



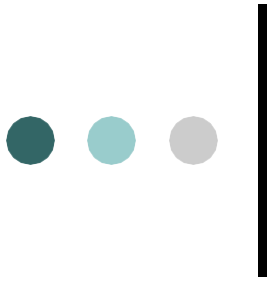
Лекція

Електрохімічні процеси і
системи



Електроліз

- Основи електролізу
- Електроліз розплаву
- Правила електролізу водних розчинів
- Промислові процеси

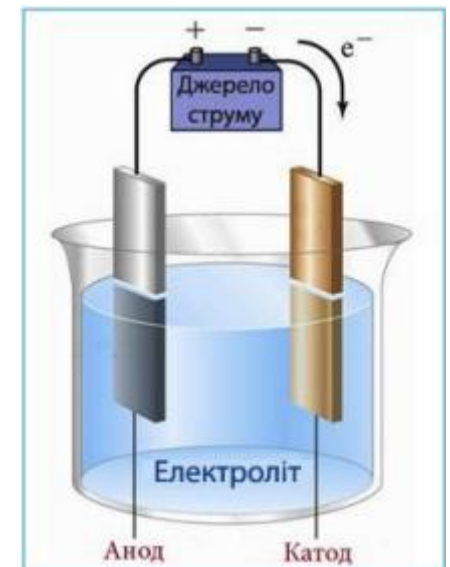


Електроліз - це сукупність процесів, що проходять на електродах при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Електроліти - провідники другого роду.

При електролізі катод є відновником (віддає електрони катіонів), а анод - окисником (приймає електрони від аніонів).

Електрична енергія хімічних реакцій - відновлення на катоді (К) і окислення на аноді (А)



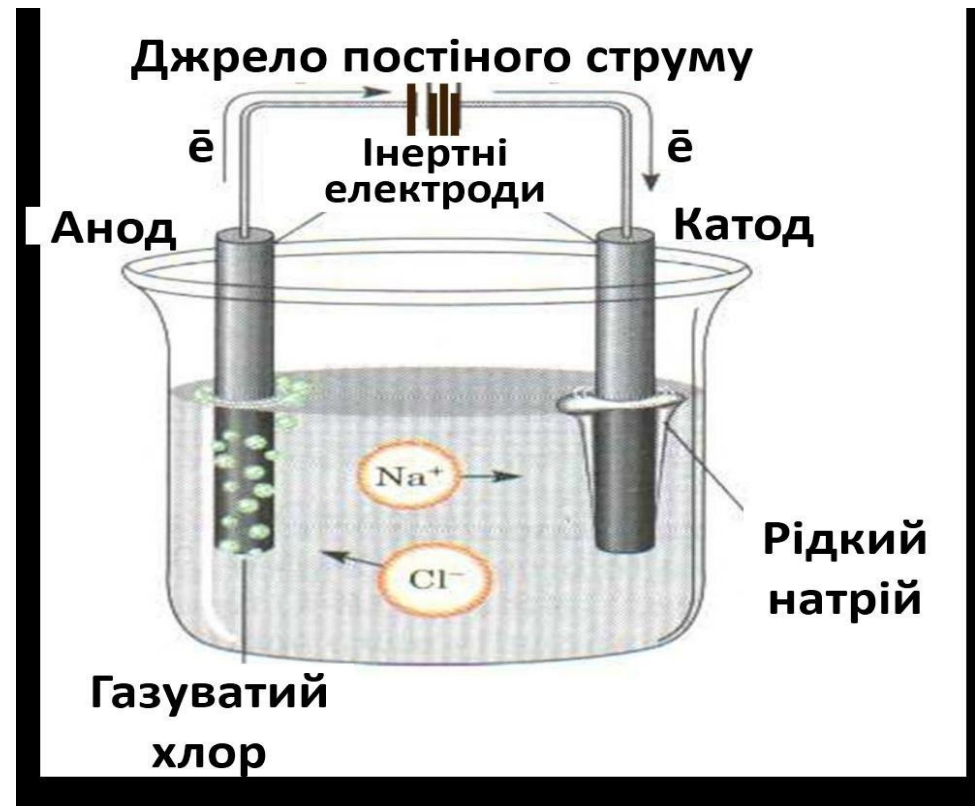
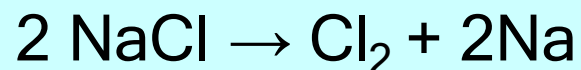
Електроліз розплаву NaCl

- Два **інертні електроди** занурено у **розплав NaCl**
 - Дисоціація $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$;
 - Na^+ -іони переміщуються до катоду (-), а Cl^- -іони - до аноду (+).

катод (-): $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$

анод (+): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$

Сумарна реакція:





Правила електролізу розплавів

Електроліз розплавів солей

1) Всі катіони металів вдновлюються на катоді:



2) Аніони безкисневих кислот окиснюються на аноді:



3) Аніони кисневовмісних кислот утворюють відповідний кислотний оксид та кисень:





Електроліз водних розчинів електролітів

На хід процесу електролізу і характер кінцевих продуктів великий вплив мають природа розчинника, матеріал електродів, щільність струму і інші фактори.

У водних розчинах електролітів, крім гідратованих катіонів та аніонів, присутні молекули води, які також можуть підлягати електрохімічному окисленню і відновленню.

Які саме електрохімічні процеси будуть протікати на електродах при електролізі, залежить від значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

РЯД СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ МЕТАЛІВ																				
ЕЛЕКТРОД	ОКИСЛЕНА ФОРМА	ПОСИЛЕННЯ ОКИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ																	-ne	+ne
	ВІДНОВАЛЕНА ФОРМА	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺		
E ⁰ , В		-3,04	-2,92	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	1,20	1,50

Катодні процеси

1) Катіони металів, що мають електродний потенціал вищий, ніж у іонів водню

H⁺ (в ряду напруг ці метали стоять після H₂), при електролізі практично повністю відновлюються на катоді:



2) Катіони металів, які мають низьку величину електродного потенціалу (від початку ряду напруги по алюміній включно), не відновлюються на катоді і залишаються в розчині; на катоді йде процес електрохімічного відновлення водню з молекул води:



