

ЛЕКЦИЯ №12 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

12.1. Окислительно-восстановительные реакции.

12.1.1. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными - называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Под степенью окисления (ω) понимают стехиометрическую валентность со знаком "+" или "-".

Знак "+" приписывают более электроположительному элементу (металлу),

"-" – более электроотрицательному (неметаллу).

Стехиометрическая валентность ($V_{\text{СТХ}}$) определяется как частное от деления атомной массы (A) на массу эквивалента ($M_{\text{ЭК}}$) данного атома, т. е. это число эквивалентов в атоме:

$$V_{\text{СТХ}} = A / M_{\text{ЭК}} .$$

Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. **Окисление соответствует увеличению степени окисления элемента, а восстановление – ее уменьшению.**

Во многих пособиях придерживаются толкования окисления как потерю электронов, а восстановления – как их присоединения.

Этот подход, предложенный русским ученым Писаржевским (1916 г.), применим к электрохимическим процессам на электродах, относится к разрядке (зарядке) ионов и молекул.

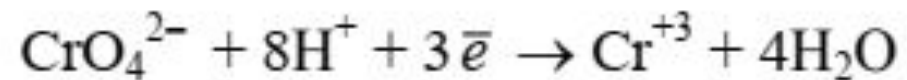
Однако, объяснение изменения степеней окисления как процессов отрыва и присоединения электронов, в общем случае неверно.

Оно может быть применено к некоторым простым ионам типа: $\text{Cl}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Cl}$.

Для изменения степени окисления атомов в сложных ионах типа $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$

уменьшению положительной степени окисления хрома с +6 до +3 соответствует реальное увеличение положительного заряда (на Cr в CrO_4^{2-} реальный заряд $\approx +0,2$ заряда электрона, а на Cr^{+3} – от +2 до +1,5 в разных соединениях).

Перенос заряда от восстановителя к окислителю, равный изменению степени окисления, происходит при этом с участием других частиц, например ионов H^+ :



Представленная запись носит название **полуреакции**.

Атом, находящийся в **высшей степени окисления**, может быть только **окислителем**, если он находится в **низшей степени окисления** – только **восстановителем**,

если он обладает **промежуточной степенью окисления**, то может быть **и окислителем, и восстановителем**.

Например:

N^{+5} (HNO_3), S^{+6} (H_2SO_4) – проявляют только окислительные свойства (высшая степень окисления);

N^{+4} (NO_2), S^{+4} (SO_2) – проявляют окислительные и восстановительные свойства (промежуточные степени окисления);

N^{-3} (NH_3), S^{-2} (H_2S) – проявляют только восстановительные свойства (низшие степени окисления).

12.1.1.2 Уравнивание окислительно-восстановительных реакций.

Два наиболее распространенных метода составления уравнений для реакций окисления-восстановления.

1. Метод баланса степеней окисления.

Для нахождения коэффициентов учитывают правило, согласно которому суммарное изменение степеней окисления окислителя и восстановителя в реакции равно нулю;

то есть повышение степени окисления восстановителя равно ее понижению у окислителя.

При повышении степени окисления протекает процесс окисления, а само вещество является восстановителем.

При понижении степени окисления протекает процесс восстановления, а само вещество является окислителем.

Описанный метод уравнивания ОВР носит название «метод баланса по степеням окисления».

2. Метод полуреакций.

В тех случаях, когда реакция протекает в водном растворе (расплаве), при составлении уравнений исходят не от изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, а от изменения зарядов реальных частиц, то есть **учитывают форму существования веществ в растворе** (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворенного или слабодиссоциирующего в воде вещества).

В этом случае при составлении ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для ионных уравнений обменного характера:

- **малорастворимые, малодиссоциированные и газообразные соединения следует писать в молекулярной форме,**
- **ионы, не изменяющие своего состояния, – исключать из уравнения.**

При этом процессы окисления и восстановления записывают в виде отдельных полуреакций.

Уравняв их по количеству атомов каждого вида, полуреакции складывают, умножив каждую на такой коэффициент, который уравнивает изменение заряда окислителя и восстановителя.

Метод полуреакций точнее отражает истинные изменения веществ в процессе окислительно-восстановительных реакций и облегчает составление уравнений этих процессов в ионно-молекулярной форме.

Поскольку из одних и тех же реагентов могут быть получены разные продукты в зависимости от характера среды (кислотного, щелочного, нейтрального), для таких реакций в ионной схеме, кроме частиц, выполняющих функции окислителя и восстановителя, обязательно указывается частица, характеризующая реакцию среды (то есть ион H^+ или ион OH^- , или молекула H_2O).

В кислой среде каждый освобождающийся окислителем атом кислорода связывается с 2H^+ с образованием молекулы воды.

В щелочной и нейтральных средах можно руководствоваться следующими правилами:

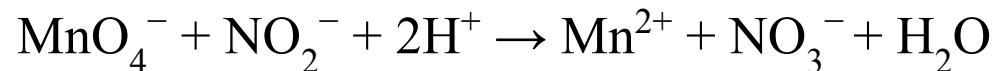
в щелочной и нейтральной среде каждый освобождающийся окислителем атом кислорода соединяется с одной молекулой воды, образуя два гидроксид-иона (2OH^-),

- в щелочной среде каждый недостающий ион кислорода – поступает к восстановителю из 2-х OH^- -ионов с образованием одной молекулы воды,

- в нейтральной – поступает из воды с освобождением 2-х ионов H^+ .

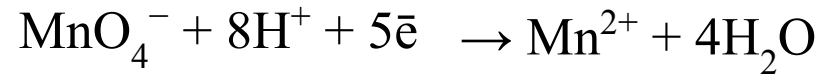


Записываем реакцию в ионном виде, учитывая, что все вещества, кроме воды, диссоциируют на ионы:



(K^+ и SO_4^{2-} остаются без изменения, поэтому в ионной схеме их не указывают).

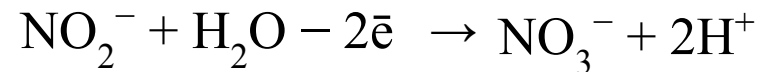
Из ионной схемы видно, что окислитель перманганат-ион (MnO_4^-) превращается в Mn^{2+} -ион и при этом освобождаются четыре атома кислорода.



