

541
745

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА
ДЗЕРЖИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)

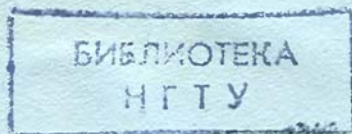
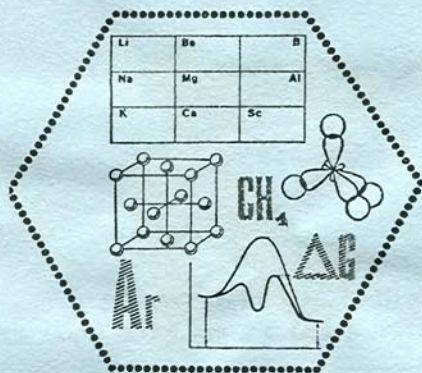
Кафедра «ХИМИЯ»

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ЧАСТЬ 1

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для студентов специальностей 210200, 250200, 250100, 250400, 170500, 170600,
330200, 150200, 100400, 230201 всех форм обучения



Нижний Новгород 2009

Составители: В.Ф. Макаров, Ю.В. Прусов

УДК 541

Электрохимия: метод. указания для студентов специальностей 210200, 250200, 250100, 250400, 170500, 170600, 330200, 150200, 100400 всех форм обучения. В 2 ч. Ч 1 /НГТУ им. Р.Е. Алексеева; Сост.: В.Ф. Макаров, Ю.В.Прусов.- Н. Новгород, 2009. - 18 с.

Методические указания содержат теоретические сведения по теме "Электрохимия", соответствующие рабочей учебной программе.

541
Э 45 Бр.
Электрохимия. Ч.1.
2009 0-00

БФ

зетная.
Заказ 127.

Э. Алексеева.
та, 24.

государственный
гет
09

сб

ВВЕДЕНИЕ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы.

Рассмотрим вначале общие закономерности электрохимических процессов, относящиеся как к превращению химической энергии в электрическую, так и к превращению электрической энергии в химическую. К ним относятся законы Фарадея, термодинамика и кинетика электрохимических процессов.

1. Законы Фарадея

В 1833 г. английский ученый Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде.

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

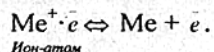
- 1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;
- 2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484 или округленно 96500 Кл (А·с), или один фарадей электричества. Постоянную Фарадея (F) можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивалентов вещества несет $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (число Авогадро), а элементарный заряд равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда $F = 6,0220 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,484$ или $\approx 96\,500$ Кл.

Таким образом, зная количество вещества, испытавшего превращения на электроде, можно определить количество прошедшего через электрохимическую ячейку электричества. На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

2. Понятие об электродном потенциале

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. Металлы имеют кристаллическое строение. В узлах решеток расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией является взаимодействие поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

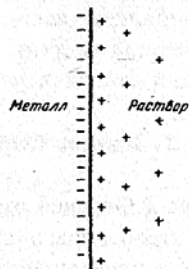
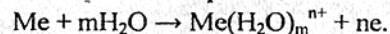
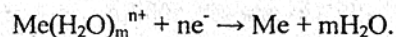
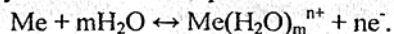


Рис. 1. Двойной электрический слой на границе раздела металл – раствор

Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл – раствор возникает двойной электрический слой (рис. 1). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом или потенциалом электрода. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией, протекает обратная реакция – восстановление ионов металла до атомов:



С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, и устанавливается равновесие:



Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом. Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают, и оно записывается в виде



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

3. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить гальванический элемент Даниэля – Якоби, схема которого приведена на рис. 2. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой, и устанавливается равновесие: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой, и устанавливается равновесие: $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$, поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево, и произойдет разряд ионов меди.

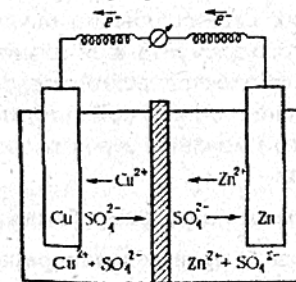
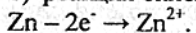


Рис. 2. Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь).

