

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”

Нижегород
2011

УДК 541.15
ББК 24

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 17 с.

Рецензент:

В девятой части конспекта лекций раскрываются основные понятия электрохимии, вводится представление об электродах, гальванических элементах, электролизерах, аккумуляторах. Термодинамическое описание электрохимических систем проводится на основании понятия электродного потенциала. На примерах показано, как следует составлять уравнения реакций электролиза при наличии конкурирующих электродных процессов.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

УДК 541.15
ББК 24

Основные понятия и определения.

Проводником первого рода называется среда (материал), обеспечивающая электропроводность за счет движения электронов. К ним относятся металлы, их сплавы, интерметаллические соединения, металлоподобные гидриды, нитриды, карбиды, бориды, силициды, а также графит.

Проводник второго рода называется среда (материал), обеспечивающая электропроводность за счёт движения ионов. Таковы электролиты, в растворах или расплавах которых в результате диссоциации содержатся ионы, обладающие подвижностью.

Электродом называется совокупность проводников первого и второго рода, находящихся в непосредственном контакте. Поскольку перемещение электронов по проводнику второго рода невозможно, то протекание электрического тока через границу раздела разнородных проводников возможно только в том случае, если на границе раздела происходят превращения ионов и молекул, находящихся в проводнике второго рода, и электронов, находящихся в проводнике первого рода. Такие переходы с участием электронов являются окислительно-восстановительными.

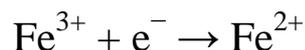
При условной записи электрода границу проводников I и II рода обозначают вертикальной чертой. Например, для медного электрода (медная пластина, помещенная в раствор соли меди), условная запись имеет вид:



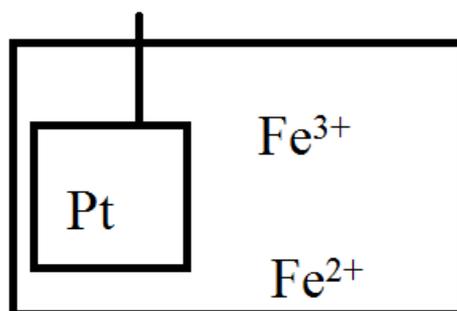
Классификация электродов. В зависимости от природы и физического состояния проводников первого и второго рода различают четыре типа электродов.

1. Окислительно-восстановительные электроды. Проводник второго рода содержит все компоненты окисленной и восстановленной форм. Проводник второго рода является инертным материалом, не участвующим в окислительно-восстановительном превращении. Его роль заключается в передаче (отдаче или присоединении) электронов, участвующих в реакции.

Так, электродный процесс



можно провести в электроде, представляющем собой платиновую пластину, помещенную в водный раствор смеси солей железа (II) и железа (III):

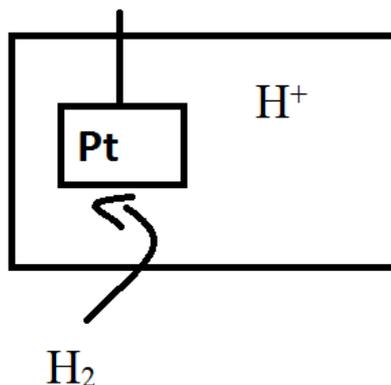


2. Газовые электроды представляют собой разновидность окислительно-восстановительных электродов, предполагающих участие в процессе газообразных веществ. Газообразные вещества нужно подавать в электрод так, чтобы они проходили через границу раздела проводников и могли участвовать в обмене электронами.

Примером газового электрода является водородный электрод. В нем протекает электрохимическая реакция



Инертный металл, например, платина, погружается в раствор, содержащий ионы водорода. Через такой раствор пропускают поток газообразного водорода:



3. Электроды второго рода (осадочные электроды) устроены так, чтобы обеспечить участие в электрохимической реакции малорастворимых веществ. Проводником первого рода в них является пластина из металла, который участвует в окислительно-восстановительном процессе, на которую нанесен слой малорастворимого соединения того же элемента. В составе проводника второго рода присутствуют ионы, входящие в состав малорастворимого соединения. Примером может служить хлорсеребряный электрод, в котором протекает процесс