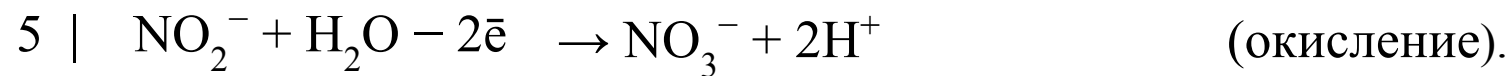
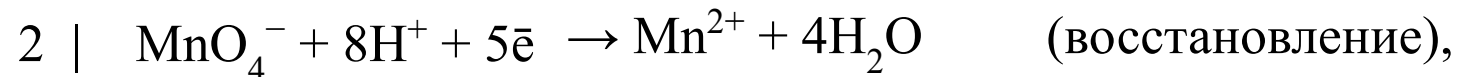
Находим разницу зарядов продуктов и реагентов: $\Delta q = +2 - 7 = -5$ (знак "-" показывает, что протекает процесс восстановления и $5\bar{e}$ присоединяется к реагентам)

Для второго процесса, превращения NO_2^- в NO_3^- ,

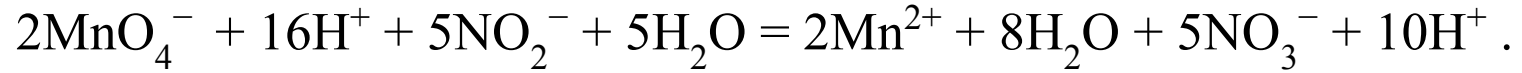
недостающий кислород поступает из воды к восстановителю, и в результате образуется избыток ионов H^+ , при этом реагенты теряют $2\bar{e}$



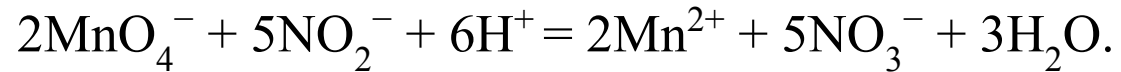
Таким образом получаем:



Умножая члены первого уравнения на 2, а второго – на 5 и складывая их, получим ионно-молекулярное уравнение данной реакции:



Сократив одинаковые частицы в левой и правой части уравнения, получаем окончательно ионно-молекулярное уравнение:



По ионному уравнению составляем молекулярное уравнение:



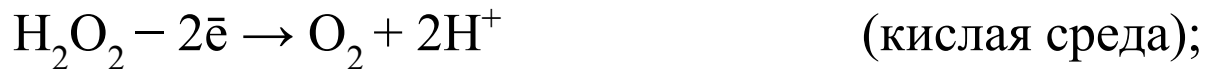
Если в окислительно-восстановительной реакции участвует пероксид водорода (H_2O_2), надо учитывать роль H_2O_2 в конкретной реакции.

В H_2O_2 кислород находится в промежуточной степени окисления (-1), поэтому пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

В тех случаях, когда H_2O_2 является **окислителем**, полуреакции имеют следующий вид :



Если пероксид водорода является **восстановителем**:



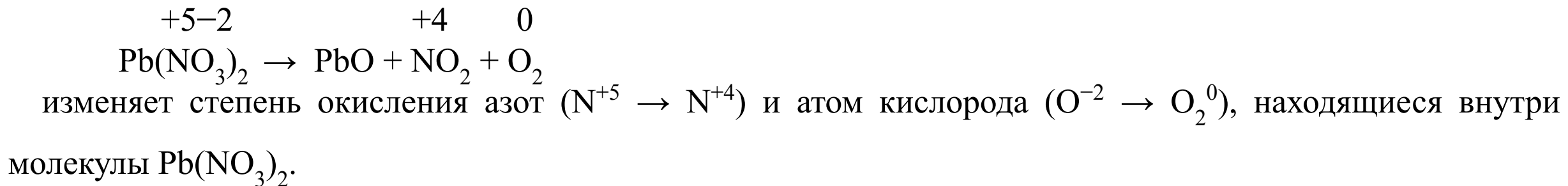
12.1.1.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций:

1. **Межмолекулярные** окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ.
2. **Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества.

По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений.

Например, в реакции



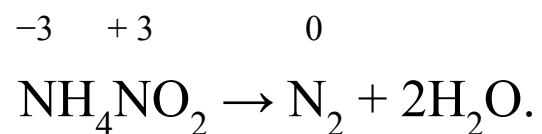
3. Реакции самоокисления-самовосстановления

В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается.

Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

4. Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления,

Реакции, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (то есть обратные ранее рассмотренным), являются процессами **контрдиспропорционирования** (коммутации), например:



Наиболее сложными являются окислительно-восстановительные реакции, в которых окислению или восстановлению подвергаются одновременно атомы или ионы не одного, а двух или нескольких элементов.

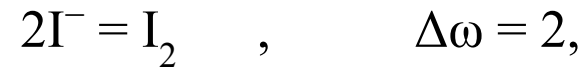
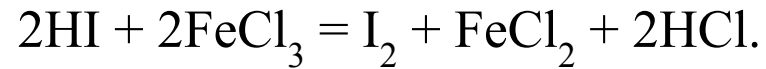
12.1.1.4. Эквиваленты окислителей и восстановителей

При вычислении эквивалентов элементов и их соединений уже указывалось, что их значения определяются характером превращений, которые они претерпевают в химических реакциях.

Это положение сохраняет свою силу при вычислении эквивалентов окислителей и восстановителей, поскольку окислительно-восстановительный процесс очень часто протекает различно в зависимости от концентрации окислителя или восстановителя, температуры, среды и т.д.

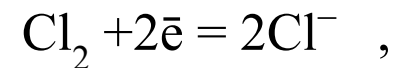
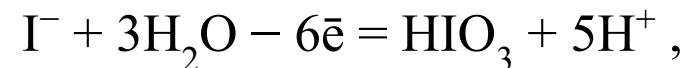
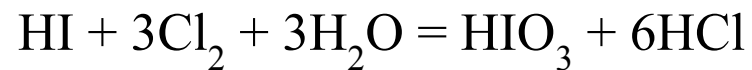
Эквивалентная масса окислителя и восстановителя определяется делением молярной массы на изменение степени окисления (на 1 моль вещества) в рассматриваемой реакции.

Например, действуя в качестве восстановителя, HI окисляется солями железа (III) до элементарного йода по реакции



В этой реакции показатель эквивалентности (Z) восстановителя равен 1 (на 1 моль HI), а его эквивалентная масса $M_{\text{эк}} = M/Z = 128/1 = 128$ (г/моль).

Если к раствору HI добавить избыток хлорной воды, что приведет к образованию иодноватистой кислоты по реакции:



то показатель эквивалентности восстановителя равен 6, то есть

$$M_{\text{эк}} = M/Z = 128/6 = 21,3 \text{ (г/моль)}.$$

12.2. Электрохимические устройства и процессы

Электрохимические процессы лежат в основе целого ряда важнейших производств, связанных с получением черных и цветных металлов, их сплавов и других химически ценных продуктов; с созданием и применением химических источников тока.

Электрохимическими процессами называют процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

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).

