

Лекция № 19

Электролиз

Основные понятия: электролиз, электролитическая ячейка, электроды, электродные процессы, катодное восстановление, анодное окисление, поляризация (перенапряжение) электродов, напряжение электролиза, закон Фарадея.

Перечень умений: составлять схемы электролиза, уравнения катодного и анодного процессов, суммарное уравнение электролиза расплавов и растворов электролитов с инертным и растворимым анодами; производить количественные расчеты электролиза на основе закона Фарадея.

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит непосредственное превращение электрической энергии в химическую. Это позволяет осуществлять химические превращения, которые не протекают самопроизвольно при данных условиях ($\Delta G > 0$, $E < 0$). Как и в химических источниках тока, процессы окисления и восстановления при электролизе пространственно разделены и протекают на электродах: аноде (А) и катоде (К).

При решении задач обычно различают электролиз расплавов и растворов электролитов. Кроме этого, выделяют электролиз с нерастворимым (инертным) и растворимым анодом.

Рекомендуется следующий порядок анализа процессов, протекающих при электролизе:

– составьте уравнение диссоциации электролита (для растворов учтите диссоциацию как растворенных веществ, так и растворителя);

– покажите движение ионов в приложенном электрическом поле – катионов к катоду и анионов к аноду;

– составьте электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение электролиза;

– определите, какие продукты накапливаются в приэлектродных пространствах.

Теоретически для электролиза достаточно напряжение внешнего источника тока U_{\min} , равное противо-эдс $E_{\text{гэ}}$. Однако, практически оно должно быть больше: $U_{\min} > E_{\text{гэ}}$. Причиной является поляризация электродов при работе электролитической ячейки, когда ток $I \neq 0$.

При прохождении электрического тока как в ХИТ, так и в электролитической ячейке, происходит поляризация электродов. В результате ее во всех случаях потенциал катода понижается, а потенциал анода – повышается. Если при работе ХИТ поляризационные процессы приводят к уменьшению напряжения ХИТ

$$U_{\text{гэ}} = E_{\text{гэ}} - (\eta_{\text{К}} + \eta_{\text{А}}) - I(R_{\text{М}} + R_{\text{Э}})$$

то при проведении электролиза они же требуют приложения более высокого напряжения

$$U_{\text{эл-з}} = E_{\text{гэ}} + (\eta_{\text{К}} + \eta_{\text{А}}) - I(R_{\text{М}} + R_{\text{Э}})$$

где $\eta_{\text{К}}$ и $\eta_{\text{А}}$ – катодная и анодная поляризации; $R_{\text{М}}$ – электрическое сопротивление электродов с металлической проводимостью; $R_{\text{Э}}$ – электрическое сопротивление электролита.

Как видно, напряжение электролиза больше эдс $E_{\text{гэ}}$ образующегося гальванического элемента на величину поляризации электродов и омических потерь на электродах ($I \cdot R_{\text{М}}$) и в электролите ($I \cdot R_{\text{Э}}$). С повышением силы тока напряжение электролиза возрастает за счет как омических, так и поляризационных потерь.

Из приведенных формул видно, что понизить напряжение электролиза можно как за счет уменьшения омических потерь (подбор расстояния между электродами, их конфигурации и др.), так и за счет снижения поляризации электродов.

Анодную ($\eta_{\text{А}}$) и катодную ($\eta_{\text{К}}$) поляризации при электролизе называют также перенапряжением, поскольку они приводят к увеличению напряжения электролиза. Перенапряжение электродов оказывает сильное влияние на характер процессов при

электролизе. От его величины часто зависит, какие частицы будут восстанавливаться и окисляться на электродах, если их несколько в электролите.

Опыт показывает, что перенапряжение при восстановлении водовода и окислении кислорода значительно больше, чем при катодном восстановлении и анодном окислении металлов. Величина перенапряжения зависит от материала электродов, рН среды и других причин. Так, минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах ($\text{pH} < 7$) наблюдается на платиновом и палладиевом катодах, максимальное – на свинцовом, кадмиевом и др. Окисление анионов галогенов исходит при меньшем перенапряжении, чем кислорода.

Рассмотренная выше схема электролиза расплава достаточно проста, так как электролит содержит только один вид катионов (Cu^{2+}) и анионов (Cl^-), способных, соответственно, восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде.

При анализе процессов электролиза растворов необходимо учитывать наличие молекул растворителя или ионов, образующихся при диссоциации. Раствор электролита содержит несколько видов конкурирующих частиц, способных восстанавливаться или окисляться на электродах, в этом случае приходится решать вопрос об очередности их восстановления и окисления. Критерием здесь являются величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Рассмотрим поочередно процессы катодного восстановления и анодного окисления при электролизе водных растворов.

Катодные процессы при электролизе водных растворов

Поскольку частицы, способные восстанавливаться на катоде, являются окислителями, то при наличии нескольких таких частиц раньше других восстанавливаются те из них, которые являются более сильными окислителями, т.е. частицы с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В процессе катодного восстановления водных растворов катионы растворенных веществ конкурируют с молекулами растворителя – H_2O или (что термодинамически эквивалентно) с образующимися при диссоциации воды ионами водорода H^+ .

ОВ-потенциал, характеризующий окислительные свойства воды при заданной величине рН, можно определить исходя как из ОВ-системы $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, так и системы $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Стандартные значения потенциалов этих систем равны $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = -0,83 \text{ В}$ и $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$.

Они характеризуют окислительные свойства воды при $\text{pH} = 14$ и $\text{pH} = 0$ соответственно (поясните, почему).