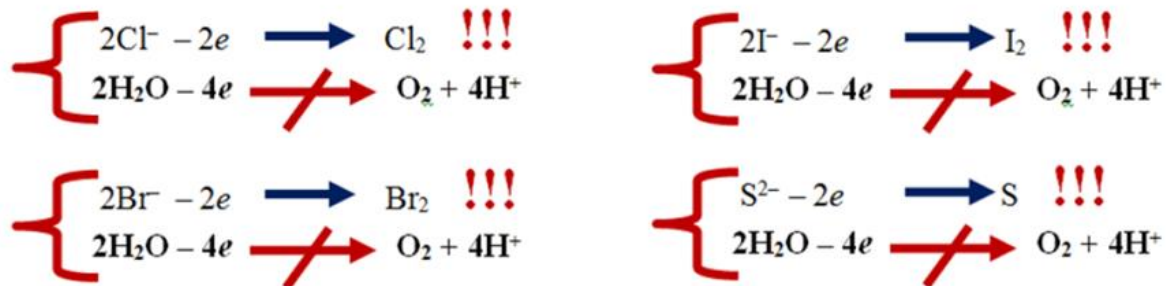
3) Катіони металів, що мають електродний потенціал нижче, чим у іонів водню (H⁺), но вище, чим у іонів алюмінію (Al³⁺), тобто знаходяться між Zn²⁺ → Meⁿ⁺ ← H₂, при електролізі відновлюються на катоді одночасно з воднем.



Анодні процеси

При електролізі речовин використовується інертні, які не змінюються в процесі електролізу аноди (графітові, платинові) і розчинні аноди, окислюються в процесі електролізу легше, ніж аніони (з цинку, нікелю, срібла, міді та інших металів).

1) Аніони бескисневих кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при їх достатній концентрації легко окиснюються до відповідних простих речовин.



1) При електролізі водних розчинів лугів, кисневмісних кислот і їх солей, а також плавикової кислоти і фторидів відбувається електрохімічне окиснення води з виділенням кисню:



Електроліз розчину NaCl

у водному розчині: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, H_2O

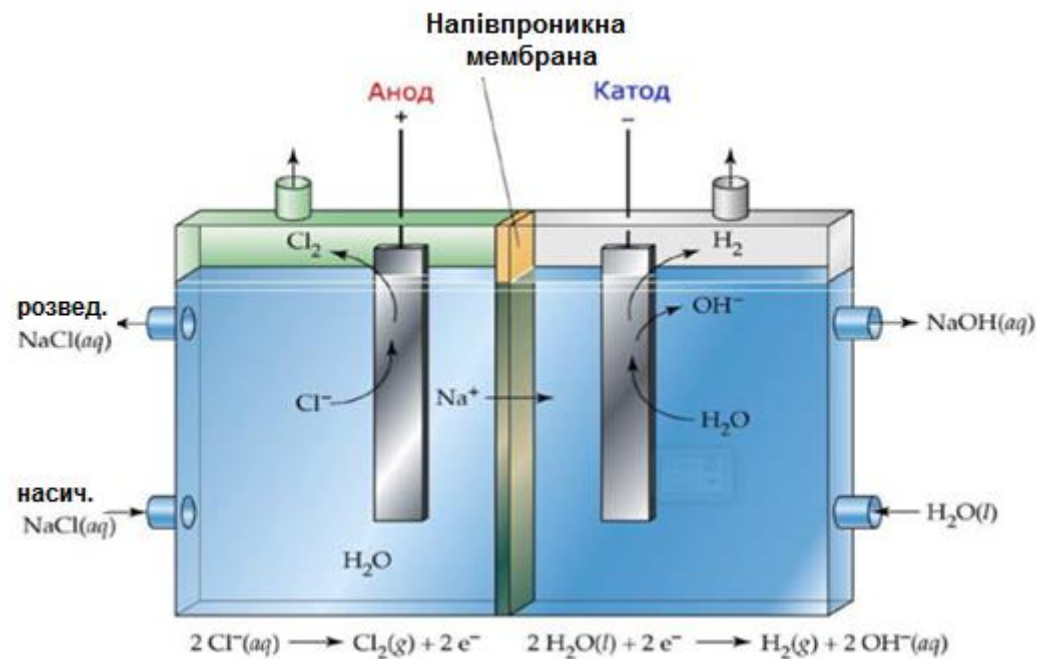
- катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$,

оскільки $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 (\text{pH } 7) = -0.413 \text{ V} > E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2.71 \text{ V}$

- анод: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ (90%), $[2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ (10 %)],

оскільки $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 (\text{pH } 7) = +0.817 \text{ V}; E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1.36 \text{ V}$

Сумарна реакція: $2\text{NaCl}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{p}) + \text{H}_2(\text{g})$





Правила електролізу:

- електродна реакція залежить від іонного складу розчину, природи розчинника і електрода.
- Катодна реакція: у водних розчинах електролітів у першу чергу відновлюються більш сильні окисники (частинки з більшим ОВ потенціалом):
 - Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}
- Анодна реакція: у водних розчинах електролітів у першу чергу окислюються більше сильні відновники (частинки з меншим ОВ потенціалом):
 - I^- , Br^- , Cl^-



Вплив природи катіона на катодну реакцію

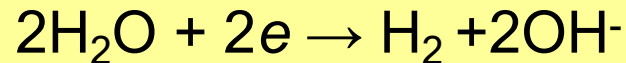
- Катіони металів, розташованих у РСЕП до **Ti**, не здатні відновлюватись на катоді з водних розчинів.
- Катіони металів, розташованих між **Ti** та **H** відновлюються на катоді одночасно с воднем з молекул H_2O .

Li^+, \dots, Ti^{3+}	Mn^{2+}, \dots, H^+	W^{2+}, \dots, Au^{3+}
$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$M^{z+} + ze \rightarrow M$ $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$M^{z+} + ze \rightarrow M$
Інертний анод: C, Pt, неірж.сталь, Pb/PbO ₂	Використовують інертні і активні аноди. розчинний анод: $M \rightarrow M^{n+} + ne$	



Вплив природи катіона на катодну реакцію

- розчин містить катіони Ba^{2+}
- електроліз ведуть тільки з інертним анодом, на катоді відбувається реакція:



- розчин містить катіони Ni^{2+}
- електроліз можна проводити з інертним або активним анодом, на катоді відбуваються дві паралельні реакції:



- розчин містить катіони Cu^{2+}
- На катоді відбувається реакція:



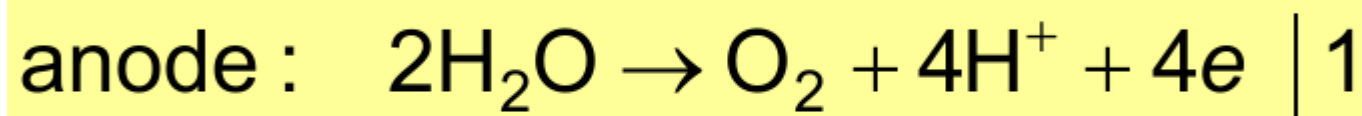
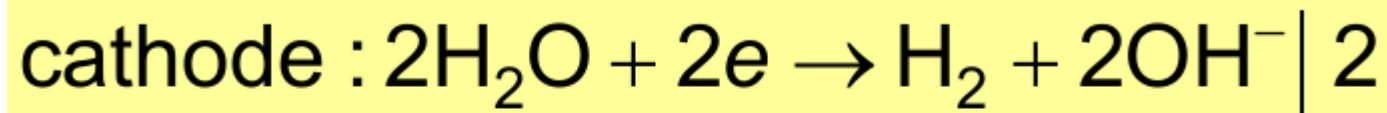
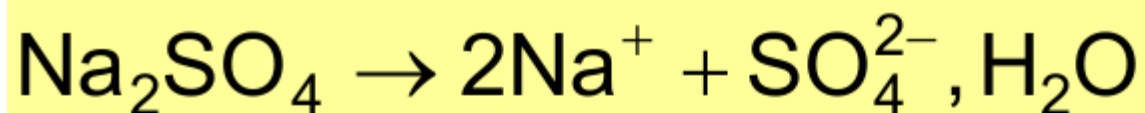


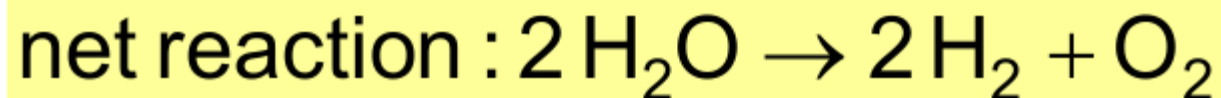
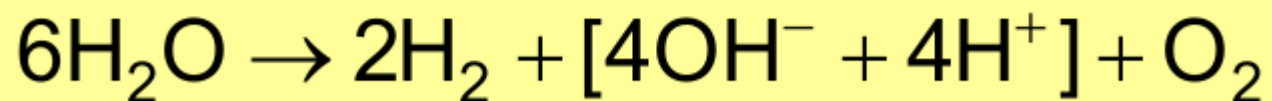
Реакції на інертному аноді: вплив природи аніону

- У розчинах лугів на аноді окислюється кисень з OH^- -іонів.
- Оксоаніони, в яких центральний атом має максимальний CO , не окисляються на аноді.

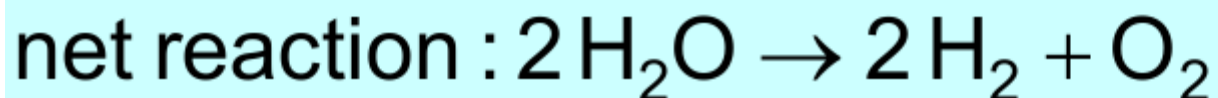
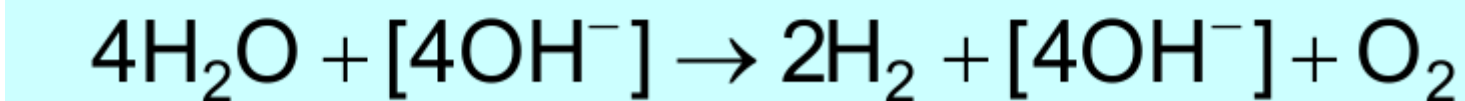
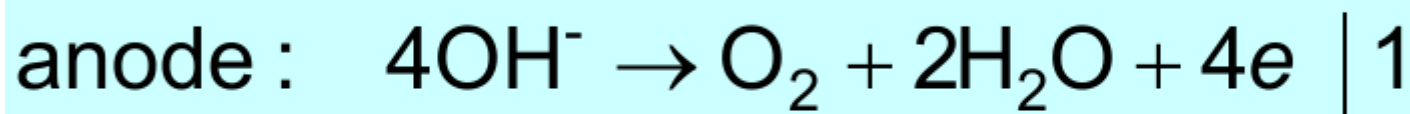
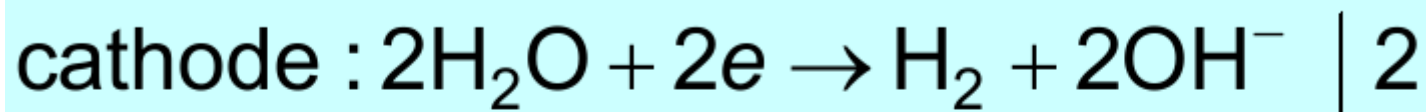
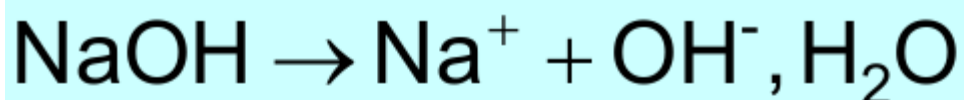
Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	OH^-	ClO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- , ...
$2\text{Hal}^- \rightarrow \text{Hal}_2 + 2e$ або $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2e$	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$