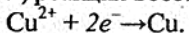
Итак, при работе элемента Даниэля – Якоби протекают следующие процессы:

1) реакция окисления цинка



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

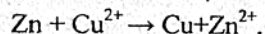
2) реакция восстановления ионов меди



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

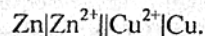
3) движение электронов во внешней цепи;

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



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т. е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя линиями. Схема элемента Даниэля – Якоби, например, записывается в виде



Для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Как видно, внутри гальванического элемента идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т. е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. С помощью гальванического элемента можно совершить электрическую работу за счет энергии химической реакции.

4. Электродвижущая сила элемента

Электрическая работа равна произведению разности потенциалов на количество электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется

электродвижущей силой (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Если на электродах превращается один моль эквивалентов вещества, то по закону Фарадея через систему протекает один фарадей электричества, при превращении одного моля вещества – n фарадеев электричества, равное числу молей эквивалентов в одном моле вещества. Таким образом, максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества $A_{м.э}$ равна

$$A_{м.э} = nFE_3, \quad (1)$$

где E_3 – ЭДС гальванического элемента.

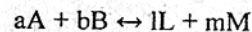
С другой стороны, максимальная полезная работа $A_{м.р}$, которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции:

$$A_{м.р} = -\Delta G. \quad (2)$$

Так как $A_{м.р} = A_{м.э}$, то, приравняв правые части уравнений (1) и (2), получаем

$$E_3 = -(\Delta G/nF). \quad (3)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать величину E_3 и наоборот. Уравнение (3) показывает связь химической и электрической энергии. Энергия Гиббса реакции зависит от активностей a или парциальных давлений p реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции



энергия Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равна

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}, \quad (4)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции. Для газообразных реагентов и продуктов реакции в уравнении (4) вместо активностей подставляют парциальные давления соответствующих веществ. Подставляя уравнение (4) в уравнение (3), получаем

$$E_3 = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_L^l a_M^m}. \quad (5)$$

При стандартных условиях, т. е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем

$$E_3 = -\left(\frac{\Delta G^0}{nF}\right) = E_3^0, \quad (6)$$

где E_3^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (5) и (6) получаем уравнение для ЭДС элемента

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_L^l a_M^m}. \quad (7)$$

Для газообразных веществ в уравнении (7) активности заменяют парциальными давлениями соответствующих веществ. При активностях реагентов и

продуктов реакции, равных единице, т.е. при $a_B = a_D = c_L = a_M = 1$, получаем $E_3 = E^0$. Стандартной называется ЭДС элемента, если парциальные относительные давления исходных веществ и продуктов реакции равны единице или активности исходных веществ и продуктов реакций равны единице. Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (6), если известны значения стандартных энергий Гиббса реакции ΔG^0 . Последние легко рассчитать, зная энергию Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ. В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля – Якоби:

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn} a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}} \quad (8)$$

Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице ($a_{тв. фазы} = 1$). Поэтому уравнение (8) упрощается:

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Рассчитаем стандартную ЭДС элемента. Стандартная энергия Гиббса реакции элемента Даниэля–Якоби равна $-212,3$ кДж/моль или $-212,3$ кВт·с/моль (см. справочник термодинамических величин). Стандартная ЭДС элемента Даниэля–Якоби при 298 К равна

$$E_3^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} = \frac{-212,3 \text{ кВт} \cdot \text{с} / \text{моль}}{2 \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с} / \text{моль}} = 1,1 \text{ В}.$$

5. Измерение ЭДС гальванических элементов

Прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью обычного вольтметра можно получить значение напряжения U , которое не равно ЭДС элемента E_3 , т.е. $U < E_3$.

Разница между ЭДС и напряжением обусловлена омическим падением напряжения внутри элемента при прохождении тока и другими эффектами. Поэтому измерение ЭДС обычно проводят вольтметром, имеющим высокое омическое сопротивление (высокоомный вольтметр). Вследствие высокого омического сопротивления вольтметра мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

6. Потенциалы металлических и газовых электродов

ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов электродов:

$$E_3 = \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_a,$$

где \mathcal{E}_k – потенциал положительного электрода (в элементе катод); \mathcal{E}_a – потенциал отрицательного электрода (в элементе анод).

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, то относительный потенциал второго электрода будет равен ЭДС элемента. Таким образом, можно определить относительный потенциал любого электрода. В настоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы, которые используются при решении теоретических и практических задач.