Электрохимический процесс может быть обратимым, т.е. протекать в одном или другом направлении в зависимости от условий (примером такой обратимости являются зарядка и разряд аккумулятора).

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними.

Электроды замыкаются металлическим проводником (проводником 1-го рода).

Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты.

Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость и находящиеся в контакте с ионным проводником.

Электрохимические реакции являются гетерогенными процессами, так как протекают на границе раздела фаз (например, металл – вода или металл – раствор соли).

При этом происходит перенос заряда и вещества через границу раздела фаз твердое вещество – жидкость.

В основе электрохимических процессов лежат окислительно-восстановительные реакции (**ОВР**), которые в отличие от обычных ОВР характеризуются пространственным разделением участников реакции (окислителя и восстановителя) и направленным движением электронов и ионов.

12.2.1 Электродные потенциалы.

Так как окислительно-восстановительные реакции сопровождаются переносом заряда, то их можно осуществлять действием электрического тока, и наоборот, – получать электрический ток за счет их протекания.

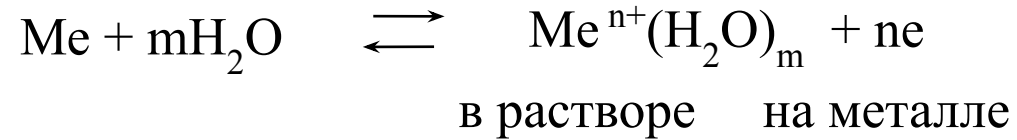
В соответствующих процессах и устройствах используются электроды и электродные потенциалы.

Понятие об электродном потенциале.

Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела метал–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры.

Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла.

Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:



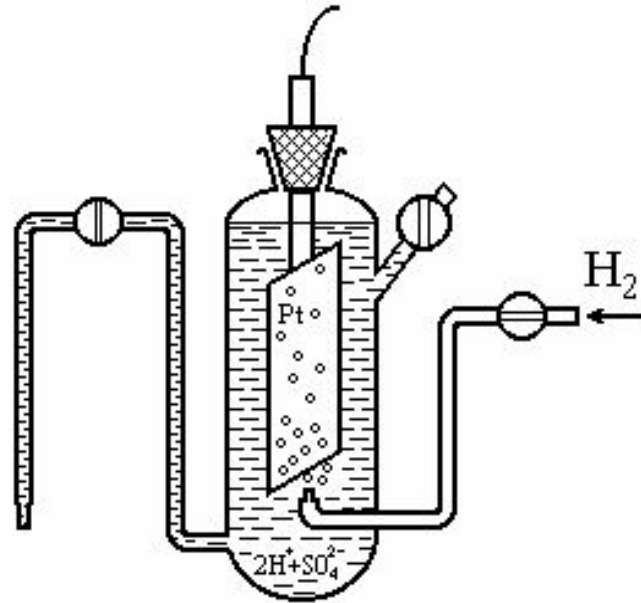
Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом.

Значение ϕ нельзя определить по абсолютной величине.

Поэтому потенциалы всех электродов определяют по отношению к стандартному водородному полуэлементу (электроду), потенциал которого принимают равным нулю:

$$\phi_{298}^{\circ} (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0.$$

Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением $P = 101,3 \text{ кПа}$.



Стандартный водородный электрод

На электроде устанавливается равновесие $2\text{H}^+_{\text{p}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{r})}$

Нулевое значение ϕ^0 для этого электрода определяется и тем, что $\Delta G^0_{\text{f}}(\text{H}^+) = \Delta G^0_{\text{f}}(\text{H}_2) = 0$.

Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции ΔH , ΔU , ΔG , ΔS , остается неизменными при постоянной температуре).

Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (то есть ϕ°_{298}) табулированы.

Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения ϕ°_{298} установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимический ряд напряжения металлов

Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях ($T = 298\text{K}$; $[\text{Me}^{n+}] = 1\text{ моль/л}$) относительно стандартного водородного электрода, называется **стандартным электродным потенциалом** металла и обозначается ϕ° .

Стандартные электродные потенциалы ϕ^0 некоторых металлов (ряд напряжения)

Электрод	ϕ^0 , В	Электрод	ϕ^0 , В	Электрод	ϕ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Mn ²⁺ /Mn	-1,18	2H ⁺ /H ₂	0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
K ⁺ /K	-2,924	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
Na ⁺ /Na	-2,714	Co ²⁺ /Co	-0,27	Hg ²⁺ /Hg	+0,80
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Ni ²⁺ /Ni	-0,25	Pt ²⁺ /Pt	+0,85
Al ³⁺ /Al	-1,70	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Au ³⁺ /Au	+1,19
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Pb ²⁺ /Pb	-0,127	Au ⁺ /Au	+1,50
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Fe ³⁺ /Fe	-0,037		+1,70

Стандартный электродный потенциал является количественной характеристикой химической активности металла, т.е. его способности отдавать свои валентные электроны и переходить в раствор в виде ионов.

Основные свойства ряда напряжения.

1. Чем меньше величина ϕ , тем сильнее выражена восстановительная активность металла.

2. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала используется

формула Нернста:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}],$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла,

n – число электронов, принимающих участие в процессе,

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль),

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹),

T – абсолютная температура (К).

Если в приведенном уравнении заменить постоянные числовыми значениями, то оно примет следующий вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 2,31 \lg[Me^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}].$$

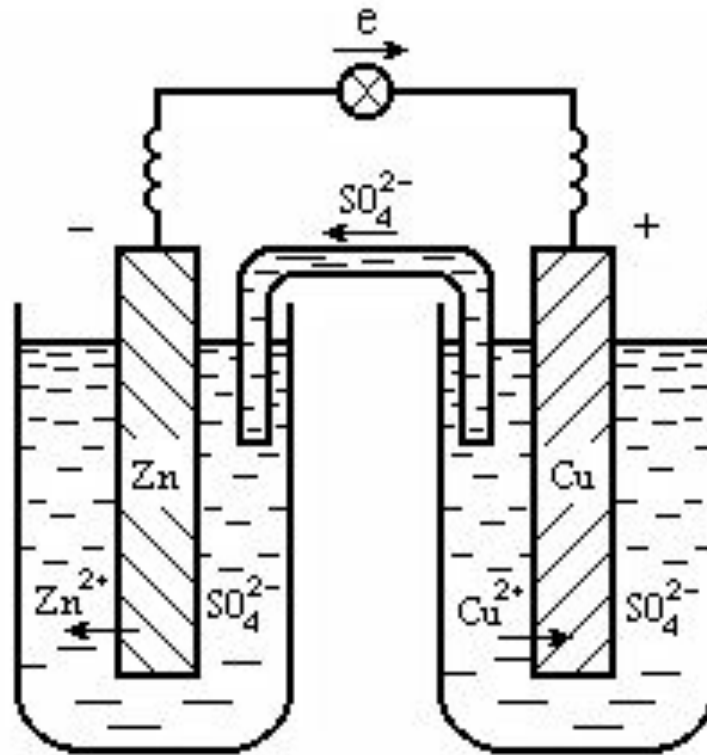
Из формулы Нернста видно, что при стандартной концентрации катионов, равной 1М $\varphi = \varphi^0$, т.е. равновесный электродный потенциал металла равен его стандартному потенциалу.

