

Шейко С.Г., Міхеєва М.П. (ДонНТУ)

## КІНЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПОНЯТТЯ „НАПРУГА РОЗКЛАДАННЯ”

*Обращается внимание на то, что понятие “напряжение разложения” является понятием электрохимической кинетики. Исходя из этого, авторы статьи возражают против использования понятия “теоретическое или минимальное напряжение разложения”, которое иногда применяется в учебной литературе и равняется разности равновесных потенциалов электродов электролитической ячейки, т.е. является понятием термодинамики. Предлагается обоснование этого понятия сравнением скоростей прямой и обратной реакций на каждом из электродов при разных величинах напряжения, которое на них подается.*

Поняття „напруга розкладання” передбачає мінімальну величину напруги від зовнішнього джерела струму, яка визначається експериментально, необхідну для здійснення безперервного, тривалого електролізу [1-7].

Напруга розкладання ( $U_{\text{розк.}}$ ) складається з напруги, необхідної для переборювання роботи гальванічного елемента, який виникає на електродах електролізера на продуктах електролізу (вона дорівнює електрорушійній силі гальванічного елемента  $E_{\text{г.е.}}$ ), перенапруги ( $\Delta E$ ) і напруги, необхідної для подолання опору у ланцюзі, інакше омичного падіння напруги [ $I \cdot (r_1 + r_2)$ ]:

$$U_{\text{розк.}} = E_{\text{г.е.}} + \Delta E + I \cdot (r_1 + r_2),$$

де  $\Delta E = |\Delta E_{\text{к}}| + \Delta E_{\text{а}}$ ,  $\Delta E_{\text{к}}$  і  $\Delta E_{\text{а}}$  – катодна і анодна перенапруги,  $I$  – сила струму в електролізері,  $(r_1 + r_2)$  – опір у провідниках I і II роду.

З формули видно, що  $U_{\text{розк.}}$  перевищує  $E_{\text{г.е.}}$ . Тим не менш, автори підручників [8-16] вводять поняття „теоретична напруга розкладання” або „мінімальна напруга розкладання”, у кожному випадку прирівнюючи її значення до  $E_{\text{г.е.}}$ . Тим самим вони вводять в оману студентів, оскільки при напрузі, яка визначається терміном „теоретична або мінімальна напруга розкладання” електроліз не відбувається.

З другого боку, величина  $U_{\text{розк.}}$  є характеристикою нерівноважної системи, тобто кінетичною характеристикою системи, в якій перебігає електроліз, в той час як  $E_{\text{г.е.}}$  характеризує рівноважну систему, коли струм відсутній.  $E_{\text{г.е.}}$  була б мінімальною напругою розкладання, якщо б електроліз можна було проводити безкінцево повільно, як термодинамічно зворотний процес ( $I \rightarrow 0$ ). Реальний електроліз перебігає тільки при наявності струму на електродах. Таким чином, величина  $U_{\text{розк.}}$  залежить не тільки від природи системи, температури, тиску, концентрації розчину (термодинамічних параметрів), як і  $E_{\text{г.е.}}$ , але і від силу струму у ланцюзі.

Розрахунок значення зовнішньої напруги, яке потрібно перевищити для проведення тривалого електролізу (як  $E_{\text{г.е.}}$ , що дорівнює різниці рівноважних потенціалів електродів) дуже корисно в практичних цілях, але називати цю напругу „теоретичною або мінімальною напругою розкладання” не можна із-за термодинамічного характеру  $E_{\text{г.е.}}$ .