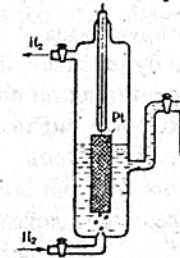
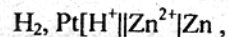


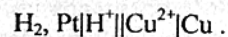
Рис. 3. Схема водородного электрода

Стандартный водородный электрод. В настоящее время за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод состоит из платинированной платины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101 кПа ($p = 1 \text{ атм}$), и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице (рис. 3). Водородный электрод относится к газовым электродам, т.е. электродам, в котором по крайней мере один из реагентов является газообразным. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, то газовые электроды содержат проводники 1-го рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (ионы его не переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника 1-го рода для стандартного водородного электрода служит платина. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор, идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$. Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно считают за нуль потенциал стандартного водородного электрода, т.е. потенциал при $p(H_2) = 1 \text{ атм}$ (101 кПа) и $a_{H^+} = 1$ моль/л.

Водородная шкала потенциалов. Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид



а схема элемента для измерения потенциала медного электрода—

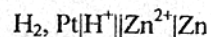


Электро движущая сила элемента равна разности потенциалов правого (\mathcal{E}_n) и левого (\mathcal{E}_l) электродов:

$$E_3 = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_l \quad (9)$$

А так как потенциал левого электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале E — это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод.

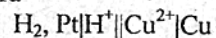
Обычно индексы «п» и «л» при обозначении потенциалов опускаются, и потенциалы записываются через \mathcal{E} с индексами исходных веществ и продуктов реакции, например $\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ или $\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$. Соответственно для водородно-цинкового элемента



ЭДС равна

$$E_3 = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

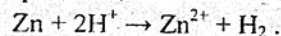
Для медно-водородного элемента



ЭДС рассчитывают по уравнению

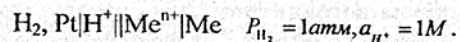
$$E_3 = \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Электро движущая сила элемента и соответственно потенциал по водородной шкале можно определить или экспериментально, или термодинамически по известным значениям энергии Гиббса токообразующих реакций. Например, токообразующей реакцией в водородно-цинковом элементе будет

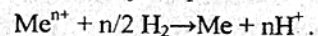


По термодинамическим данным можно найти энергию Гиббса этой реакции ΔG и по уравнению (3) рассчитать ЭДС элемента.

Потенциалы металлических электродов. При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$. При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называется равновесным потенциалом металла. Для его измерения нужен гальванический элемент



Токообразующей в этом элементе будет реакция



Поскольку $\mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, ЭДС элемента равна потенциалу электрода по водородной шкале $E_3 = \mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Так как по условию $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}, a_{\text{H}^+} = 1 \text{ M}$, то

$$\mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (10)$$

где $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность ионов металла.

Уравнение (10) называется уравнением Нернста. Переходя из натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (10) $T = 298 \text{ K}$ и соответствующие значения R и F , получаем

$$\mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($a \approx C$), в уравнении (10) активность можно заменить концентрацией. Величина $\mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода. Значение $\mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ можно получить при $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$. Тогда $\lg a_{\text{Me}^{n+}} = 0$ и $\mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, следовательно, стандартным потенциалом металлического электрода называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с активностью их, равной 1.

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в приложении (табл. 1), которая является одновременно и рядом стандартных электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру восстановительной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например, литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из таблицы видно, что к наиболее сильным окислителям принадлежат ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Металлический проводник не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые металлы, поэтому они чаще всего используются при создании газовых электродов.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примерах водородного и кислородного электродов. Равновесие на водородном электроде

выражается уравнением $2H^+ + 2e = H_2$. Уравнение для расчета потенциала водородного электрода можно вывести так же, как было выведено уравнение для расчета потенциала металлического электрода. Оно имеет вид для 298 К

$$\mathcal{E}_{H^+/H_2} = \mathcal{E}_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}, \quad (11)$$

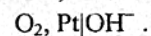
где a_{H^+} – активность ионов H^+ в электролите; P_{H_2} – относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg[H^+] = -pH$, получаем

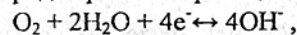
$$\mathcal{E}_{H^+/H_2} = -0,295 \lg P_{H_2} - 0,059 pH.$$

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и рН.