12.2.2. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах своих солей.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля–Якоби (рис.), который состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей.



Медно-цинковый гальванический элемент:

(1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод; 3 – ионный ключ- электролит, проводящий ионы SO_4^{2-} ; 4 – электронный проводник)

На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует потенциал $\phi^0 = -0,76 \text{ В}$.

На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\bar{e}$, которому соответствует равновесный потенциал $\phi^0 = +0,34 \text{ В}$.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод).

В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода).

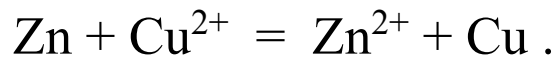
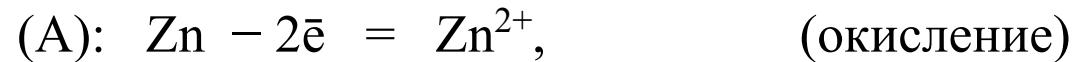
В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде.

Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются **гальваническими элементами**.

Электрод, на котором протекает **процесс окисления**, называется **анодом**;

другой электрод, на котором осуществляется **процесс восстановления**, называется **катодом**.

Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется **токообразующей**.

12.2.3. Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС).

Электрическая работа, получаемая с помощью гальванического элемента, будет максимальной, когда элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым.

Максимальная разность потенциалов электродов данного гальванического элемента, которая определяется в условиях равновесия, называется его электродвижущей силой (ЭДС).

Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

При стандартных условиях:

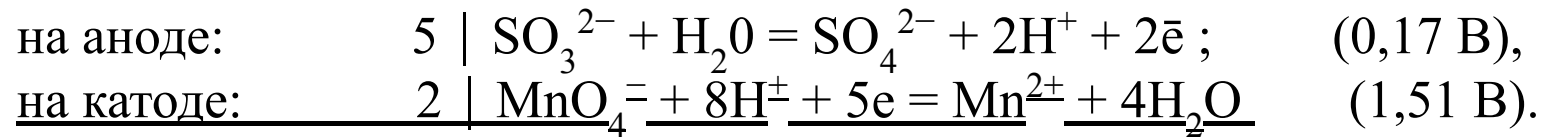
$$\text{ЭДС}^0 = \Delta\phi^0 = \phi_{\text{катода}}^0 - \phi_{\text{анода}}^0$$

Как уже было показано на примере водородного электрода, электроды, а следовательно, и гальванические элементы могут быть созданы не только для реакции окисления-восстановления металлов, но и для любых веществ и окислительно-восстановительных реакций, происходящих в растворах или расплавах.

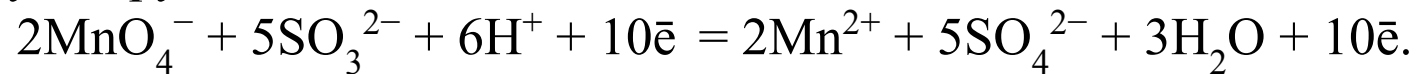
Например, для реакции в растворе



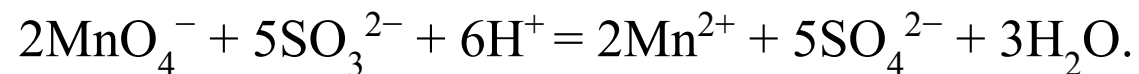
процессы окисления и восстановления можно разделить в виде полуреакций :



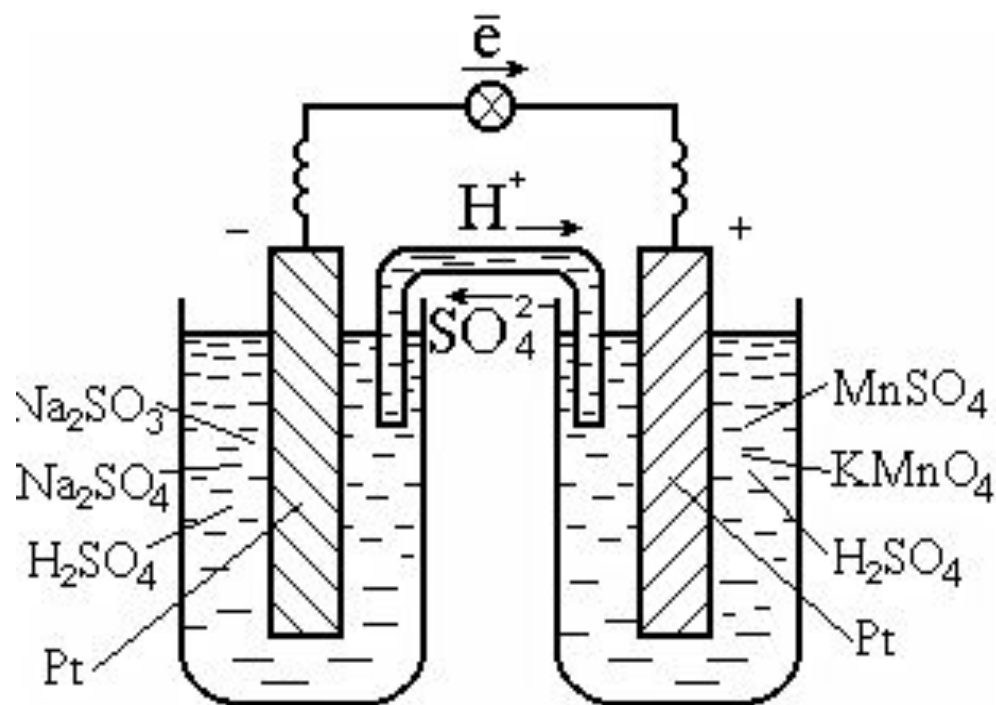
Суммируем:



Токообразующая реакция:



Для осуществления таких реакций обычно используют катализатор, который одновременно является проводником электронов, например платину



Гальванический элемент на окислительно-восстановительной реакции в растворе

Схема гальванического элемента:



Значения стандартных электродных потенциалов полуреакций приводятся в справочниках.

