

ЭЛЕКТРОЛИЗ.
ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ.



VI. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это процесс, протекающий под действием постоянного электрического тока. Осуществляется в *электролизерах* – устройствах, превращающих электрическую энергию постоянного тока в энергию химической связи.

Рассмотрим на примере электрохимической системы (ЭХС) Даниэля – Якоби:

Пусть $\varepsilon_{\text{внеш}}$ – внешняя разность потенциалов (от внешнего источника), а ЭДС – собственная разность потенциалов (дает химическая реакция)

$\varepsilon_{\text{внеш}} = 0$	$\varepsilon_{\text{внеш}} = \text{ЭДС}$	$\varepsilon_{\text{внеш}} > \text{ЭДС}$
ЭХС работает как гальванический элемент	ЭХС находится в обратимом состоянии	ЭХС работает как электролизер
(-)А(Zn): $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^0 - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	(+)А(Cu): $\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
(+)К(Cu): $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	(-)К(Zn): $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$
$\Sigma: \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\Sigma: \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$	$\Sigma: \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$

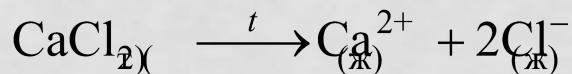
Электрод, на котором протекает процесс восстановления называется *катодом*. Он подсоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника тока. На *аноде* протекает процесс окисления, он присоединяется к положительному полюсу.

Электролиз происходит при вполне определенной разности потенциалов. Эта разность называется *потенциал разложения*, т.е. минимальная разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного соединения. У каждого соединения свой потенциал разложения. Например:

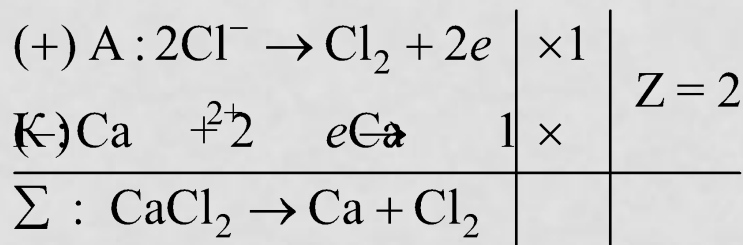
Вещество...	ZnSO ₄	NiCl ₂	KOH	AgNO ₃	HCl
E ⁰ _{разл} , В...	2.35	1.85	1.67	0.7	-1.3

Электролиз бывает:

1. **Электролиз расплавов.** Например, хлорид кальция CaCl₂, имеющий ионную кристаллическую решетку, в расплаве существует в виде ионов



которые разряжаются на электродах



2. Электролиз растворов с инертным анодом.

В качестве инертного анода чаще всего используют С или Pt. В водных растворах электролитов появляется второе вещество — вода.

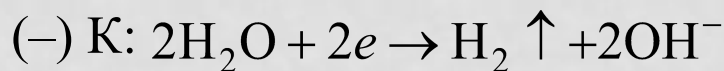
В отсутствие гидролиза соли водородный показатель раствора $\text{pH} = 7$, при гидролизе соли по аниону $\text{pH} > 7$ (избыток анионов OH^-), при гидролизе по катиону $\text{pH} < 7$ (избыток катионов H^+). Молекулы воды, катионы водорода и гидроксид-анионы наряду с ионами растворенной соли могут участвовать в электродных реакциях.

Из электродных процессов наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии.

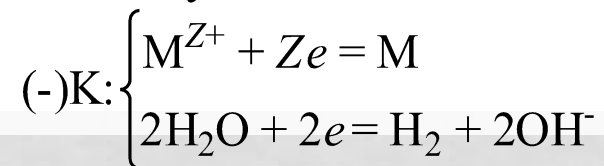
Для написания уравнений реакций при электролизе растворов необходимо знать *ряды разряжаемости ионов*.

Ряды разряжаемости катионов. По отношению к электрическому току в водных растворах все катионы подразделяются на три группы:

– **Трудноразряжаемые** (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и т.д.). Сами из водных растворов не восстанавливаются, вместо них на катоде разряжается вода:

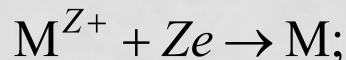


– **Среднеразряжаемые** (Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т.д.). Разряжаются на катоде параллельно с молекулами воды:



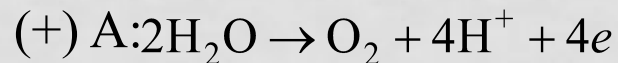
На практике, изменяя концентрацию раствора, силу тока и т.п., часто делают таким образом, что преимущественно осуществляется только одна реакция.

– **Легкоразряжаемые** (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} и т.д.). Сами разряжаются на катоде:



Ряды разряжаемости анионов. По отношению к электрическому току в водных растворах все анионы подразделяются на две группы:

– **Трудноразряжаемые** (все кислородсодержащие анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , а также F^-). Сами не окисляются на аноде, вместо них окисляется вода:



– **Легкоразряжаемые** (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , OH^-). Сами окисляются на аноде.

3. Электролиз растворов с растворимым анодом (будем изучать во втором семестре).

Количественные соотношения при электролизе были установлены Фарадеем. Однако они справедливы для любых электрохимических систем (в том числе и для гальванических элементов).

Первый закон Фарадея: *масса вещества, подвергшегося электрохимическому превращению на электроде, пропорциональна заряду, прошедшему через систему:*

$$m_i = M_{\text{эx } i} q = M_{\text{эx } i} I \tau,$$

где $M_{\text{эx } i}$ — коэффициент пропорциональности, называемый *электрохимической эквивалентной массой*, г/Кл или г/(А·ч); I — сила тока, А; τ — время пропускания тока, с; q — электрический заряд, Кл.

$M_{\text{эx } i}$ численно равна массе вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании через систему заряда $q = 1$ Кл.

Второй закон Фарадея: *при постоянном заряде, прошедшем через электрохимическую систему, массы веществ, подвергшееся превращению на электродах, соотносятся между собой как молярные массы их эквивалентов при I и $t = \text{const}$.*

$$\frac{m_1}{m_{\text{эKB } 2}} = \frac{M_{\text{эKB } 1}}{M}.$$

Обобщая выражения первого и второго законов можно написать объединенное выражение:

$$m_{\text{пр } i} = \frac{M_i}{z_{\text{ЭКВ } i} F} It \eta_i.$$

η_i – выход по току. Безразмерная величина, ≤ 1 , учитывает потери при электролизе.

Если требуется найти объем газа, выделившегося на электродах, тогда объединенный закон Фарадея записывают как:

$$V_i = \frac{V_{\text{ЭКВ } i}}{F} It,$$

где $V_{\text{ЭКВ } i}$ — молярный объем химического эквивалента газа.