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого металлическую пластину, например Pt, необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-):



Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению



то выражение равновесного потенциала имеет вид для 298 К

$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{O_2} a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}. \quad (12)$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение $\frac{0,059}{4} \lg a_{H_2O}^2$ вводят в \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^0 :

$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^0 + 0,0147 \lg \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}. \quad (13)$$

где \mathcal{E}_{O_2/OH^-}^0 – стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В.

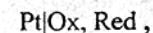
Подставляя в уравнение (13) значение $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ (K_w – ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 К) и $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем

$$\mathcal{E}_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{O_2} - 0,059 pH. \quad (14)$$

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением рН. По уравнению (14) можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях рН и давлении кислорода.

Потенциалы окислительно-восстановительных (редокс) электродов. Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к окислительно-восстановительным (редокс-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К металлу в редокс-электродах предъявляются те же требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести систему $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$.

В общем виде равновесие на электроде для простых систем записывается уравнением $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$. А схема электрода соответственно может быть записана в форме

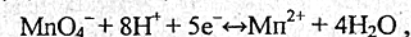


где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокс-электрода имеет вид

$$\mathcal{E}_{Ox/Red} = \mathcal{E}_{Ox/Red}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (15)$$

В более сложных редокс-процессах участвуют ионы OH^- или H^+ ; как и потенциалы кислородного и водородного электродов, редокс-потенциалы зависят от рН. Например, для системы,



в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} – восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением

$$\mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{5F} \lg \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}. \quad (15a)$$

Под знаком логарифма в уравнении (15a) отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях (за исключением очень концентрированных растворов) остается постоянной и вводится в значение \mathcal{E}^0 . Подставляя числовые значения величин R и F в уравнение (15a) и учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем для температуры 298 К

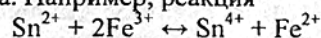
$$\mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + 0,012 \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} - 0,094 pH$$

Как видно, редокс-потенциал относительно мало зависит от активности ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется с изменением рН раствора. Значения стандартных потенциалов некоторых редокс-электродов приведены в приложении (табл. 1).

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная спо-

способность систем возрастает со сдвигом редокс-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений. В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительная способность систем также зависит от активности окисленной и восстановительной форм вещества, а для реакций с участием ионов H^+ и OH^- и от pH. Например, окислительная способность ионов MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} растет с уменьшением pH.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов редокс-электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. Например, реакция



при $a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Sn^{2+}} = 1M$ пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что электрод Fe^{3+}/Fe^{2+} является катодом, т.е. электродом-окислителем:

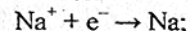
$$E_0 = \mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \mathcal{E}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,62В.$$

7. Электролиз

Общие понятия. Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая электролизером, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. В расплаве хлорида натрия имеются ионы Na^+ и Cl^- . Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:

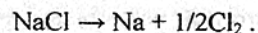
а) восстановление ионов Na^+ до металлического натрия (катодный процесс) на отрицательном электроде, т.е. электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока:



б) окисление ионов Cl^- до газообразного хлора (анодный процесс) на положительном электроде, с которого электроны идут во внешнюю цепь:



Суммарная реакция такова:



Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т.е. возникает электродная поляризация. Вследствие ка-

тодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным. Поэтому разность потенциалов электродов при прохождении тока $E_i = \mathcal{E}_{i,a} - \mathcal{E}_{i,k}$ при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов электродов $E_0 = \mathcal{E}_{p,a} - \mathcal{E}_{p,k}$.

Напряжение электролизера складывается из разности равновесных потенциалов E_0 (ЭДС), поляризации анода и катода $\Delta\mathcal{E}$ и омического падения напряжения в проводниках 1-го и 2-го рода $I(r_1 + r_2)$:

$$U = E_0 + \Delta\mathcal{E} + I(r_1 + r_2), \quad (16)$$

где $\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_k + \Delta\mathcal{E}_a$.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением тока возрастает вследствие поляризации и омических потерь. Увеличение напряжения по сравнению с ЭДС приводит к перерасходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Из уравнения (16) видно, что напряжение может быть снижено уменьшением сопротивления электродов и электролита, а также поляризации электродов. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением тока и применением электродов-катализаторов. Иногда поляризация при электролизе играет положительную роль.

