

Лекція 6. Електроліз, послідовність електродних процесів.

Одним із способів добування металів є електроліз розплавів або розчинів солей або лугів. Роль відновника у такій реакції виконує електричний струм.

Якщо в розчин купрум(II) хлориду помістити вугляні електроди і пропустити електричний струм, то поверхня катоду поступово вкриватиметься шаром міді, а на аноді виділятиметься газуватий хлор.

Розгляньмо процеси, які відбулися на електродах. Після вмикання електричного струму в розчині починається впорядкований рух йонів. Позитивні йони (катіони) рухатимуться до негативного електрода – катода. Відповідно негативні йони (аніони) рухатимуться до анода – позитивного електрода. Запишемо рівняння процесів, які відбуваються на електродах.

На катоді: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$.

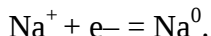
На аноді: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2^0$.

Отже, на катоді відбувається приєднання електронів, тобто проходить процес відновлення катіонів Купруму. Продуктом відновлення є мідь. На аноді проходить віддача електронів, тобто проходить процес окиснення аніонів Хлору. Продуктом їхнього окиснення є хлор. Таким чином, під дією електричного струму відбувається окисно-відновна реакція. Сумарне рівняння електролізу розчину купрум(II) хлориду таке:

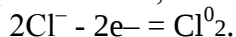


Отже, *електроліз — це окисно-відновні реакції, що відбуваються на електродах при пропусканні електричного струму крізь розчин або розплав електроліту.*

Розплави солей також проводять електричний струм. Розгляньмо електроліз розплаву натрій хлориду. У розплаві натрій хлориду йони рухаються хаотично. Під дією електричного струму їхній рух стає впорядкованим. На катоді надлишок електронів. Отже, на катоді відбувається відновлення катіонів Натрію:



На аноді нестача електронів. Отже, на аноді відбувається окиснення аніонів Хлору і виділяється хлор:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду таке:

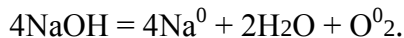


Натрій гідроксид у розплаві дисоціює на катіони Натрію та гідроксид-аніони. На катоді відновлюються катіони Натрію. На аноді окиснюються гідроксид-аніони.

На катоді: $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}^0$.

На аноді: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^0$.

Продукти реакції — лужний метал натрій, вода і газуватий кисень. Сумарне рівняння реакції електролізу натрій гідроксиду:



Застосування в промисловості

Електроліз широко застосовується в різних галузях промисловості. У хімічній промисловості електролізом одержують такі важливі продукти як хлор і луги, хлорати й перхлорати, надсерную кислоту і персульфати, перманганат калію, органічні сполуки, хімічно чисті водень, кисень, фтор і ряд інших цінних продуктів. У кольоровій металургії електроліз використовується для рафінування металів, для вилучення металів з руд. Метали, які не можуть бути виділені з водних розчинів внаслідок високого негативного потенціалу отримують в кольоровій металургії електроліз розплавлених середовищ, у якості яких служать солі цих металів, містять добавки різноманітних сполук, що вводяться з метою зниження температури плавлення розплаву, підвищення електропровідності і т.д. До числа металів, одержуваних електролізом розплавлених середовищ відносяться алюміній, магній, цирконій, титан, уран, берилій і ряд інших металів.

Електроліз застосовують у багатьох галузях машинобудування, радіотехніки, електронної, поліграфічної промисловості для нанесення тонких покриттів металів на поверхню виробів для захисту їх від корозії, додання декоративного вигляду, підвищення зносостійкості, жаростійкості, отримання металевих копій. В основу класифікації промислових ванн можуть бути покладені різні ознаки. Наприклад, за типом полярності ванни можуть бути монополярного, біполярними і комбінованими.

У промислових ваннах застосовуються різні типи катодів: нерухомі суцільнометалеві, рухливі суцільнометалеві (стрічка), нерухомі пористі неметалеві, насипні металеві і т.д.

Аноди ж можуть бути витрачаються (вступаючи в хімічну реакцію), розчинні тверді, розчинні рідкі, нерозчинні тверді і пористі, нерозчинні.

Поєднання перелічених вище типів анодів і катодів з урахуванням цілей електролізу призводить до наступним типам електролізерів: горизонтальні з рідким ртутним катодом, з вертикальними катодами і фільтруючою діафрагмою, з горизонтальною діафрагмою, з проточним електролітом, з рухомими електродами, з насипними електродами і т.д.