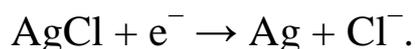
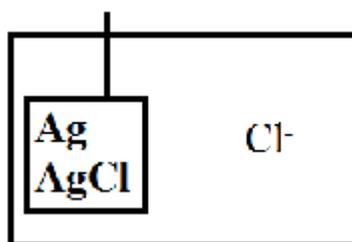


Схема электрода второго рода приведена на рисунке:



4. Электроды первого рода (металлические электроды) реализуют взаимное превращение металла (проводник первого рода в составе электрода) и его ионов (проводник второго рода). Примером может служить медный электрод, в котором протекает электрохимическая реакция:

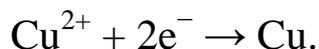
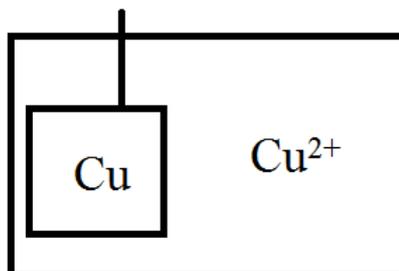


Схема электрода приведена на рисунке:



Электрохимические системы. Электрохимической системой называется совокупность двух электродов, в которой проводники первого рода соединяются между собой проводником первого рода, и проводники второго рода, соединены проводником второго рода.

На практике для соединения проводников первого рода применяют металлический проводник. Электролиты в составе электродов соединяют проницаемой для растворов неметаллической диафрагмой или солевым мостиком.

В состав электролита для солевого мостика, предназначенного для электрохимических измерений, входит электролит с равными подвижностями ионов, например, водный раствор KCl или KNO₃. В этом случае при работе электрохимической системы не возникает дополнительный электрический эффект (так называемый диффузионный потенциал).

Для условной записи электрохимической системы указывают два электрода так, чтобы рядом друг с другом оказались проводники второго рода. Их разделяют вертикальной чертой (показывая, что растворы отделены диафрагмой и не смешиваются) или двойной вертикальной чертой (подчеркивая, что диффузионный потенциал устранен), например,



Условную запись электрохимической системы дополняют знаками зарядов электродов. Знаки «плюс» и «минус» выбираются так, чтобы минус соответствовал электроду, содержащему больше отрицательных зарядов на проводнике первого рода, например, более активному металлу. Отрицательно заряженный электрод принято записывать слева, положительный – справа, например,



При разомкнутой цепи за счет различной природы электродов на них самопроизвольно формируется неодинаковый заряд и возникает разность потенциалов ΔE , которую называют электродвижущей силой (ЭДС) системы. При замыкании цепи проводником первого рода электрохимическая система становится гальваническим элементом.

Если замкнуть цепь потребителем бесконечно большого сопротивления, то сила протекающего электрического тока I равна

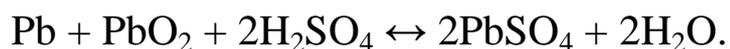
нулю. В таком состоянии электрохимическая система обладает максимальным напряжением, равным ЭДС собранного гальванического элемента. При работе гальванического элемента с ненулевым током (замыкающий проводник имеет конечное электрическое сопротивление) напряжение U на электродах меньше ЭДС и подчиняется закону Ома для замкнутой цепи:

$$I = \frac{\Delta E}{R + r} = \frac{U}{R}.$$

Здесь R – электрическое сопротивление внешней цепи, r – внутреннее электрическое сопротивление электрохимической системы.

Если от внешнего источника приложить напряжение, равное ЭДС, то ток в цепи не протекает. Если приложенное напряжение превышает ЭДС, то за счет такого участия окружающей среды проходят электрохимические процессы в обратном направлении. Такие процессы являются несамопроизвольными, и их объединяют понятием электролиза. Минимальное напряжение, необходимое для протекания электролиза, называют напряжением разложения. Это напряжение равно ЭДС гальванического элемента, в котором протекает процесс, отраженный уравнением электролиза.

