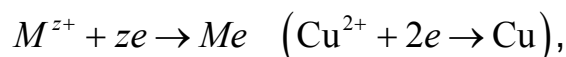
торые возможные случаи.

А) Переход металла анода в раствор в виде катионов

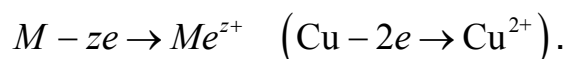
Примером такого процесса может служить электролитическое разложение водных растворов сульфатов никеля или меди с никелевым или медным анодами. При этом наблюдается растворение металлического анода и выделение свободного металла на катоде. Суммарные уравнения реакций



Катодной полуреакцией в данном случае является восстановление катионов металла до простого вещества

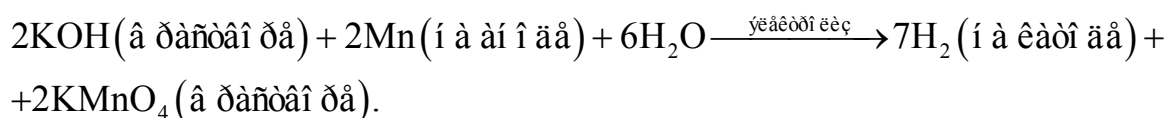


а анодной - окисление атомов металла до катионов

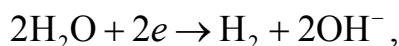


Б) Переход металла анода в раствор в виде анионов

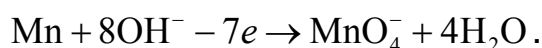
Например, при электролизе водного раствора гидроксида калия с марганцевым анодом происходит растворение анода и переход марганца в раствор в форме перманганат-аниона, а на катоде выделяется газообразный водород. Суммарное уравнение процесса



Катодной полуреакцией в данном случае является восстановление молекул воды

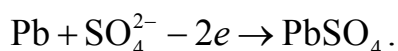
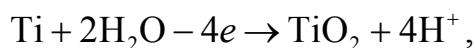
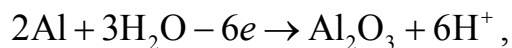


а анодной - окисление металлического марганца



В) Образование на поверхности анода нерастворимого слоя

Такой процесс протекает, например, при использовании анодов из алюминия, свинца, висмута или титана. При этом поверхность металлического анода покрывается оксидной или солевой пленкой в соответствии с полуреакциями



1.4.3. Практическое применение электролиза

Электролиз расплавов используют для получения некоторых металлов (лития, натрия, магния, кальция и алюминия) и свободного фтора.

С помощью электролиза водных растворов получают некоторые металлы (цинк, кадмий и марганец), неметаллы (водород и хлор) и различные сложные вещества (едкий натр, гипохлорит натрия, хлорат натрия, пероксид водорода, пероксодисерную кислоту, перманганат калия и др.).

Электролиз водных растворов позволяет также очищать некоторые технические металлы, изготавливая из них аноды, которые затем растворяются, с последующим катодным осаждением чистого металла. Такому электролитическому рафинированию подвергаются медь, никель, олово (при вторичной переработке консервных банок) и свинец.

Процесс электролитического нанесения тонких металлических покрытий на другие металлы (гальваностегия) может реализовываться как из водных, так и из неводных растворов. При этом назначение гальванических покрытий весьма многообразно. Так, защитно-декоративные покрытия защищают основной металл от коррозионного и эрозионного воздействия окружающей среды, и придают поверхности металла определенный внешний вид (блеск, окраску и т.п.). Функциональное покрытие может служить отражающей поверхностью, токонесящим участком (в печатных платах), магнитным слоем, поверхностью с заданными фрикционными свойствами (в подшипнике скольжения) и т.д. Наиболее широко используют цинкование, никелирование, хромирование, оловянирование и меднение (из водных растворов) и алюминирование (из неводных).

С помощью электролиза водных растворов осуществляют также получение точных металлических копий с рельефных предметов (гальванопластика), очистку поверхности металла от окалина или ржавчины (электрохимическое травление), выравнивание и сглаживание металлических поверхностей (электрополирование), придание металлическим изделиям нужных форм и размеров (электрохимическая размерная обработка), нанесение оксидной пленки на поверхность металла (анодирование) и другие широко используемые в различных отраслях промышленности технологические процессы.