ЭДС такого элемента при стандартных условиях можно определить как разность потенциалов для полуреакций восстановления (окислителя) и окисления (восстановителя).

$$\text{ЭДС} = \Delta\phi^0 = \phi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \phi^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 1,51 - 0,17 = 1,34 \text{ В.}$$

Если при этом ЭДС положительна, то реакция возможна при стандартных условиях, так как ΔG реакции и электрическая работа (ЭДС) связаны между собой соотношением:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta\phi ,$$

где F – постоянная Фарадея (заряд, переносимый одним молем элементарных зарядов ($F = 96485$, или ≈ 96500 Кул/моль экв));

n – заряд, переносимый одной частицей (для Zn^{2+} и Cu^{2+} $n = 2$);

$$\Delta\phi = \phi_{\text{катода}} - \phi_{\text{анода}} = \phi_{\text{ок-ля}} - \phi_{\text{восст-ля.}}$$

Таким образом, разность потенциалов на электродах можно не только непосредственно измерить, но и вычислить из чисто химических экспериментальных данных.

В случае нестандартных условий потенциал электрода и ЭДС элемента рассчитывается по формуле Нернста.

Например, для рассматриваемой реакции:

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^5 \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^5}$$

(n = 10).

Так как концентрации реагентов находятся под знаком логарифма, то зависимость $\Delta\phi$ от них слабая.

12.2.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

По величинам окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении протекания окислительно-восстановительных реакций.

Исходя из уравнения $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta \phi$, которое связывает разность потенциалов полуреакций с изменением свободной энергии Гиббса ΔG , и помня, что возможность протекания любого химического процесса обусловлена отрицательным значением ΔG , можно сделать следующий вывод:

окислительно-восстановительная реакция будет самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором полуреакция с более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала выступает в качестве окислителя по отношению к полуреакции с более низким потенциалом.

При этом учтено, что в таблицах значения ϕ^0 приведены для полуреакций в одном направлении – окисления.

Иными словами, окислительно-восстановительная реакция может протекать в том случае, если разность потенциалов полуреакций соответствующего гальванического элемента положительна.

По мере протекания реакции концентрации окисленной и восстановленной форм в полуреакциях изменяются таким образом, что потенциал окислителя уменьшается, а восстановителя – возрастает.

В результате разность потенциалов уменьшается, движущая сила процесса ослабевает.

Окислительно-восстановительная реакция будет протекать до тех пор, пока потенциалы полуреакций не станут равными.

При равенстве потенциалов в системе устанавливается химическое равновесие.

В первом приближении уже путем сравнения стандартных потенциалов полуреакций можно решить вопрос – какая из них способна выполнить функцию окислителя или восстановителя по отношению к другой.

Для этого стандартные потенциалы должны существенно отличаться один от другого.

Например, цинк ($\phi^0 = -0,76 \text{ В}$) будет восстанавливать (вытеснять) медь ($\phi^0 = +0,34 \text{ В}$) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора.

Но, если разность стандартных потенциалов невелика (стандартные потенциалы близки), необходимо рассчитать действительные потенциалы с учетом концентраций по уравнению Нернста и только после этого решать вопрос о направлении протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

12.3. Электролиз.

Если электрический ток может вырабатываться за счет химических реакций, то и за счет внешнего источника электрической энергии эти реакции могут быть проведены.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называются электролизом.

При этом на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.

При электролизе могут быть использованы два типа анодных электродов: активные (расходуемые) и инертные (нерасходуемые).

Активный анод окисляется, переходя в раствор в виде ионов, а инертный является только электродом, через который в раствор (или расплав) передаются электроны.

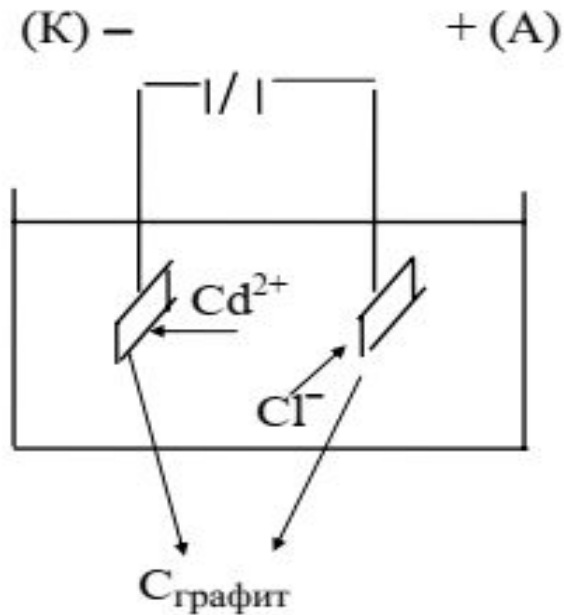
Инертные электроды обычно изготавливают из графита или платины.

Рассмотрим, например, электролиз расплава соли CdCl_2 .

При плавлении происходит электролитическая диссоциация соли:

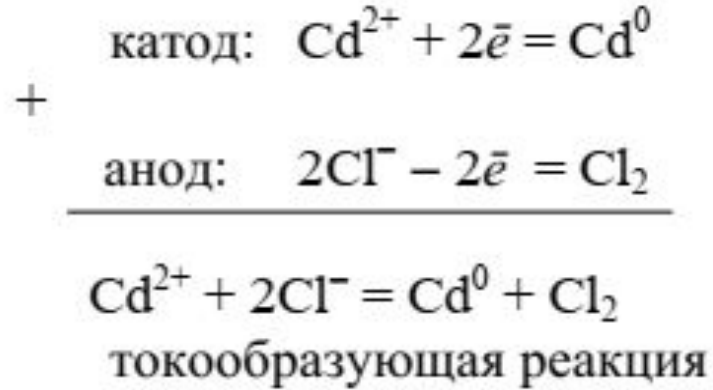


Если теперь в сосуд, содержащий это вещество, опустить два инертных электрода из графита и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов (рис.).

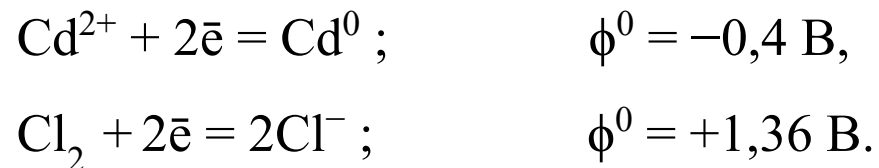


Электролиз раствора (расплава) CdCl_2

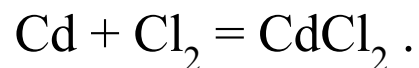
При этом на катоде будет происходить восстановление ионов кадмия, а на аноде – окисление ионов хлора:



Через короткое время на инертных электродах осядут металлический кадмий и газообразный хлор (в виде пузырьков) и инертные электроды превратятся в активные – в кадмиевый и хлорный, соответственно, имеющие следующие стандартные электродные потенциалы:



Возникшему гальваническому элементу будет соответствовать токообразующая реакция, обратная электролизу:



Как видно из величин и знаков этих потенциалов, возникшая ЭДС направлена навстречу внешнему источнику напряжения при электролизе.

