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

$\varepsilon_{внеш} = 0$	$\varepsilon_{внеш}$ = ЭДС	$\varepsilon_{внеш}$ > ЭДС
ЭХС работает как гальванический элемент	ЭХС находится в обратимом состоянии	ЭХС работает как электролизер
(–)A(Zn): $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$	$Zn^0 - 2e \leftrightarrows Zn^{2+}$	(+)A(Cu): $Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$
(+)K(Cu): $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrows Cu^0$	(–)K(Zn): $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$
Σ: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$	Σ: $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrows Zn^{2+} + Cu^0$	Σ: $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

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 $CaCl_2$, имеющий ионную кристаллическую решетку, в расплаве существует в виде ионов

$$CaCl_{2(ж)} \xrightarrow{t} Ca^{2+}_{(ж)} + 2Cl^{-}_{(ж)}$$

которые разряжаются на электродах

$$\begin{array}{l|c|c}
(+)\ A: 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e & \times 1 & \\
(-)\ Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca & \times 1 & Z = 2 \\
\hline
\sum:\ CaCl_2 \rightarrow Ca + Cl_2 & &
\end{array}$$

2. Электролиз растворов с инертным анодом.

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

В отсутствии гидролиза соли водородный показатель раствора pH = 7, при гидролизе соли по аниону pH > 7 (избыток анионов OH^-), при гидролизе по катиону 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:

$$(-)\ K:\ 2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

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

$$(-)K: \begin{cases} M^{Z+} + Ze = M \\ 2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \end{cases}$$

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:

$$M^{Z+} + Ze \rightarrow M;$$

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:

$$(+)\ A: 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

– 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*:

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

где $M_{\text{эх}\,i}$ — 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.

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

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв}\,1}}{M_{\text{экв}\,2}}.$$

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.