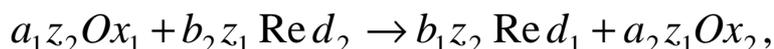
Электрохимические системы, в которых возможно многократное чередование режимов работы гальванического элемента и электролизера, называют аккумуляторами. Эти устройства преобразуют свободную энергию химической реакции в энергию электрического тока и обратно. Примером аккумулятора может служить свинцовый кислотный аккумулятор, широко применяемый в автомобильном деле. Действие этого аккумулятора основано на протекании обратимой химической реакции



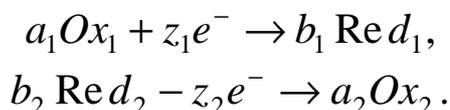
Прямая реакция протекает самопроизвольно и сопровождается выделением электрической энергии в гальваническом элементе. Она соответствует разрядке аккумулятора. Обратная реакция отвечает зарядке. Этот процесс является несамопроизвольным и относится к процессам электролиза.

Аккумуляторы используются как источники энергии на транспортных средствах, в переносных светильниках, сотовых телефонах, калькуляторах, системах бесперебойного питания.

Зависимость электродвижущей силы электрохимической системы от концентрации. Уравнение Нернста. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



которая может быть представлена линейной комбинацией двух полуреакций



В результате умножения первой полуреакции на z_2 , второй полуреакции на z_1 и их сложения получаем исходное уравнение с коэффициентами, представляющими произведение соответствующих чисел. Эквивалентный множитель реакции будет равен произведению $z_0 = z_1 \cdot z_2$.

Пусть единственный вид полезной работы, совершаемой за счет этой реакции, будет работа по перемещению заряда. При единичном изменении химической переменной ($\Delta\chi = 1$ моль) будет перенесено z_0 моль электронов, суммарный заряд которых составляет $z_0 F$. Если ΔE – электродвижущая сила (разность потенциалов между электродами) гальванического элемента, работающего на этой реакции, то совершаемая работа

$$W = z_0 F \cdot \Delta E = -\Delta_r G.$$

В соответствии с уравнением изотермы химической реакции

$$\Delta_r G = -RT \ln K^o + RT \ln \Pi^o$$

получаем:

$$-z_0 F \cdot \Delta E = -RT \ln K^o + RT \ln \frac{[Ox_2]^{a_2 z_1} \cdot [Red_1]^{b_1 z_2}}{[Ox_1]^{a_1 z_2} \cdot [Red_2]^{b_2 z_1}},$$

где $[Ox]$ и $[Red]$ – меры отклонения состояния окисленной и восстановленной форм от стандартного состояния в обобщенной системе стандартных состояний. После деления левой и правой частей на $-z_0F$ приходим к выражению:

$$\Delta E = \frac{RT}{z_0F} \ln K^o - \frac{RT}{z_0F} \ln \frac{[Ox_2]^{a_2 z_1} \cdot [Red_1]^{b_1 z_2}}{[Ox_1]^{a_1 z_2} \cdot [Red_2]^{b_2 z_1}},$$

или

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{z_0F} \ln \frac{[Ox_2]^{a_2 z_1} \cdot [Red_1]^{b_1 z_2}}{[Ox_1]^{a_1 z_2} \cdot [Red_2]^{b_2 z_1}},$$

где

$$\Delta E^o = \frac{RT}{z_0F} \ln K^o -$$

ΔE^o – стандартная электродвижущая сила гальванического элемента. Значение ΔE^o определяется природой участников реакции и температурой. Зависимость ΔE^o от концентраций (активностей) и парциальных давлений (летучестей) участников реакции называется уравнением Нернста (W.Nernst, Германия).

Замечание. Величина стандартной электродвижущей силы гальванического элемента является источником термодинамической константы равновесия:

$$K^o = \exp\left(\frac{z_0F \cdot \Delta E^o}{RT}\right)$$

Электродные потенциалы полуреакций. Выполним в правой части уравнения Нернста такое преобразование, чтобы получились два выражения с логарифмами, в первом из которых были бы величины для одной редокс-пары, а во втором – для второй редокс-пары:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{z_0F} \ln \frac{[Ox_2]^{a_2 z_1}}{[Red_2]^{b_2 z_1}} + \frac{RT}{z_0F} \ln \frac{[Ox_1]^{a_1 z_2}}{[Red_1]^{b_1 z_2}}.$$

Далее вынесем из логарифмируемого выражения величину эквивалентного числа и представим ΔE° в виде разности двух величин $E_1^\circ - E_2^\circ$, характеризующих электродные процессы, представляемые полуреакциями. Принимая во внимание $z_0 = z_1 \cdot z_2$, приходим к окончательному выражению:

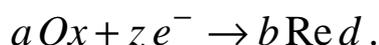
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{z_1 RT}{z_0 F} \ln \frac{[Ox_2]^{a_2}}{[Red_2]^{b_2}} + \frac{z_2 RT}{z_0 F} \ln \frac{[Ox_1]^{a_1}}{[Red_1]^{b_1}},$$

$$\Delta E = E_1^\circ - E_2^\circ - \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{[Ox_2]^{a_2}}{[Red_2]^{b_2}} + \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{[Ox_1]^{a_1}}{[Red_1]^{b_1}} = E_1 - E_2,$$

в котором

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} -$$

электродный потенциал полуреакции



Величина E° называется стандартным электродным потенциалом. Она определяется природой окисленной и восстановленной форм элемента и температурой. Величина E представляет собой электродный потенциал полуреакции. Она определяется величиной E° и зависит также от концентраций (активностей) и парциальных давлений (летучестей) окисленной и восстановленной форм. Электродвижущая сила гальванического элемента $\Delta E = E_1 - E_2$ равна разности электродных потенциалов протекающих в нем полуреакций

Шкала стандартных электродных потенциалов формируется таким образом, чтобы значение $E^\circ = 0$ В для реакции $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ соблюдалось при любой температуре и при концентрации (активности) ионов водорода 1 моль/л и парциальном давлении (летучести) газообразного водорода 1 атм. Такой электрод называется стандартным водородным электродом.

Измерением электродвижущей силы ΔE гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода (или иного электрода сравнения с известным электродным потенциалом)

и заданного электрода, экспериментально получают значения электродных потенциалов полуреакций для заданного электрода. Значения стандартных электродных потенциалов полуреакций определяют или рассчитывают для стандартных электродов и приводят в справочных таблицах.

Замечание. Стандартные электродные потенциалы являются источником стандартной электродвижущей силы

$$\Delta E^o = E_1^o - E_2^o,$$

значение которой позволяет найти термодинамическую константу равновесия химической реакции.

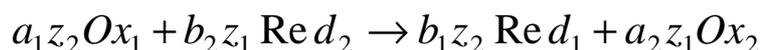
Определение возможности самопроизвольного протекания реакции из значений электродных потенциалов. Условие самопроизвольного протекания химической реакции

$$\Delta_r G = -z_0 F \cdot \Delta E < 0$$

стало возможным представить в равносильном виде

$$\Delta E = E_1 - E_2 > 0.$$

Это означает, что реакция, отражаемая уравнением



может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если электродный потенциал первой полуреакции, окисленная форма которой выступает в роли окислителя, больше электродного потенциала второй полуреакции, восстановленная форма которой выступает в роли восстановителя.

Точный вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции можно сделать на основании значений электродных потенциалов E_1 и E_2 . В том случае если концентрации и парциальные давления участников реакции не заданы, то ориентировочное заключение о направлении процесса можно сформулировать на основании E_1^o и E_2^o , подобно тому, как это делалось на основании стандартного изменения функции Гиббса реакции.

Термодинамика гальванических элементов.

В соответствии с уравнением Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r H + T \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}.$$

Принимая во внимание

$$\Delta_r G = -z_0 F \cdot \Delta E,$$

получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_r G - T \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -z_0 F \cdot \Delta E - T \frac{\partial}{\partial T} (-z_0 F \cdot \Delta E) = \\ &= -z_0 F \cdot \Delta E - T \frac{\partial}{\partial T} (-z_0 F \cdot \Delta E) = -z_0 F \left(\Delta E - T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right). \end{aligned}$$

Выражение для энтропии:

$$\Delta_r S = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r G = -\frac{\partial}{\partial T} (-z_0 F \cdot \Delta E) = z_0 F \frac{\partial \Delta E}{\partial T}.$$

Таким образом, обладая значением ΔE и зависимостью этой величины от температуры $\Delta E(T)$, можно рассчитать термодинамические функции $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ из электрохимических измерений.

Понятия катода и анода. Составление уравнений электрохимических процессов. В электрохимических системах в зависимости от характера электродных реакций один из электродов называют катодом, а другой – анодом.