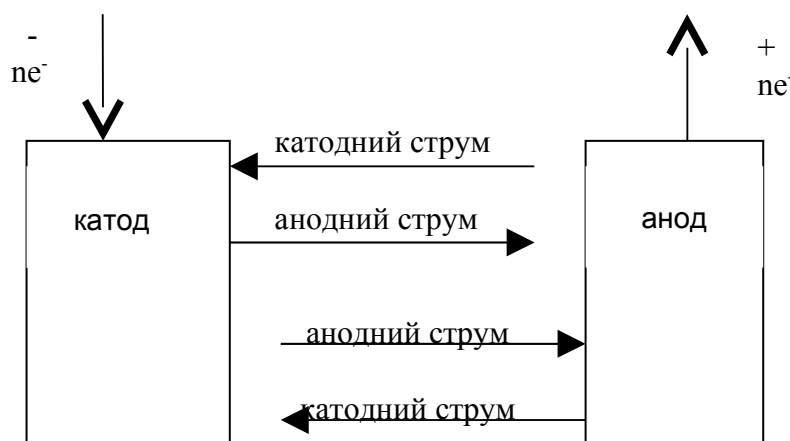
Напругу розкладання як мінімальну напругу, при якій починається тривалий електроліз, можна приблизно розрахувати, додаючи до  $E_{\text{г.е.}}$  перенапругу  $\Delta E$ , використовуючи довідкові матеріали [2, 4, 5, 16].

Розрахунок  $U_{\text{розк.}}$ , як  $E_{\text{г.е.}}$ , приведе до того, що не можна правильно викласти у темі „Електроліз” послідовність розрядки конкуруючих часток без урахування перенапруги.

Малого зміщення потенціалу електрода від його рівноважного значення (величина перенапруги на електроді дуже мала) достатньо для того, щоб на електроді з помітною швидкістю протікав електроліз, лише для електродів з великим струмом обміну (неполяризуємих), наприклад, для більшої частини металевих.

В навчальній літературі [1-16] відсутнє кінетичне обґрунтування поняття „напруга розкладання”, яке ґрунтується на порівнянні швидкостей катодної (відновлення) і анодної (окислення) реакцій на кожному з електродів при різних величинах напруги, яка подається ззовні на електроди. Кінетичний підхід пояснює відсутність тривалого електролізу у тому випадку, коли на електроди електролізера подається невелика напруга (менша за напругу розкладання). Здається, що для студентів, які знайомились у курсі загальної хімії з розділом „швидкість хімічних реакцій”, наступне пояснення буде зрозумілим і корисним.

На електродах електролізера завжди протікають оборотні реакції (катодна і анодна). Наприклад, на катоді внаслідок катодної реакції виникає катодний струм (переноситься потоком заряджених часток, які рухаються до катода і відновлюються на ньому), а внаслідок анодної реакції - анодний струм (переноситься потоком заряджених часток, які попередньо окислились на катоді і рухаються від нього) (дивись нижче приведену схему).



У працюючому електролізері переважаючою реакцією (що протікає з більшою швидкістю) на катоді є катодна, на аноді – анодна. Обидві вони є наслідком подання на електроди зовнішньої напруги. Домовимося називати переважаючу реакцію на електроді прямою, а ту, яка йде одночасно з нею, але з меншою швидкістю, зворотною. Сумарний струм на кожному з електродів розраховується за формулою:

$$I = I - \overset{u}{I} \quad (1)$$

Помітні сліди продуктів електролізу на електродах з'являються за короткий час при пропусканні електричного струму крізь розплави або розчини електроліту. Електрорушійна сила гальванічного елемента, що виникає на продуктах електролізу, перешкоджає подальшому проходженню електричного струму і він припиняється, коли зворотно спрямована електрорушійна сила стає рівною зовнішній напрузі.

З точки зору кінетики це означає, що по мірі накопичення продуктів електролізу на електродах збільшуються швидкості зворотних реакцій: швидкість анодної реакції на катоді електролізера (або, що теж саме, швидкість

реакції окислення на аноді гальванічного елемента) і швидкість катодної реакції на аноді електролізера (або, що те ж саме, швидкість реакції відновлення на катоді цього ж гальванічного елемента). Сумарний струм на кожному з електродів, який розраховується за формулою (1), зменшується.