Приложение

Таблица 1

Характеристики некоторых химических источников тока

Тип источника электроэнергии	Электрохимическая схема	Начальная ЭДС, В
<i>Гальванические элементы:</i>		
марганцевые солевые	$(-)\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{MnCl}_2, \text{C}(+)(-)$ $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	1,5
марганцевые щелочные	$(-)\text{Zn} \text{KOH} \text{MnO}_2, \text{C}(+)$ $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	1,5
окисно-ртутные	$(-)\text{Zn} \text{KOH} \text{HgO}, \text{C}(+)$ $\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2e = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	1,3
<i>Аккумуляторы:</i>		
свинцово-кислотные	$(-)\text{Pb} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2(+)$ $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e = \text{PbSO}_4$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,0
кадмиево (железо)-никелевые (щелочные)	$(-)\text{Cd}[\text{Fe}] \text{KOH} \text{NiOOH}(+)$ $\text{Cd} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	1,3
Серебряно-цинковые	$(-)\text{Zn} \text{KOH} \text{AgO}(+)$ $\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2e = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	1,7

Электрохимия

Тип источника электроэнергии	Электрохимическая схема	Начальная ЭДС, В
<i>Топливные элементы:</i>		
водородно-кислородные	$(-)\text{Ni} \text{H}_2 \text{KOH} \text{O}_2 \text{Ni}(+)$ $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2e = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,9
углеводородные	$(-)\text{CH}_4 \text{KOH} \text{O}_2(+)$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 8e = \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,9

Предметный указатель

А		П	
анод	8	проводник второго рода	7
В		проводник первого рода	7
внешняя цепь гальванического		Р	
элемента	8	равновесный электрод	10
внутренняя цепь гальванического		разность потенциалов	10
элемента	8	С	
водородный электрод.....	8	стандартные потенциалы электродов	
Г		12
гальванический элемент	4	степень окисления.....	3
Д		схема гальванического элемента.....	7
двойной слой.....	10	Т	
З		термодинамическое определение	
закон Фарадея	17	ЭДС	16
И		точка отсчета потенциалов	10
ионно-металлический электрод	7	У	
К		уравнение Нернста.....	12
катод.....	8	Х	
концентрационный гальванический		химические источники тока.....	15
элемент	13	Э	
О		электрод.....	7
окислительно–восстановительные		электрод второго рода	13
реакции.....	3	электродный потенциал.....	10

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. -Л.:Химия, 1984.
2. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Г. Курс химии. М.: Высш. школа, 1983.
3. Суворов А.Б., Никольский А.Б. Общая химия, – СПб.: Химия, 1994.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983.

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ -----	3
1.1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ -----	4
1.1.1. Гальванический элемент (ГЭ) -----	4
1.1.2. Электроды, правила записи. ГЭ, правила записи -----	7
1.1.3. К вопросу о причинах, вызывающих ОВР в ГЭ -----	9
1.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ -----	9
1.2.1. Возникновение электродного потенциала -----	9
1.2.2. Неравновесные электроды -----	11
1.2.3. Электродвижущая сила (ЭДС). Водородная шкала. -----	11
1.2.3.1. Уравнение Нернста -----	11
1.2.3.2. Направление самопроизвольной ОВР-----	14
1.2.3.3. Практическое применение ГЭ -----	15
1.3. 4. ЭЛЕКТРОЛИЗ -----	16
1.3.1. Электролиз как вынужденная ОВР -----	16
1.3.2. Связь реакции на отдельном электроде с протеканием тока. Закон Фарадея -----	17
1.3.3. Скорость электрохимической реакции -----	18
1.4. Характер химических превращений при электролизе -----	19
1.4.1. Электролиз расплавов электролитов -----	19
1.4.2. Электролиз водных растворов электролитов -----	21
1.4.3. Практическое применение электролиза -----	33
Предметный указатель -----	36
Литература -----	37

ЛР №..... от

Игорь Александрович Сраго
Геннадий Сергеевич Зенин

ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ
Конспект лекций

Редактор И. Н. Садчикова
Сводный темплан 2005 г.

ЛР № от

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 78.01.07.953.П.005641.11.03 от 21.11.2003 г.

Подписано в печать .2004. Формат 60x84 1/16

Б. кн.-журн. П.л. Бл. РТП РИО СЗТУ

Тираж 100 Заказ

Северо-Западный государственный заочный технический университет
РИО СЗТУ, член Издательско-полиграфической ассоциации вузов Санкт-Петербурга
191186, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, д. 5