Уравнение Нернста позволяет найти зависимость ОВ-потенциала водородного электрода от рН среды (при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

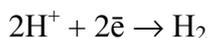
При $\text{pH} = 7$ окислительно-восстановительный потенциал воды составляет

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

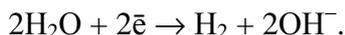
С учетом сказанного все окислители – катионы металлов можно разделить на три группы:

1. Ионы металлов, стандартный потенциал φ° которых значительно ниже, чем потенциал воды ($-0,41 \text{ В}$ в нейтральной среде). К ним относятся катионы щелочных, щелочно-земельных металлов, магния, алюминия и некоторых других металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно до алюминия ($\varphi^\circ < -1,6 \text{ В}$). Ионы водорода являются значительно более энергичными окислителями, чем катионы таких металлов. Поэтому при электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов этой группы, происходит катодное восстановление водорода, но не металла.

Рекомендуется записывать уравнение выделения водорода на катоде при электролизе кислых растворов ($\text{pH} < 7$) как результат восстановления катионов водорода



а при электролизе нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)- как результат восстановления молекул воды



2. Катионы металлов, потенциал которых значительно выше, чем потенциал воды ($\varphi^\circ > 0 \text{ В}$). К ним относятся катионы малоактивных металлов: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} и другие. Они значительно более энергичные окислители, чем вода. Поэтому при электролизе растворов, содержащих такие катионы, происходит восстановление металла, а не катионов водорода



Если в растворе несколько катионов этой группы, в первую очередь на катоде восстанавливается металл с наибольшей величиной ОВ-потенциала.

3. Ионы металлов, потенциал которых сравнительно мало отличается от потенциала воды. К ним относятся катионы металлов, расположенных в стандартном ряду напряжений примерно между алюминием и водородом ($-1,6 \text{ В} < \varphi^\circ < 0 \text{ В}$).

Для этой группы окислителей процессы катодного восстановления сильно зависят от условий электролиза (прежде всего – плотности тока). В одних случаях может происходить восстановление катионов металла, в других – катионов водорода, в третьих – их совместное восстановление. При достаточно большом токе электролиза можно добиться осаждения этих металлов на катоде.

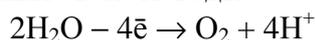
Анодные процессы при электролизе водных растворов

Электролиз с нерастворимым (инертным) анодом

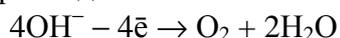
Очередность окисления, как и восстановления, частиц при электролизе определяется величиной их ОВ-потенциала. В первую очередь на аноде окисляются частицы с более низким потенциалом.

Если анод изготовлен из металла, имеющего очень высокий потенциал, окислению при электролизе подвергаются частицы раствора электролита. Это случай электролиза с нерастворимым (инертным) анодом. В качестве таких анодов в технике используют электроды из золота, платины и других малоактивных металлов, а также неметаллические электроды, например, графитовые. При электролизе с нерастворимым анодом последний не претерпевает изменений в ходе процесса и выполняет роль проводника электронов.

Анодные процессы при электролизе водных растворов электролитов необходимо рассматривать с учетом восстановительных свойств воды



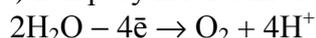
Процесс окисления воды можно представить также уравнением, учитывающим диссоциацию воды с образованием гидроксид-ионов OH^- :



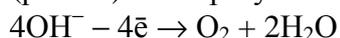
По существу, оба уравнения описывают термодинамически эквивалентные ОВ-системы. ОВ-потенциал этой системы (кислородного электрода), характеризующий восстановительные свойства воды, в значительной степени зависит от pH среды

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{при } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}).$$

Рекомендуется записывать уравнение выделения кислорода на аноде при электролизе кислых и нейтральных растворов ($\text{pH} \leq 7$) как результат окисления молекул воды:



а при электролизе щелочных растворов ($\text{pH} > 7$) – как результат окисления гидроксид-ионов:



Электролиз с растворимым анодом

Если ОВ-потенциал металлического анода ниже, чем потенциал воды и других восстановителей, имеющих у анода, то окислению подвергается металл анода. В качестве растворимых электродов можно использовать многие металлы, даже такие малоактивные, как медь, серебро и другие.

Электролиз с растворимым анодом широко используется в технике для получения чистых металлов, для нанесения металлических покрытий, для очистки меди, никеля, серебра и

других металлов от примесей. Так, электрохимический способ очистки (рафинирования) "черновой" меди проводят электролизом раствора соли меди (+2), используя в качестве растворимого анода черновую медь, а в качестве катода – чистую медь.

Количественные законы электролиза

Количественные соотношения электролиза находят свое отражение в законах М.Фарадея, которые можно сформулировать так:

а) Масса образующегося при электролизе вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит;

б) При электролизе равные количества электричества приводят к превращению эквивалентных количеств веществ.

По существу, законы Фарадея являются формулировкой закона эквивалентов для электролиза: число эквивалентов вещества A , образовавшегося или разложенного при электролизе, равно числу эквивалентов пропущенного через электролит электричества:

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(Q)$$

Эквивалентом электричества является элементарный заряд, равный заряду электрона или других однократно заряженных частиц. Отсюда следует, в частности, что эквивалентом электрона является сам электрон. Так как заряд одного моля электронов есть постоянная Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль, то число молей эквивалентов электричества равно

$$n_{\text{экв}}(Q) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F}$$

где $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества (заряд), Кл; I – ток, А; τ – время пропускания тока, с.