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном примере электролиза расплава $NaCl$ в электролите находились лишь один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза была простая. Однако часто в электролите присутствуют несколько видов катионов и анионов. Например, в водных растворах солей кроме анионов и катионов соли всегда имеются ионы H^+ и OH^- :



При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность. Так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. прием электронов окислителем, то в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители. На катоде прежде всего протекает реакция с наиболее положительным потенциалом.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы:

а) ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и других металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов выше (левее) алюминия. В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Металлы могут быть получены

лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы H^+ отсутствуют;

б) окислители, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , платиновых металлов, а также кислород, галогены, диоксид свинца и др. При наличии этих веществ в растворе или у электрода они разряжаются в первую очередь, и разряд ионов H^+ не происходит;

в) ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом. При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности выделения металлов на катоде. Однако следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активности ионов H^+ , равной 1, т.е. $pH = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее. Например, при $pH=5,0$, $p_{H_2} = 1$ и $25^\circ C$ $\mathcal{E}_{H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH = -0,295V$. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. Как видно, при $pH = 5,0$ потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Во-вторых, выделение водорода на катоде происходит с более высоким перенапряжением по сравнению с перенапряжением разряда многих металлов.

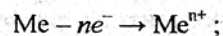
При электролизе часть количества электричества расходуется на выделение водорода, часть – на выделение металла. Доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$V_j = \frac{Q_j}{Q} 100,$$

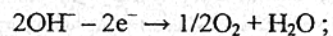
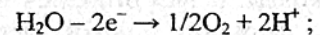
где V_j – выход по току j -го вещества; Q_j – количество электричества, израсходованное на превращение j -го вещества; Q – общее количество электричества, прошедшее через электрод.

На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т.е. отдача электронов восстановителем, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

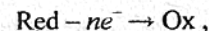
а) растворение металла:



б) окисление молекул H_2O и ионов OH^- :



в) окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода:



где Ox и Red – окисленная и восстановленная форма вещества соответственно.

Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают также другие процессы, например разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы. Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, имеет более положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов, а также графит. Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например никель и железо в щелочном растворе, свинец в H_2SO_4 , титан, тантал, нержавеющая сталь. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев называется пассивностью металла.

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде может окисляться или ион OH^- , или другие ионы, или недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Потенциал кислородного электрода в широкой области pH отрицательнее потенциалов галоидных ионов (за исключением иона I^-). Однако при наличии в растворе ионов галогенов вследствие высокой поляризации реакции выделения кислорода в первую очередь на аноде выделяется иод, затем – бром. При наличии ионов Cl^- в растворе при малых плотностях тока идет выделение кислорода, при высоких плотностях тока наряду с этой реакцией идет также окисление ионов Cl^- и выделение Cl_2 . Фтор из-за положительного значения потенциала не может быть выделен из водных растворов на аноде, его получают электролизом расплавленных фторидов. На аноде не окисляются также ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода.

Применение электролиза. Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы он ни применялся.

В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях.

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды. На катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают при физической и химической обработке руд. Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, золота, серебра, свин-

ца, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, выпадают из анода в виде шлама.

На катоде в первую очередь выделяется металл, имеющий наиболее положительный потенциал. Так как потенциалы меди, серебра, свинца и олова положительнее, чем потенциалы других металлов (примесей), то каждый из этих металлов в первую очередь выделяется на катоде, а примеси остаются в растворе. При малой концентрации примесей их потенциалы в соответствии с уравнением Нернста сдвигаются в сторону отрицательных значений, что способствует преимущественному выделению на катоде основного металла. Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия). При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом – или металл покрытия, или нерастворимый электрод. На катоде происходит выделение металла покрытия: $Me^{n+} + ne^{-} \rightarrow Me$.

Электролиз в химической промышленности используется для получения многих ценных продуктов: водорода и кислорода из воды (для снижения омических потерь электролиз ведут в растворе NaOH); хлора и щелочи из раствора NaCl; фтора из расплава смеси NaF и HF; окислителей: пероксида водорода, перманганата калия, хлоратов, гипохлорита, хроматов и подобных, некоторых органических веществ, например анилина из нитробензола.