Швидкості зворотних реакцій обмежуються концентрацією (тиском) продуктів електролізу. Вони можуть збільшуватись тільки до певної межі і ніколи не перевищують швидкостей прямих реакцій. Наприклад, у випадку виникнення газових електродів (на продуктах електролізу) тиск газу, який насичує електрод, збільшується тільки до моменту, поки він не стає рівним атмосферному тиску. За цієї умови газ виділяється в атмосферу, а його тиск на електроді залишається постійним.

При поданні на електроди зовнішньої напруги, що менша за напругу розкладання, сумарний струм на кожному з електродів, який розраховується за формулою (1), малий і називається залишковим [17, 18].

Якщо до електродів електролізера прикласти ззовні напругу, що дорівнює електрорушійній силі гальванічного елемента, що має виникнути, то дуже швидко настає момент, коли швидкості прямої і зворотної реакцій на кожному з електродів стають рівними ( $v = v'$ ). Це стан хімічної рівноваги. Електроліз припиняється.

Тривалий електроліз стає можливим тільки у тому випадку, коли зовнішня напруга перевищує  $E_{г.е.}$  на величину перенапруги ( $\Delta E$ ). Тоді електрохімічні системи на електродах (які складаються з прямої і зворотної реакцій) виходять зі стану рівноваги таким чином, що швидкості прямих реакцій на електродах стають більшими швидкостей зворотних реакцій.

Для збільшення швидкості електролізу можна проводити процес таким чином, щоб прямі реакції на електродах були єдиними. Це стан „загнаної хімічної рівноваги”. Зовнішня напруга у цьому випадку повинна значно перевищувати електрорушійну силу виникаючого гальванічного елемента. Так проводять електроліз у промисловості.

Правильне розуміння понять сучасної електрохімічної парадигми, у тому числі „напруга розкладання”, і процесів, які відбуваються на електродах, є основою, необхідною для успішного оволодіння студентами - майбутніми фахівцями - електрохімічними технологіями, які використовуються у матеріальному виробництві.

#### Література

1. Химический энциклопедический словарь. /Гл. ред. И.Л.Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учеб. для вузов. – М: Металлургия, 1976. – 543 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х частях. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
4. Новиков Г.И. Основы общей химии: Учеб. пособие для химико-технолог. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 431 с.
5. Курс физической химии: Учеб. пособие для хим. спец. универс. /Под ред. Я.И.Герасимова. Т. 2. – 2 – е изд., - М.: Химия, 1973. – 623 с.
6. Угай Я.И. Общая химия: Учеб. для студентов хим. спец. универс.-2 – е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 440 с.
7. Практикум по физической химии: Учеб. пособие для студентов химико-технол. спец. вузов. /Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.А. и др.; Под ред. И.В. Кудряшова. – 4 – е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.

8. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1990. – 351 с.
9. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. /Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. – 2 – е изд. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
10. Приседский В.В., Виноградов В.М., Ожерельев Д.И., Семькин В.С. Курс общей химии в примерах. Учеб. пособие для студентов техн. вузов.: В 2-х частях. Ч.2. Киев.: ИСДО, 1996. – 226 с.
11. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В 2-х книгах: кн. 2 – М.: Химия, 1990. 481- 846 с.
12. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студентов хим. и биол. спец. пед. ин-тов /Д.П. Добычин, Л.И. Каданер, В.В. Серпинский и др. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
13. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1994. – 480 с.
14. Общая химия: Учеб. для нехим. спец. универс. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Е.М. Соколовской, Г.Д. Вовченко, Л.С. Гузеев. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 726 с.
15. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений: Учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений. – 6–е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 320 с.
16. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук: В 2 – х частях. Ч. 2. – М.: Мир, 1983. – 520 с.
17. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. 4 – е изд. – Л.: Химия, 1974. – 567 с.
18. Харин С.Е. Физическая химия: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – Киев: Изд-во Киевс. ун-та, 1961. – 555 с.