Розчин сульфату натрію



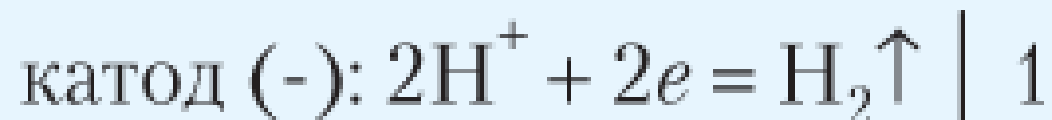


Розчин гідроксиду натрію



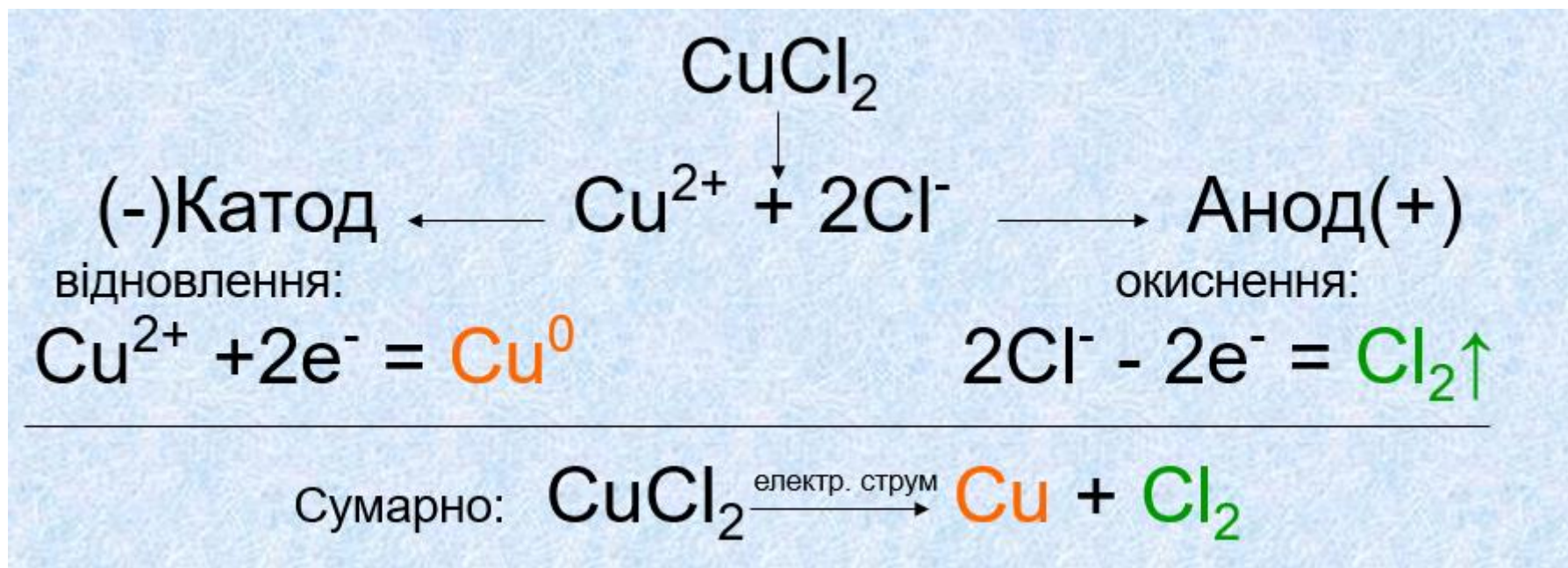


Розчин хлоридної кислоти

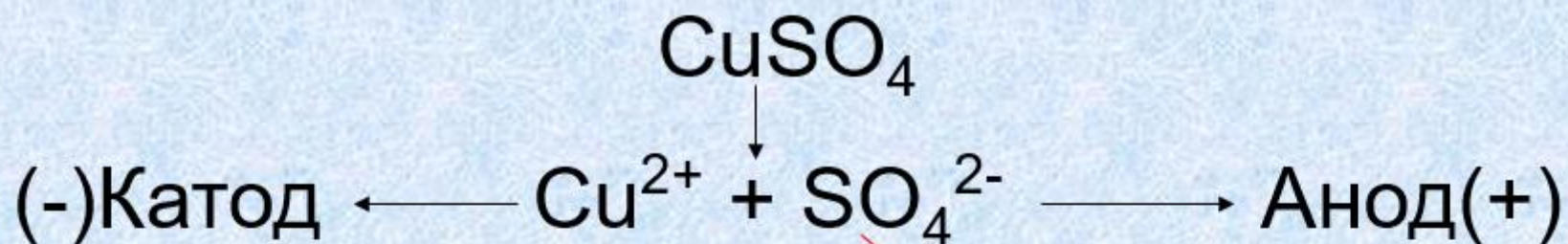




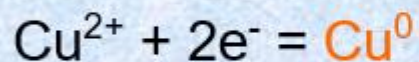
Розчин хлориду міді



Розчин сульфату міді

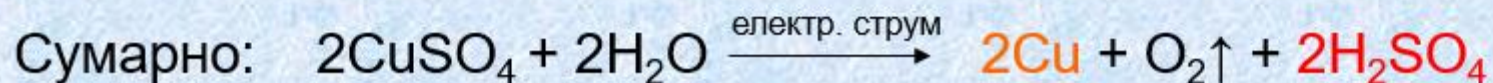
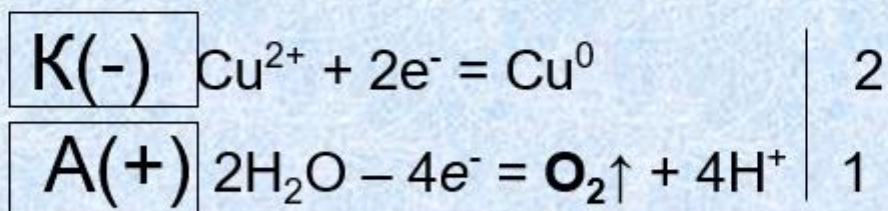
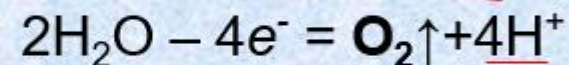


відновлення
іонів міді:



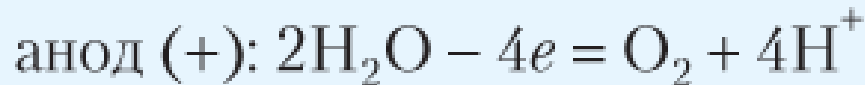
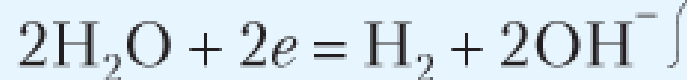
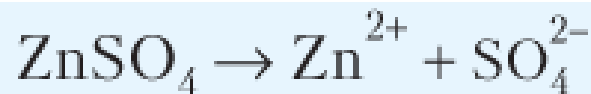
окиснення

молекул води:



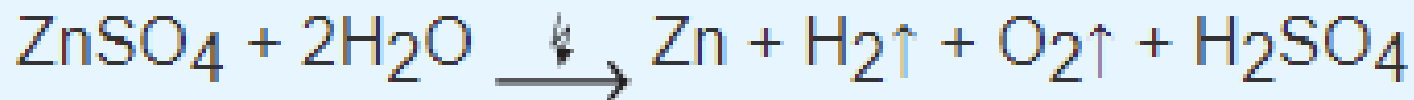
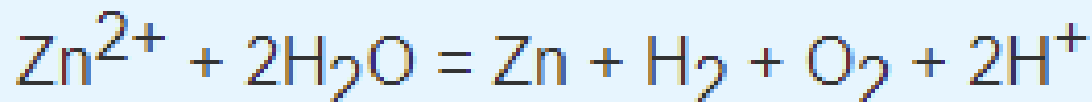
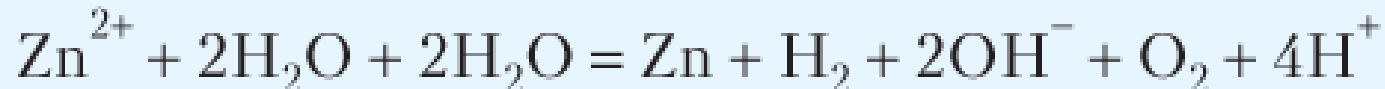


Розчин сульфату цинку

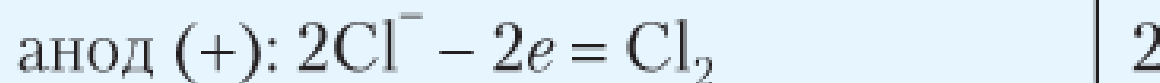
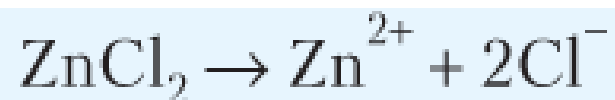


1

1

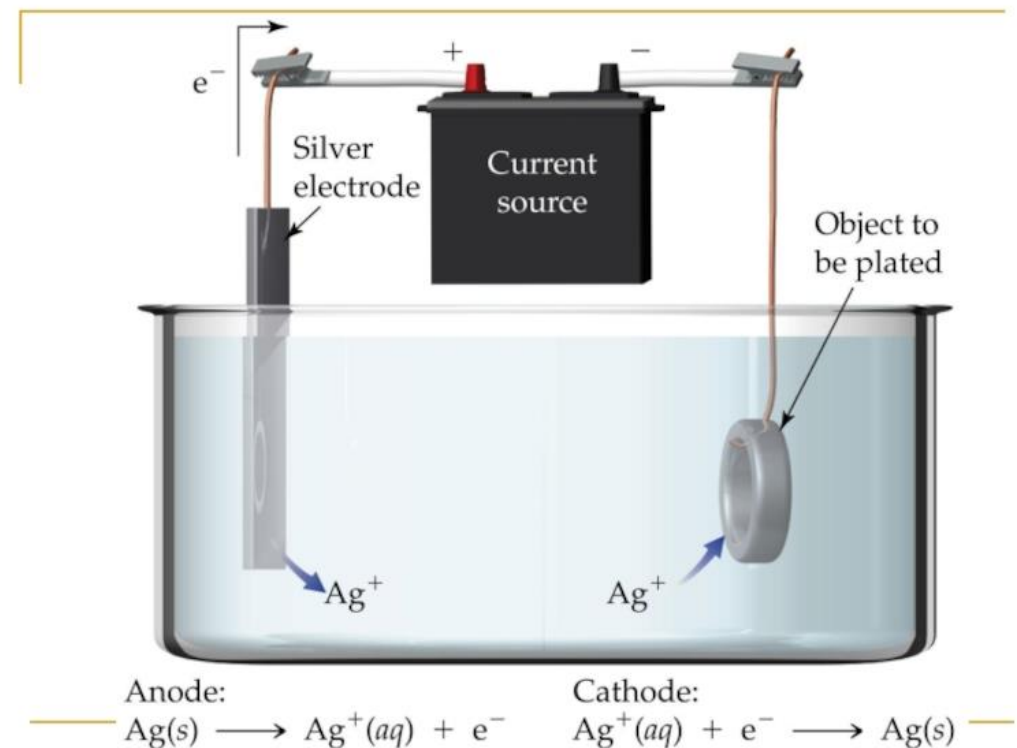
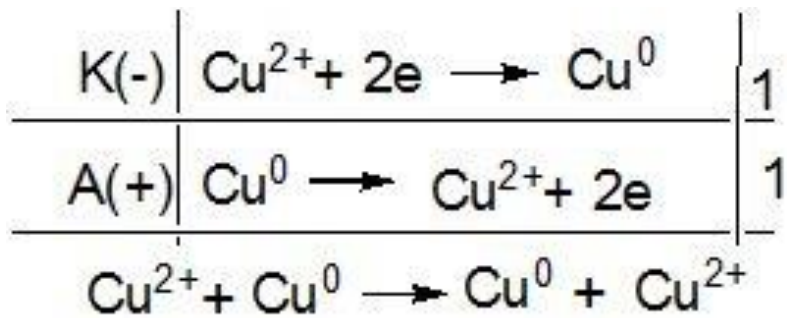


● ● ● | Розчин хлориду цинку





Електроліз з розчинним анодом





Кількісні закони електролізу

Закони Фарадея

Закон Фарадея

- Маса речовини, що утворюється на одному з електродів, пропорційна кількості електрики $Q=It$.

для однієї електродної реакції

$$m = \frac{M}{zF} It;$$

для кожної з паралельних електродних реакцій

$$m = \frac{M}{zF} It \text{Вт.}$$

M - молярна маса речовини, г/моль;

z - число електронів;

I - струм, А; t - час електролізу, с;

F - число Фарадея, $1F=96500$ (А·с/моль),

Вт - вихід за струмом

Закон Фарадея

- Для реакцій с утворенням газів

$$V = \frac{V_M}{zF} It;$$

або

$$V = \frac{V_M}{zF} It \cdot \text{ВТ},$$



- $1F = 96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{годин/моль}$

● ● ● | **Стала Фарадея F**

- Це фундаментальна стала, яка дорівнює заряду 1 моля електронів.

$$F = e \cdot N_A = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{Кл} \cdot 6,022045 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1} = 96484,6 \text{ Кл/моль} \approx \approx 96500 \text{ Кл/моль}$$

e – заряд одного електрона

N_A – число Авогадро



Фарадей (Faraday) Майкл
(1791-1867).



