

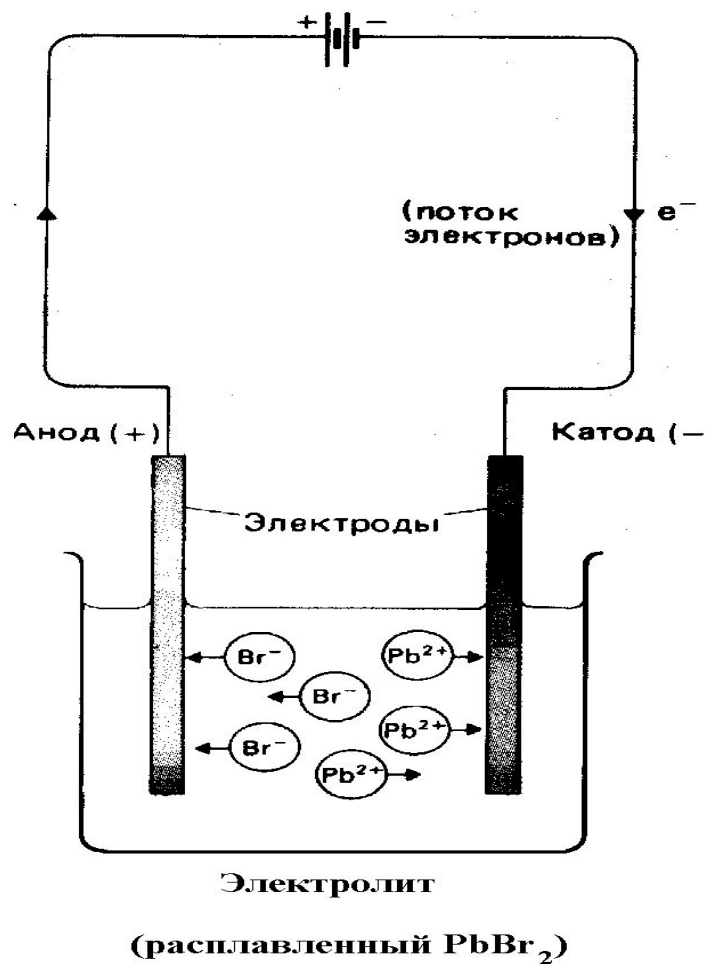
Лекция 6. Химические ОСНОВЫ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Давыдов Виктор Николаевич
проф. каф. экологического менеджмента
ИНЖЭКОН

Электролиз

- совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Электролиз расплава бромида свинца



Процессы на электродах электролизера

Анод (+): окисление $2\text{Br}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2$

Катод (-): восстановление $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$

Особенности электролиза водных растворов

1. Имеется несколько типов частиц, которые могут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде.

Пример:

Водный раствор хлорида натрия содержит анионы: Cl^- , катионы: Na^+ , а также молекулы воды.

Какие частицы будут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде?

Последовательность реакции на электродах различных ионов определяется:

1. Химической природой электродов
2. Окислительно-восстановительным (электродным) потенциалом реакции

1. Инертные и активные электроды

Инертные электроды: Pt, графит в реакциях на электродах не участвуют.

Активные электроды: Cu, Fe, Zn, Ni... принимают активное участие в реакциях.

Например, в нашем случае:

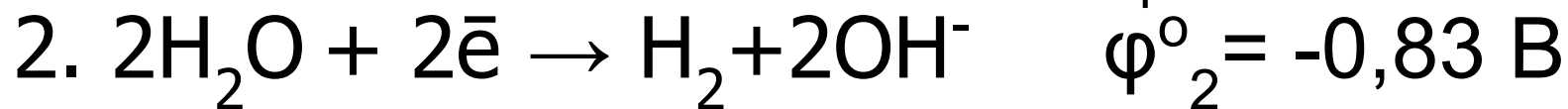
Анод (окисление): $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$

$\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$

2. Окислительно-восстановительный потенциал реакции (на инертном электроде)

А) На катоде сначала восстанавливаются частицы, реакции которых соответствует больший окислительно-восстановительный (электродный) потенциал;

Принципиально возможно восстановление на катоде следующих частиц:

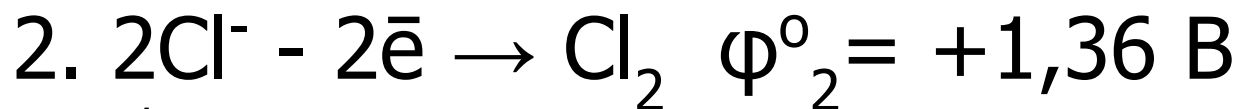
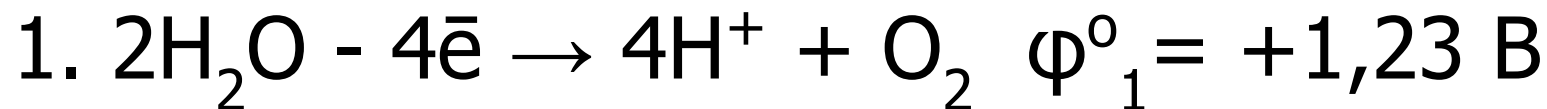


Самый большой окислительно-восстановительный потенциал имеет 2 реакция. Поэтому на катоде будет восстанавливаться вода (реакция 2).

Б) На аноде сначала окисляются частицы, реакции которых соответствует меньший окислительно-восстановительный потенциал.

Сначала восстанавливаются бескислородные анионы, затем вода, затем кислородсодержащие анионы.

В нашем примере принципиально возможно окисление на аноде следующих частиц:



$\varphi^{\circ}_1 < \varphi^{\circ}_2$ Следовательно на аноде должна окисляться вода, однако на большинстве электродов окисляются хлорид-ионы.

Это связано с явлением, которое называется перенапряжением.

Перенапряжение

- добавочная по отношению к расчетной ЭДС, которую нужно приложить к электродам, чтобы осуществить окислительно-восстановительный процесс.

Электрод	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В	Электрод	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В
Железо	HCl	0,5	Цинк	H ₂ SO ₄	1
Серебро	HCl	0,7	Свинец	H ₂ SO ₄	1,3

Законы Фарадея (1827)

1. Масса выделившегося на электроде вещества пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.
2. Одинаковые количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их химических эквивалентов.

Постоянная Фарадея

$$F = 96500 \text{ Кл/моль экв.}$$

$$n_{\text{экв}}(\text{В}) = Q/F = It/F$$

Q- количество электричества, Кл

I - ток, А

t - время, с

$$m(\text{В}) = M_{\text{экв}} n_{\text{экв}}(\text{В}) = M_{\text{экв}} It/F$$

Пример

Через расплавленный бромид свинца пропускали ток силой 2А в течение 30 минут. Какая масса свинца выделилась?

Решение

Катод (-): восстановление $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$

Из уравнения: $n(\text{Pb})/n(\bar{e}) = 1/2$

$$n(\bar{e}) = Q/F = It/F =$$

$$= 2\text{А} \cdot 1800\text{с} / 96500\text{Кл/моль } \bar{e} = 0,037 \text{ моль}$$

$$n(\text{Pb}) = 1/2 \cdot 0,037 \text{ моль} = 0,0185 \text{ моль}$$

$$m(\text{Pb}) = 0,0185 \text{ моль} \cdot 207 \text{ г/моль} = 3,83 \text{ г}$$

Ответ: выделилось 3,83 г свинца

Задача

Сколько времени нужно пропускать ток 10 А через раствор поваренной соли, чтобы получить 44,8 л хлора (н.у.)?

Решение

Анод (-): окисление $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$

$$n(\text{Cl}_2) = 44,8 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 2 \text{ моль}$$

Из уравнения:

$$n(\text{Cl}_2)/n(\bar{e}) = 1/2 n(\bar{e}) \quad n(\bar{e}) = 2 n(\text{Cl}_2) = 4 \text{ моль}$$

$$n(\bar{e}) = Q/F = It/F =$$

$$= 10\text{А} \cdot t \text{ с} / 96500 \text{ Кл/моль} \quad \bar{e} = 4 \text{ моль}$$

$$t \text{ с} = 38600 \text{ с}$$

Ответ: Ток следует пропускать 38600 с

Темы коротких сообщений

1. Современные ингибиторы коррозии: история создания, химический состав, области применения.
2. Протекторная защита и электрозащита металлов от коррозии: принцип действия, области применения.
3. Гальванопластика: история, принцип действия, области применения.
4. Использование электролиза для создания газовых смесей для дыхания под водой: электроланг А.Н. Лодыгина, системы жизнеобеспечения современных подводных лодок.

Благодарю за внимание!