Следовательно, минимальное напряжение (напряжение разложения), которое необходимо приложить для электролиза, определяется ЭДС гальванического элемента (ГЭ), возникающего в этом процессе.

В данном случае

$$\text{ЭДС}^0 = 1,36 - (-0,4) = 1,76 \text{ В.}$$

Эта величина, однако, найдена для стандартных условий, которые часто не выполняются (нарушаются) при электролизе.

Отклонение напряжения электролиза (и ЭДС ГЭ) от стандартного значения называется поляризацией.

Имеется несколько причин поляризации электродов:

концентрационная поляризация — изменение концентрации ионов у электрода в результате протекания реакции (тока);

катодное и анодное перенапряжение — замедленное протекание реакций на электродах;

пассивация электродов (образование на поверхностях труднорастворимых, плохопроводящих пленок).

Для предотвращения поляризации в растворы или электроды добавляют специальные вещества — **деполяризаторы**.

Величина поляризации может быть порядка 0,5 В, что существенно как для электролиза, так и для ГЭ.

Последовательность электродных процессов.

В рассмотренном выше примере электролиза расплава CdCl_2 в электролите имелись только один вид катионов и анионов.

Однако часто на практике в электролите присутствуют несколько видов ионов или недиссоциированных молекул.

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух (или большего числа) процессов, наиболее вероятен тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии.

В частности, **порядок разрядки ионов** на электродах из смеси (раствора) при ее электролизе определяется потенциалом соответствующего электрода с учетом поляризации:

первым на катоде выделяется (разряжается) тот ион, потенциал которого больше;

на аноде в первую очередь разряжаются (окисляются) ионы, потенциал которых меньше.

Так как существует поляризация, то определять порядок разрядки ионов на электродах по стандартным значениям потенциалов нельзя, нужно знать экспериментальные значения потенциалов при определенных условиях.

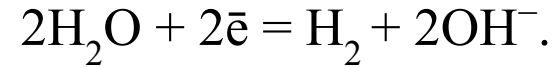
Установлено, что перенапряжение при разрядке ионов металлов на катоде наименьшее, поэтому они ведут себя при электролизе приблизительно в соответствии с их стандартными потенциалами.

Наибольшее перенапряжение имеет место при разрядке сложных ионов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.), а также на газовых электродах (водородном, кислородном).

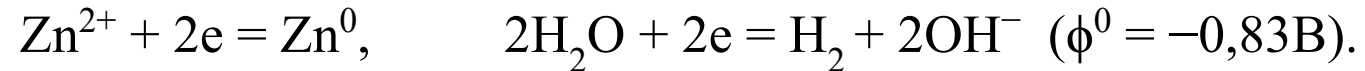
В соответствии с экспериментальными данными сформулированы качественные **правила для электролиза разбавленных растворов солей**, которые учитывают тот факт, что в растворе соли, кроме ее собственных ионов, имеются ионы и молекулы самой воды (H_2O , H^+ , OH^-), которые также могут участвовать в электролизе.

Катодные процессы.

- 1. Катионы металлов, стоящих в ряду напряжений до Al, и сам Al не разряжаются на катоде; в этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды по уравнению**



- 2. Катионы металлов, находящихся в ряду напряжений после Al до H, разряжаются параллельно с водородом:**



- 3. Ионы благородных и малоактивных металлов, потенциал которых больше, чем потенциал водородного электрода, разряжаются в первую очередь, и разряд ионов водорода или молекул воды не происходит:**



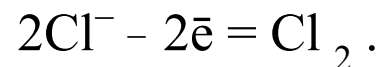
Анодные процессы.

Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности:



Однако, порядок разрядки также не полностью подчиняется этому ряду. Поэтому сформулированы следующие правила:

1. Простые анионы Cl^{-} , Br^{-} , S^{2-} и др. (кроме F^{-}) на аноде разряжаются сами:



2. Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^{-} и т.д.) и F^{-} на аноде не разряжаются, происходит окисление воды:

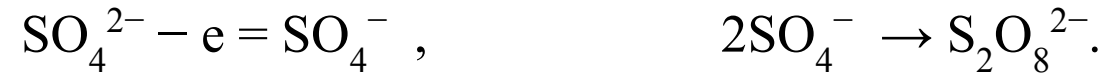


Такой метод получения H_2 и O_2 лучше, чем электролиз чистой воды, так как добавление соли (или щелочи) приводит к увеличению электропроводности на несколько порядков, что увеличивает производительность установок.

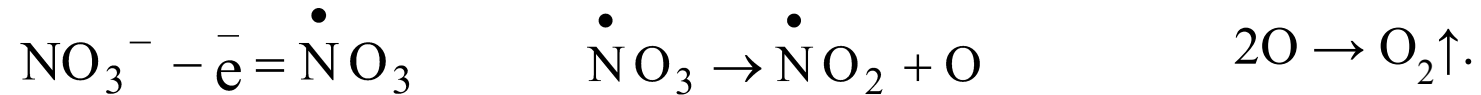
Все вышесказанное верно для **разбавленных** растворов солей.

В концентрированных растворах и расплавах на электродах происходит разрядка сложных анионов и активных катионов с последующими реакциями.

Например, в концентрированном растворе H_2SO_4 на аноде:



Для азотнокислых солей в концентрированных растворах и расплавах возможны реакции:



Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как для расплавления необходимо нагревание до высоких температур.

Все рассмотренные выше примеры описывали процессы, происходящие при электролизе с использованием инертных электродов.

Однако анод может быть **активным**, то есть участвовать в процессе окисления.

В этом случае говорят, что протекает **электролиз с растворимым анодом**.

При этом в качестве электролита берется соединение элемента, входящего в состав анода.

На катоде и аноде происходит одна реакция в разных (противоположных) направлениях. Поэтому $\Delta\phi^0 = 0$.

К одному из многих интересных применений этого метода относится рафинирование (очистка) металлической меди.

Электролиз с растворимым анодом используется также для нанесения покрытий с целью защиты от коррозии или для декоративных целей.

Реакции электролиза являются такими же химическими реакциями, как и все остальные, т.е. по ним можно производить стехиометрические расчеты.

Но для них существуют специфичные количественные соотношения, названные в честь ученого, установившего эти законы, законами Фарадея.

Таких законов два.

1. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} I \cdot t}{F}$$

где m – масса выделившегося или подвергшегося превращению вещества, I – сила тока (а), t – время (с),

$M_{\text{ЭК}}$ – эквивалентная масса вещества (г/моль экв), F – постоянная Фарадея (96500 Кл /моль экв),

т. е. количество электричества, необходимое для выделения или превращения одного моля эквивалента вещества.

$\frac{M_{\text{эк}}}{F}$ – электрохимический эквивалент.

- 2. При прохождении одного и того же количества электричества через раствор или расплав электролита массы (объемы) веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.**

12.4. Аккумуляторы и топливные элементы

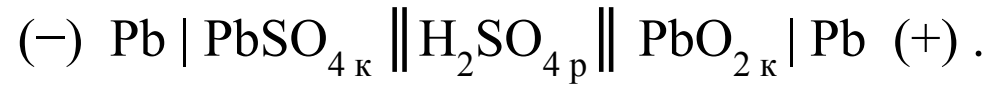
Применение электрохимических устройств и процессов весьма многообразно. Прежде всего – это химические источники тока – гальванические элементы и аккумуляторы.

Последние отличаются от обычных ГЭ тем, что это – обратимо работающие устройства.

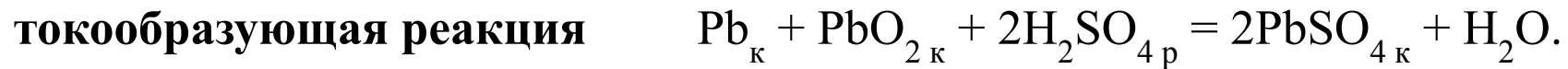
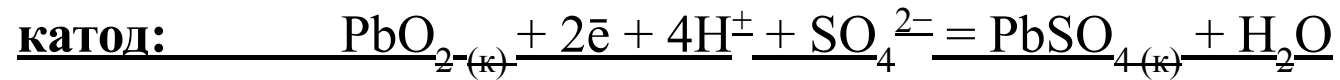
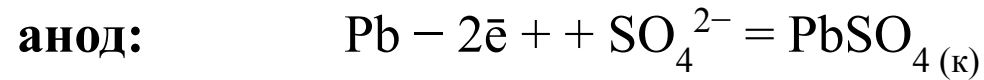
После расходования реагентов на получение электрической энергии эти реагенты регенерируются при пропускании тока; при этом происходят реакции, обратные тем, что протекают в первом режиме.

Из наиболее широко используемых рассмотрим работу свинцового кислотного аккумулятора, который используется в автомобилях и автобусах.

В основе его действия лежит электрохимическая цепь:



Разрядка происходит за счет следующих полуреакций:

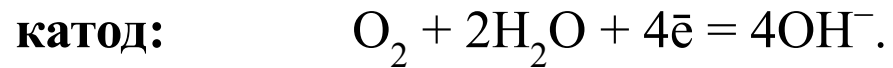
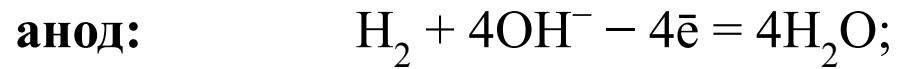


Зарядка аккумулятора происходит по обратным реакциям – реакциям электролиза.

Другой разновидностью химических источников электрической энергии являются **топливные элементы**.

Это устройства, в которых в качестве реагентов используются топлива (H_2 , C , CH_4 и др.).

Преимуществом топливного ГЭ является высокий КПД, достигающий 90 %, в то время как в обычном топливно-энергетическом цикле он обычно менее 40 %. Если в качестве топлива взять H_2 , окислителя – O_2 и электролита KOH (водородно-кислородный элемент), то на электродах протекают процессы:



Токообразующая реакция:



ЭДС в таком элементе можно вычислить по формуле

$$\Delta\varphi^0_{298} = -\frac{\Delta G^0_{298}}{n \cdot F} = \frac{-574 \cdot 10^3}{4 \cdot 96496} = 1,5 \text{ В}$$

Подобные топливные элементы получили определенное распространения, разработка их проводится весьма интенсивно. Первоначально, использовались на космических кораблях серии «Аполлон», на которых проводились полеты на Луну использовались топливные элементы. На кораблях «Шатл». Сообщается также об опытных образцах автомобилей, в которых используют топливные элементы.

Электролиз растворов и расплавов широко используют в промышленности (например, при получении металлов), в том числе и для синтеза некоторых соединений (например, как показано выше, можно получать производные $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Кроме того, он используется для очистки металлов электролизом растворов; очистка основана на разных скоростях осаждения разных металлов; для этих же целей используется электролиз растворов с растворимым анодом.

Широкое использование находят электрохимические реакции в различных измерительных приборах (образцовые гальванические элементы, электрические методы анализа – рН-метрия, кондуктометрия, полярография и др.).

13. Коррозия металлов.

Для большинства металлов в условиях эксплуатации наиболее устойчивым состоянием является окисное (ионное).

Коррозией металла называется его самопроизвольное разрушение вследствие физико-химического взаимодействия с окислительной средой.

По термодинамической устойчивости металлов, используя, например, номограмму температурной зависимости стандартной свободной энергии образования оксидов или ряд стандартных электродных потенциалов элементов, можно судить, какие из них более подвержены коррозии.

Основные механизмы протекания коррозионных процессов – электрохимический и химический.

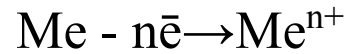
Критерием протекания коррозии по одному из перечисленных выше механизмов является состав (природа) среды.

Химической коррозии подвергаются металлы, находящиеся в средах, не проводящих электрический ток, например в сухих газах в присутствии окислителей O_2 , CO_2 , Cl_2 , J_2 , H_2S и других (газовая коррозия), в неводных растворах (раствор йода в бензоле, сернистая нефть) или в агрессивных средах, не содержащих воды (концентрированные растворы кислот, щелочей и т.д.).

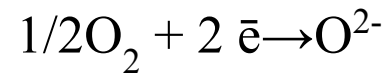
Газовой коррозии подвержены сопла ракет, двигатели внутреннего сгорания и т.п. В этом случае разрушение металла происходит за счет его непосредственного взаимодействия с окислителем.

Окисление металлов в отсутствие влаги можно представить следующими процессами:

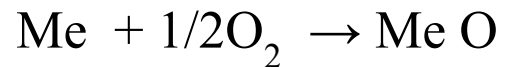
- на межфазной границе металл-оксид:



-на межфазной границе оксид- O₂:



- суммарная реакция:



Оксидный слой является одновременно и ионным проводником, и электронным проводником, и электродом, на котором идет восстановление O₂, и диффузионным барьером для ионов и электронов.

Наиболее распространенный случай химической (газовой) коррозии, которая протекает при взаимодействии металла с кислородом воздуха (в отсутствии влаги).