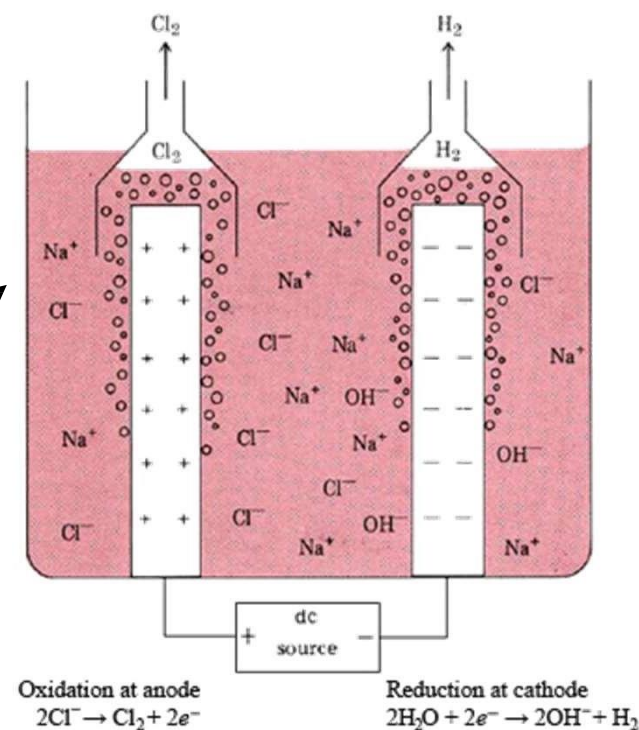
Електроліз у промисловості

- Добування хімічно чистих речовин
- Рафінування металів
- Гальваностегія
- Гальванопластика
- Анодування (оксидування)

Промислове одержання гіпохлориту



Коміка Хукера

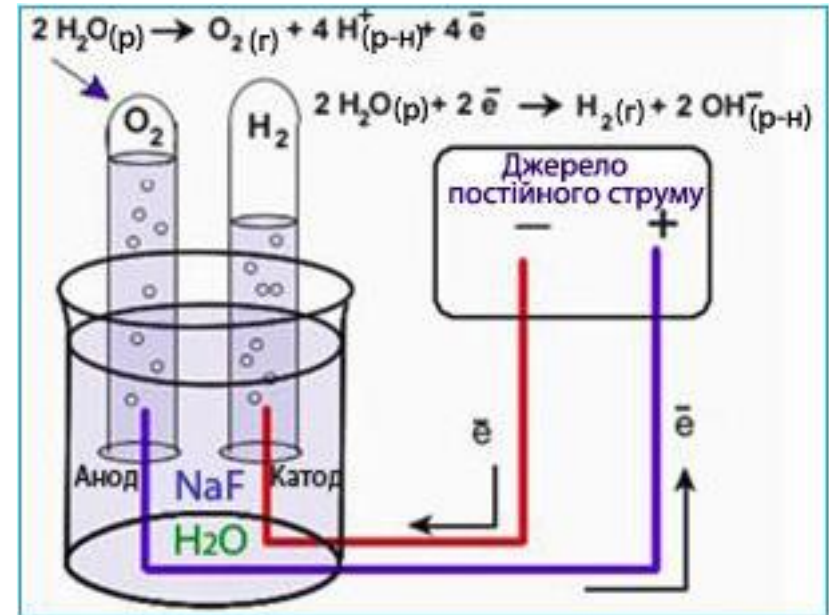


- Електролізу піддають 25 %-вий розчин NaCl.
- Продукти реакції реагують між собою з утворенням гіпохлориту (хлорату I):



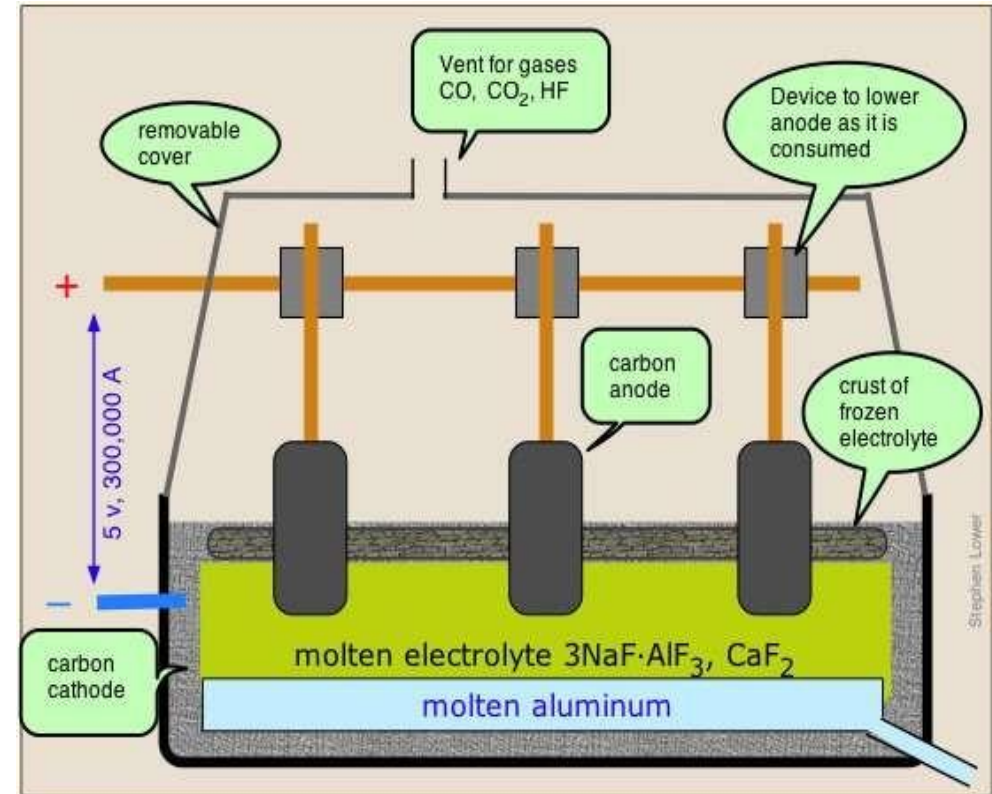
Виробництво H_2 і O_2

- Для одержання чистого H_2 і O_2 електролізом використовують розчини Na_2SO_4 або NaOH та інертні електроди.
- Об'єм водню H_2 , утвореного на катоді, удвічі більший за об'єм кисню O_2 , що виділяється на аноді.