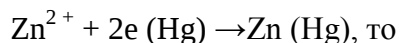
Для електролізу можуть бути використані наступні типи електролітів: водні розчини солей, кислот, основ; неводні розчини в неорганічних розчинниках; неводні розчини в органічних розчинниках; розплавлені солі; тверді електроліти; гази.

До кращих матеріалів для нерозчинних анодів ставляться спеціальні сорти графіту, двоокис свинцю, магнетит, композиції на основі танталу і титану.

ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ, фізичних-хімічних процеси, які протікають на межі розділу провідників електричного струму 1-го і 2-го роду і супроводжуються переходом через цей кордон заряджених частинок - електронів і (або) іонів. При цьому в якості провідників 1-го роду можуть виступати різні метали і сплави, хімічний з'єднання, що володіють електронною провідністю (наприклад, оксиди), а також напівпровідникові матеріали; в якості провідників 2-го роду виступають різні іонні системи - розчини та розплави електролітів, а також тверді електроліти.

Будь - які електродні процеси завжди протікає у двох напрямках: у катодному, коли до межі розділу з боку електрода тече негативний катодний струм (відповідну щільність струму позначають), і в анодному, коли до межі розділу з боку електрода тече позитивне анодний струм (щільність струму). Сумарний електродні процеси є катодним, і анодним, якщо; при цьому вимірюється щільність струму. Катодні процеси пов'язані з перенесенням електронів від електрода до молекул або іонів реагуючих на електроді речовин; останні при цьому відновлюються. У анодних процесах, навпаки, відбувається окислення реагуючих речовин, що супроводжується переходом електронів на електрод або розчиненням матеріалу електрода. Хімічні перетворення в катодному процесі називають електровідновлення (наприклад, $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$), в анодному - електроокислення (наприклад, $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$). В умовах електрохімічної рівноваги $j = j_i$ і $j = 0$.

Виявити анодний складову катодного Е. п. можна за допомогою радіонуклідів. Так, якщо на амальгамі цинку, яка містить радіонуклід Zn, в неактивному розчині $ZnSO_4$ проводити катодний електродні процеси.

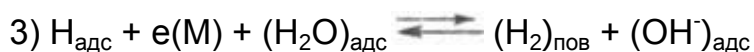
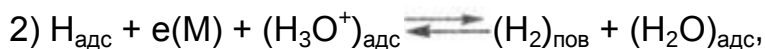


через деякий час розчин також виявляє радіоактивність через наявність j^- . Закон збереження маси в ході електродних процесів відображають закон Фарадея.

Важливою особливістю електродних процесів є їх стадійний характер.

Розглянемо стадії електродних процесів на прикладі реакції $2H_3O^+ + 2e(M) \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$

(М - метал). У стадії масо переносу іони H_3O^+ з обсягу розчину переходять до поверхні металу М: $(H_3O^+)_{об} \rightarrow (H_3O^+)_{пов}$. Потім слідує стадія входження іонів H_3O^+ у подвійний електричний шар (їх адсорбція на електроді): $(H_3O^+)_{пов} \rightarrow (H_3O^+)_{адс}$. Після цього має місце власне електрохімічний стадія розряду-іонізації: $(H_3O^+)_{адс} + e(M) \rightarrow H_{адс} + H_2O$. Видалення адсорбованого водню з поверхні електрода може здійснюватися по трьох паралельних шляхах:



Шлях (1) отримав назву рекомбінації, а шляхи (2) і (3)- електрохімічний десорбції за участю відповідно іонів H_3O^+ і молекул води. Потім слідує стадія масопереносу розчиненого H_2 від поверхні металу в об'єм розчину: $(H_2)_{пов} \rightleftharpoons (H_2)_{об}$. І, нарешті, процес завершується стадією утворення нової фази -

бульбашок H_2 : $(H_2)_{об} \rightleftharpoons (H_2)_{газ}$. Якщо ж у розчині мається до.-л. органічна речовина В (наприклад, піридин), виникають додаткові стадії: хімічний взаємодія - $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$ (в об'ємі розчину і на поверхні електрода), розряд адсорбованих частинок BH^+ і видалення продуктів з поверхні електрода. З'ясування механізму електродного процесу та визначення швидкостей як окремих стадій, так і сумарного електродного процесу складає предмет електрохімічної кінетики. Електродні процеси лежать в основі прикладної електрохімії.