Катод – это электрод, на котором протекает восстановление.

Анод – электрод, на котором протекает окисление.

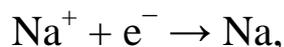
Полярность катода и анода в гальванических элементах и электролизерах противоположна. В гальваническом элементе катод имеет знак «плюс», а анод – «минус». В электролизере у катода «минус», у анода – «плюс».

В том случае, если в электрохимической системе возможно протекание нескольких конкурирующих катодных или нескольких анодных реакций, то в равновесных условиях в первую очередь на катоде восстанавливается самый сильный окислитель (то есть протекает та полуреакция, электродный потенциал которой наибольший). На аноде происходит окисление самого сильного восстановителя (то есть протекает в первую очередь та полуреакция, электродный потенциал которой наименьший).

Среди конкурирующих процессов нужно рассматривать химические превращения растворенных веществ, растворителя и материала электродов.

Пример 1. Напишите уравнение реакции, протекающей при электролизе расплава хлорида натрия в электролизере с инертными (угольными) электродами.

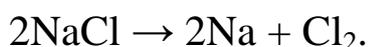
В этой системе нет конкурирующих процессов. На катоде (–) происходит восстановление ионов натрия до простого вещества



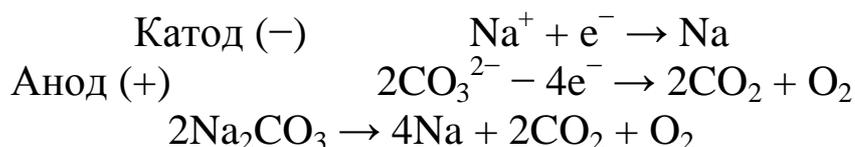
на аноде (+) имеет место окисление ионов хлора до простого вещества



Уравнение реакции получается суммированием катодной и анодной полуреакций:



Замечание. При электролизе расплавов солей кислородсодержащих кислот на катоде получается простое вещество (металл), на аноде происходит окисление аниона с образованием кислорода и ангидрида кислоты. Например, в случае карбоната натрия:

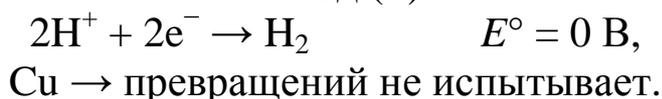


Пример 2. Составьте уравнение электролиза раствора серной кислоты с медными электродами.

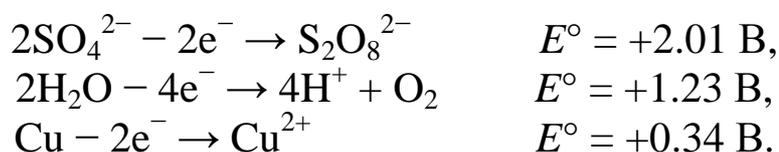
В водном растворе для выявления полуреакции, протекающей в первую очередь, пользуются значениями электродных потенциалов. Если концентрации веществ неизвестны, применяют стандартные электродные потенциалы.

Перечислим возможные электродные процессы:

Катод (-)

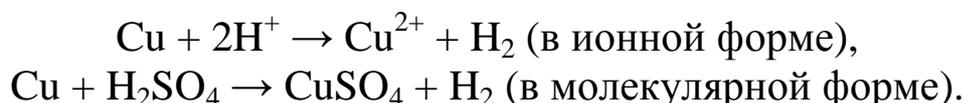


Анод (+)



Таким образом, на катоде возможна единственная полуреакция. На аноде нужно окислить самый сильный восстановитель, т.е. провести процесс с наименьшим стандартным электродным потенциалом. Этим процессом будет окисление меди.

Суммарное уравнение:

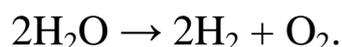


Замечание 1. Заменяем в этом примере раствор серной кислоты на раствор сульфата натрия. Это означает, что появится конкурирующий катодный процесс



Из двух катодных полуреакций нужно выбрать ту, электродный потенциал которой наибольший, поскольку именно она отвечает восстановлению наиболее сильного окислителя. Наибольшим значением электродного потенциала обладает процесс восстановления ионов водорода. Поэтому уравнение реакции электролиза остается прежним.