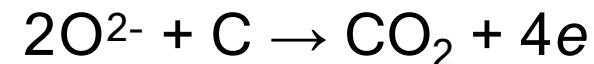
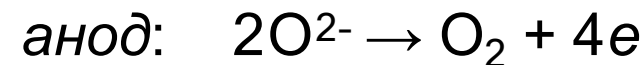
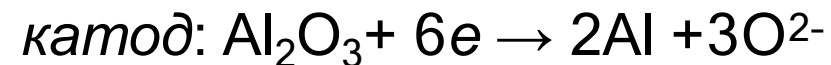


Виробництво алюмінію

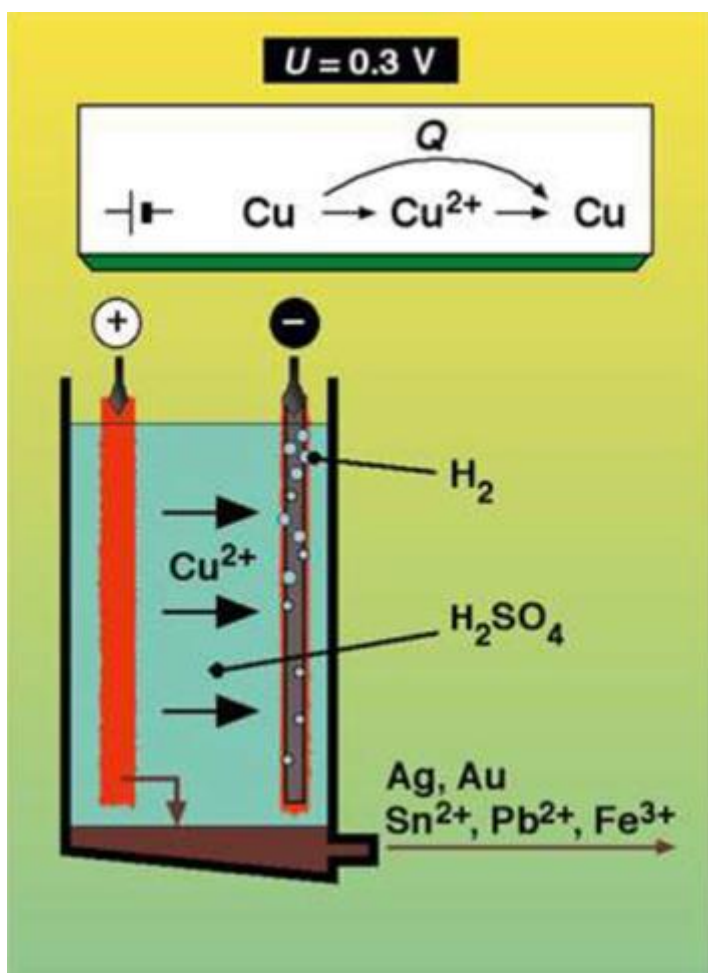
- Al одержують електролізом розплаву Al_2O_3 .
- Температура плавлення Al_2O_3 перевищує $2000\text{ }^\circ\text{C}$.
- У криоліті Na_3AlF_6 оксид Al_2O_3 можна розплавити при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
- Використовують сталеву ванну, футеровану графітом, і графітові електроди.



- Напівреакції:

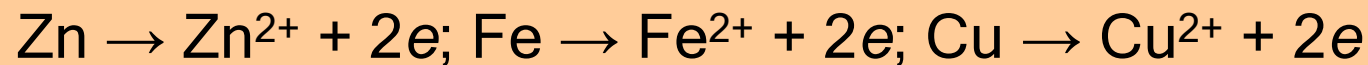


Рафінування металів

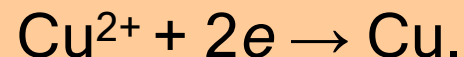


Електролітичне рафінування міді

- Забруднену мідь занурюють в електролізер як анод, електроліт - розчин CuSO_4 . Катод - дріт з чистої міді.
- При проходженні струму на аноді окисляються домішки і мідь:



- На катоді спочатку відновлюється мідь:

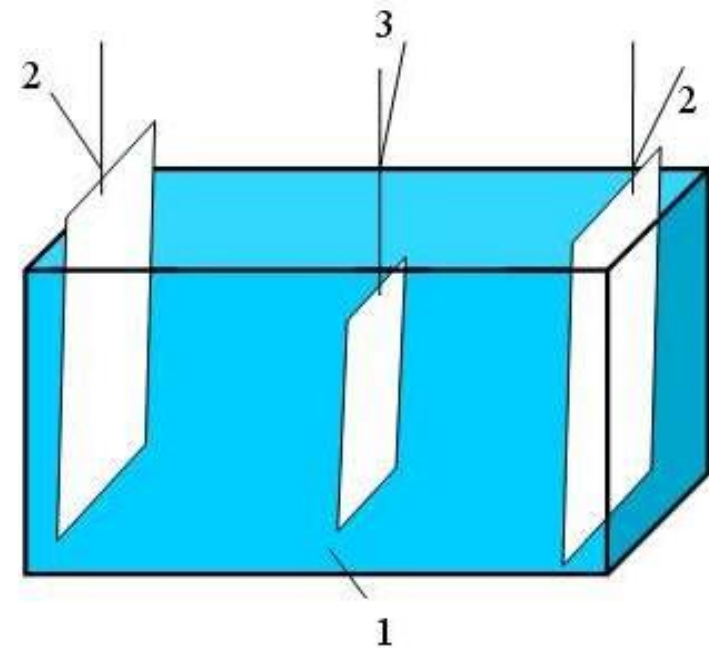


Домішкові катіони залишаються у розчині.

- Більш благородні домішки Ag, Au або Pt не окиснюються на аноді, тому накопичуються у вигляді металу на дні електролізера.

Нанесення металічних покривів (гальваностегія)

- Для нанесення покривів використовують електроліт (1), що містить катіони металу - покриву.
- Деталь (3), на яку наносять покрив, є катодом, її занурюють в електролізер.
- Активні аноди (2) розташовують по боках для підтримання постійної концентрації катіонів в електроліті та забезпечення рівномірного розподілу покриття по поверхні.



Нікелювання

- Покрив Ni на стальну деталь:
- Електроліт - NiSO_4 і речовини для електропровідності та блиску.
- Аноди - пластини чистого Ni. Деяку кількість Cl^- -іонів додають для депасивації анодів.



катод (сталь): $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$, $\text{Вс} = 85-90 \%$;

$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\text{Вт} = 15-10 \%$;

анод (Ni): $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$.