Основные две стадии гетерогенного процесса химической коррозии определяют суммарную скорость коррозии: адсорбция окислителя O_2 поверхностью материала (например металла) и химическое взаимодействие между ними.

По мере адсорбции кислорода поверхностью металла свободная энергия адсорбции снижается (связь кислород-металл становится слабее), т.е. многослойная адсорбция способствует в конечном счете превращению его в кристаллический стехиометрический оксид.

Следовательно, интенсивное образование оксида начинается на участках поверхности, где больше адсорбция: поверхностных вакансиях, выступах и других дефектах.

Взаимодействие поверхностных атомов металла с кислородом приводит к образованию вначале мономолекулярного, а затем более объемного слоя оксида, т.е. происходит процесс диффузии молекул кислорода через слой оксида с одновременным проникновением в него ионов металла.

Утолщение пленки оксида затрудняет диффузию кислорода и в случае образования плотной пленки может практически полностью ее затормозить.

Таким образом, пассивирующие свойства пленки проявляются только при наличии плотного сплошного слоя оксида с хорошей его адгезией, инертностью к данной среде, с определенной твердостью, износостойкостью, а также при сравнимых коэффициентах термического расширения металла и его оксида.

Электрохимическая коррозия - наиболее распространенный вид коррозии металлов, это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

Примером коррозионных процессов электрохимического характера является разрушение деталей машин и различных металлических конструкций в почвенных, грунтовых, речных и морских водах, во влажной атмосфере, в технических растворах, под действием смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов и т. д.

Причиной электрохимической коррозии является образование на поверхности металла большого количества микрогальванических пар, которые возникают по следующим причинам:

1. Наличие примесей металлов или других веществ, отличающихся по активности от основного металла.
2. Структурная неоднородность поверхности металла, что определяет наличие участков с разной активностью.
3. Неравномерность распределения деформаций в металле после термической и механической обработки и др.

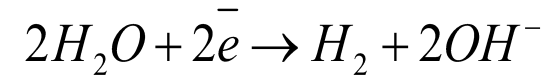
При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

- анодный - окисление металла: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$

- катодный - восстановление ионов водорода в кислой среде ($pH < 7$): $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$

- в кислых растворах в присутствии кислорода ($pH < 7$) $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O$

- в нейтральных ($pH = 7$) и щелочных растворах ($pH > 7$) $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$



Основными факторами, определившими электрохимической коррозии первое место по распространенности среди других типов коррозионных процессов, являются: наличие дефектов и примесей в структуре металлов и особенно сплавов; природа электролита; неоднородность физических условий (неравномерный нагрев изделия: там, где более высокая температура - анодные участки; неравномерность облучения изделия: там, где большая доза облучения, -анодные участки и т.д.)

Для количественной оценки коррозии определяют либо коррозионные потери (отношение изменения массы испытуемого образца к площади его поверхности), либо скорость коррозии (изменение какой-либо характеристики образца во времени).

Гравиметрический (весовой) метод основан на измерении изменения массы образца за единицу времени.

Скорость коррозии в данном случае рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{корр}} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где Δm — изменение массы образца (мг, г, кг), S — поверхность образца (см^2 , м^2), τ — время (мин, час, год).

Объемный показатель коррозии рассчитывается как отношение объема прореагировавшего в процессе коррозии газа к единице поверхности металла в единицу времени:

$$V_{\text{об}} = \frac{V_0}{S \cdot \tau}$$

где V_0 — объем газа при нормальных условиях.

Глубинный показатель коррозии h (мм/год) представляет собой уменьшение толщины металла (в линейных единицах), отнесенное к единице времени.

При равномерной коррозии:

$$h = \frac{V_{\text{кopp}} \cdot 8,76}{d}$$

где d — плотность металла ($d_{\text{Fe}} = 7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$);

8.76 — коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения времени (в году ~ 8760 часов).

13.2. Способы защиты от коррозии

1. Профилактика коррозии, т.е. предупреждение протекания коррозионных процессов на стадиях проектирования, изготовления изделия и его эксплуатации (например, сведение к минимуму контактов разнородных материалов, исключение создания форм конструкций, способствующих скапливанию влаги и др.).

2. Создание сплавов с легирующими добавками.

Легирование – это повышение коррозионной стабильности металлов за счет введения добавок различных более электроотрицательных металлов. Так, для железа такими добавками будут Ni, Cr, W, Mo, Ti и др., входящие в состав нержавеющей стали.

3. Изоляция поверхности изделий от окружающей среды с помощью:

а) нанесения органических покрытий (лаки, краски, эмали, компаунды и др.).

При использовании данного метода защиты требуется не менее трех слоев, для перекрывания пор, так как органические молекулы имеют большие размеры по сравнению с неорганическими;

б) электрохимического анодирования при электролизе.

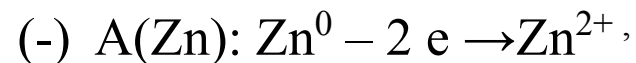
Например, естественная оксидная пленка на алюминии толщиной около 8 мкм может быть увеличена до толщины в 200 мкм и более плазмохимическим наращиванием или формированием оксидных слоев.

в) нанесения металлических покрытий:

анодных, при которых нанесенный на изделие металл более «активен», т.е. имеет более отрицательный электродный потенциал (металл – «жертва»);

катодных, если металл-покрытие менее «активен», т.е. имеет более положительный электродный потенциал.

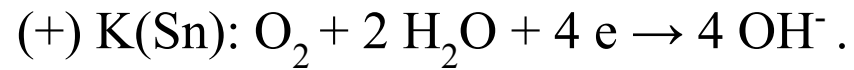
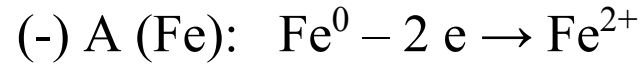
Так, для железа анодным покрытием может служить цинк. В этом случае при нарушении целостности покрытия разрушению будет подвергаться цинк:



а железо будет являться катодом и служить лишь переносчиком электронов. В кислой среде на поверхности железа будет восстанавливаться водород:



Катодными покрытиями для железа могут служить олово, медь и др. В этом случае при нарушении целостности покрытия разрушению подвергается основной металл. Так, если железо покрыто оловом, то при коррозии, например во влажном воздухе, будут иметь место следующие процессы:



4. Электрозащита основана на свойствах некоторых металлов переходить в пассивное состояние при их присоединении к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока.

5. Удаление активных веществ, способствующих протеканию коррозии, например деаэрация (удаление кислорода).

6. Применение ингибиторов — веществ, замедляющих процесс коррозии в жидких средах и тормозящих либо катодную, либо анодную реакцию.