Замечание 2. Если в нашем примере заменить медные электроды на графитовые (инертные), то реакция на катоде останется прежней. Но в число анодных процессов не будет входить реакция с медью. Из двух оставшихся анодных полуреакций снова выбираем ту, электродный потенциал которой меньше, и приходим к выводу, что на аноде выделяется кислород. Суммарное уравнение будет представлять собой разложение воды:



Поляризация электродов. В предшествующем изложении были рассмотрены электрохимические процессы и явления, относящиеся к равновесным условиям. В равновесных условиях напряжение на электродах равно электродвижущей силе электрохимической системы, электрический ток в системе не протекает. Эти условия реализуются в разомкнутых электрохимических цепях (которые представляют собой цепи с бесконечно большим электрическим сопротивлением) или в цепях, в которых электродвижущая сила скомпенсирована внешним источником тока.

Этот раздел посвящается описанию явлений, происходящих в неравновесных электрохимических системах. Действующие (неравновесные) электрохимические системы преобразуют энергию химических реакций в электрический ток. Протекание электрического тока, в частности, приводит к отклонению электродных потенциалов от их равновесных значений. Эти явления объединяются понятием поляризации электродов.

Поляризация электрода – явление изменения потенциала электрода, связанное с ограниченной скоростью протекания анодных и катодных процессов в электрохимических системах. Скорость протекания электродного процесса характеризуется плотностью тока на электроде

$$j = \frac{I}{A},$$

где I – сила тока, A – площадь поверхности раздела проводников первого и второго рода в электроде.

Потенциал катода всегда изменяется в более отрицательную сторону, а анода – в более положительную. С увеличением плотности тока напряжение на электродах гальванического элемента становится меньше электродвижущей силы, а на электродах электролизера оно превосходит электродвижущую силу равновесной электрохимической системы. Разность между равновесным и неравновесным потенциалами электрода называется перенапряжением электрода.

Зависимость потенциала электрода от плотности тока $E(j)$ определяется природой электродной реакции, природой материала проводников первого и второго рода, свойствами границы их раздела, условиями проведения процесса. Математически такая зависимость выражается уравнением поляризационной кривой.

Первая причина поляризации заключается в исчерпывании приэлектродного пространства (пограничного слоя) исходным веществом или в накоплении в нем продукта электродной реакции. В равновесных условиях состав пограничного слоя способен достичь состава основной части системы за счет хаотичного движения (диффузии) частиц. В действующих электрохимических системах состав пограничного слоя не успевает выровняться с объемом раствора. Частицы исходных веществ расходятся быстрее, чем успевают подойти к поверхности проводника первого рода. Продукт реакции накапливается быстрее, чем он способен отводиться от границы раздела. Диффузионные затруднения являются причиной концентрационной поляризации. Снижению эффекта концентрационной поляризации способствует перемешивание раствора, ее усилению – повышение вязкости среды.

Вторая причина поляризации заключается в ограниченной скорости процесса отдачи и присоединения электронов реагирующими частицами (так называемой скорости разряда и ионизации). Для того чтобы добиться необходимой скорости процесса, катоду приходится все более усиленно навязывать электроны окисленной форме, а аноду более настойчиво отрывать их у восстановленной формы. Отклонение электродных потенциалов от равновесных значений облегчает решение этих задач.

Значение электролиза. Перечислим некоторые области применения электролиза.

1. Получение металлов из расплавов (натрий, алюминий) или водных растворов (кобальт, никель, медь, хром).

2. Получение металлических покрытий (антикоррозийных, декоративных), восстановление размеров изношенных деталей.

3. Электролитическое рафинирование металлов (медь, свинец).

4. Кулонометрический анализ, в котором образование реагента происходит за счет электродных реакций. Количество определяемого вещества находят из закона Фарадея – частного случая закона эквивалентов.

5. Получение фтора, хлора, водорода, гидроксида натрия, пероксодисульфата аммония. Протекание процессов синтеза не требует применения реагентов. Благодаря электролизу удается провести синтез окислителей и восстановителей рекордной силы, недоступных другими методами.

6. Органический синтез, например, реакция Кольбе – получение предельных углеводородов электролизом растворов солей карбоновых кислот.