Електролітичні покритви



Родій

Золото

Чорний родій

Срібло

МІДЬ



ЗОЛОТО





Електролітичні покритви

нікель



ОЛОВО



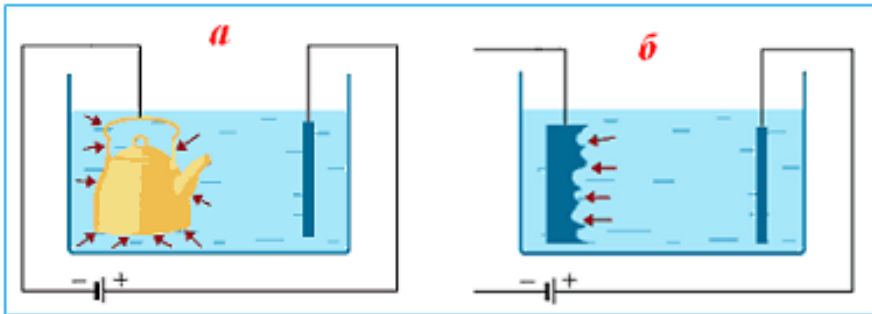
ЦИНК





Гальванопластика

Гальванопластика - це процес одержання точних металевих копій з рельєфних поверхонь методом катодного електроосадження.



Анодування

Електрохімічна анодна обробка металів - електролітичний метод формування виробів складної конфігурації із твердих та тугоплавких металів, які важко піддаються механічній обробці.

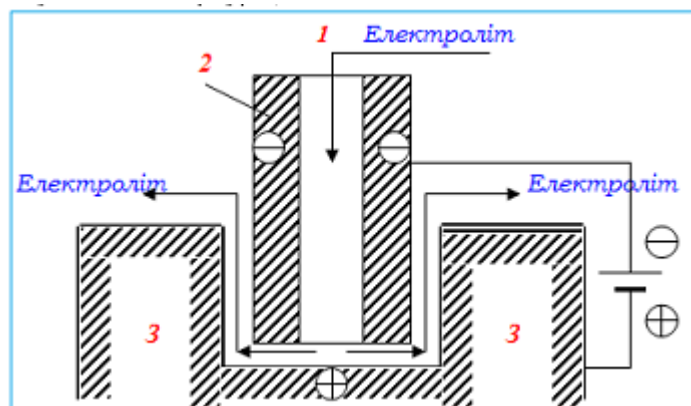
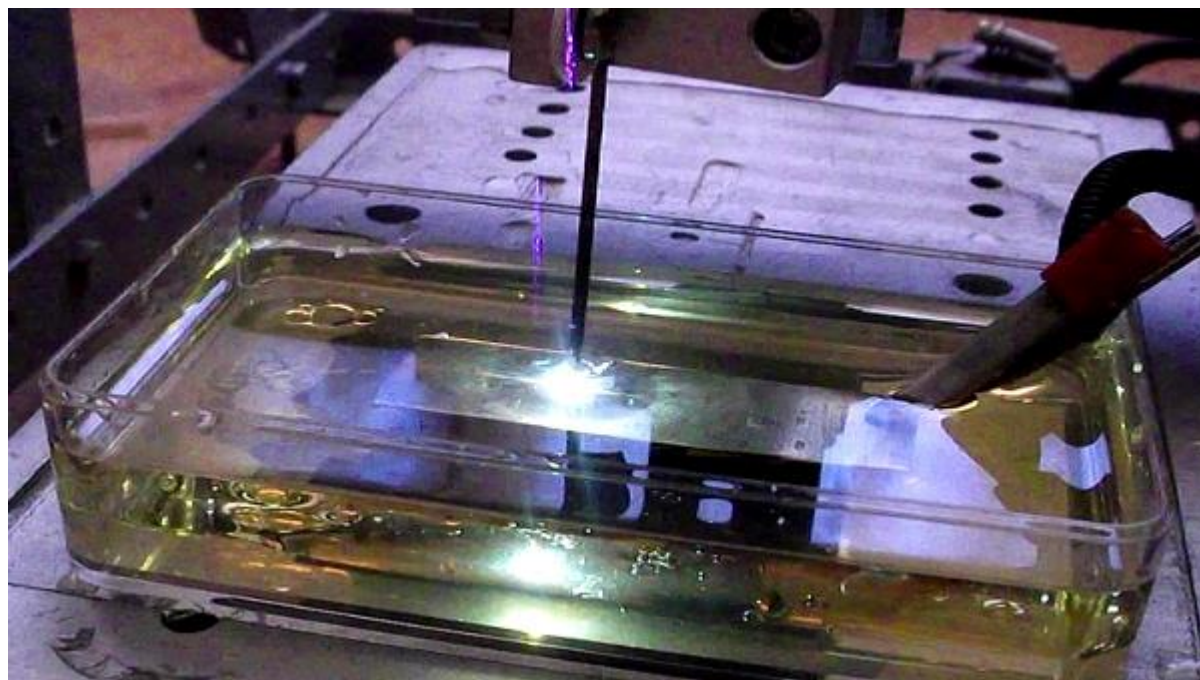


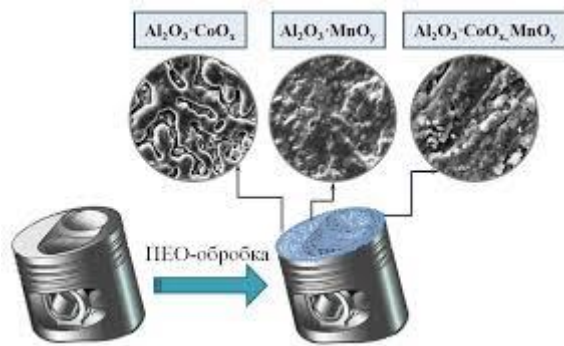
Схема електрохімічної обробки металів:

- 1 - розчин електроліту;
- 2 - катод (інструмент);
- 3 - анод (виріб)





Оксидування



Визначення параметрів електролізу

$$m = \frac{M}{nF} It \cdot \text{Вт}; \quad m = \rho V = \rho \delta S,$$

де ρ – густина металу, г/м^3 (г/см^3);

δ – товщина покриття, м (см);

S – площа покриття, м^2 (см^2);

$$\rho \delta S = \frac{M}{nF} It \text{Вт}; \quad \rho = \frac{M}{nF \delta S} \frac{I}{t} \cdot \text{Вт};$$

$\frac{I}{S} = j$ – густина струму А/м^2 (А/см^2);

$$\delta = \frac{M}{nF \rho} jt \cdot \text{Вт}.$$

