

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Факультет «Естествознания и география»

Кафедра «Общая химия»

РЕФЕРАТ

По предмету: Неорганическая химия

На тему: «ЭЛЕКТРОЛИЗ»

Выполнил:

АБДУКАХХОРОВ.Б.

Проверил:

Думанов Б.

Андижан – 2015

Введение

- 1. Теоретическое обоснование процессов электролиза**
- 2. Законы Фарадея**
- 3. Факторы, от которых зависит электролиз**
- 4. Электродный потенциал**
- 5. Диафрагма**
- 6. Количественное описание электролитических процессов**
- 7. Применение в промышленности**
- 8. Производство хлора и едкого натра**

Заключение

Литература

Введение

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока. Электролиз является одним из важнейших направлений в электрохимии.

Электрохимия принадлежит к числу тех немногих наук, дата рождения которых может быть установлена с высокой точностью. Это рубеж XVIII и XIX веков, когда благодаря знаменитым опытам итальянского физиолога Л. Гальвани и созданию итальянским физиком А. Вольта в 1799 г. «вольтова столба» – первого в истории человечества химического источника тока – были сформулированы проблемы, решение которых определило основные задачи электрохимии. «Без химии путь к познанию истинной природы электричества закрыт» – сказал М.В. Ломоносов. И, действительно, как бы следуя словам великого ученого, создавалась и развивается наука – электрохимия.

Еще в начале позапрошлого столетия было установлено, что при прохождении электрического тока через водные растворы солей происходят химические превращения, приводящие к образованию новых веществ. В результате этого, в начале прошлого века возникло научное направление по изучению электрохимических процессов в растворах и расплавах веществ – электрохимия. К концу семидесятых годов оно разделилось на два самостоятельных раздела – ионику, изучающую явления электропроводности и движения заряженных частиц под воздействием электрического поля, и электроду, изучающую явления происходящие непосредственно на поверхности электродов, когда через границу электрод-раствор (расплав) протекает электрический ток. Химические превращения, происходящие при воздействии электрического тока на вещества, называются электролитическими.

Электролиз представляет собой довольно сложную совокупность процессов, к которым относятся: миграция ионов (положительных к катоду, отрицательных к аноду), диффузия ионов, разряжающихся на электродах,

электрохимические реакции разряда ионов, вторичные химические реакции продуктов электролиза между собой, с веществом электролита и электрода.

Технический или прикладной электролиз характеризуется сложностью протекающих в промышленных условиях электролитических процессов, различными видами электролиза, их зависимостью от природы электролита, типа электролитической ванны, оптимизации самих электролизных процессов.

Электролитические процессы классифицируются следующим образом:

- получение неорганических веществ (водорода, кислорода, хлора, щелочей и т.д.)
- получение металлов (литий, натрий, калий, бериллий, магний, цинк, алюминий, медь и т.д.)
- очистка металлов (медь, серебро,...)
- получение металлических сплавов
- получение гальванических покрытий
- обработка поверхностей металлов (азотирование, борирование, электрополировка, очистка)
- получение органических веществ
- электродиализ и обессоливание воды
- нанесение пленок при помощи электрофореза

Актуальность электролиза объясняется тем, что многие вещества получают именно этим способом. Например, такие металлы как никель, натрий, чистый водород и другие, получают только с помощью этого метода. Кроме того с его помощью электролиза относительно легко можно получить чистые металлы, массовая доля самого элемента в которых стремятся к ста процентам. В промышленности алюминий и медь в большинстве случаев получают именно электролизом. Преимущество этого способа в относительной дешевизне и простоте. Однако чтобы производство было наиболее выгодным: с наименьшими затратами электроэнергии и с наибольшим выходом продукции, необходимо учитывать различные

факторы, влияющие на количество и качество продуктов электролиза (сила тока, плотность тока, температура электролита, материал электродов и др.).

На сегодняшний день большой популярностью пользуются различные предметы, покрытые драгоценными металлами. (позолоченные или посеребренные вещи).

К тому же металлические изделия покрывают слоем другого металла электролитическим способом с целью защитить его от коррозии.

Таким образом, исследование электрохимических процессов, определение факторов, влияющих на них, установление новых способов использования процессов электролиза в промышленных условиях сохранило свою актуальность в наши дни.

В своей работе нами были определены следующие задачи:

- ознакомление с теоретическими основами электролитических процессов;
- определить влияние различных факторов на качественный и количественный состав продуктов электролиза;
- выделить области практического применения электролиза;
- экспериментально определить влияние качественного состава исходного электролита на состав продуктов электролиза.

1. Теоретическое обоснование процессов электролиза

Электролиз протекает только в тех средах, которые проводят электрический ток. Способностью проводить ток обладают также водные растворы оснований и солей. Безводные кислоты – очень плохие проводники, но водные растворы кислот хорошо проводят ток. Растворы кислот, оснований и солей в других жидкостях в большинстве случаев тока не проводят, но и осмотическое давление таких растворов оказывается нормальным, точно так же не проводят тока водные растворы сахара, спирта, глицерина и другие растворы с нормальным осмотическим давлением.

Различные отношения веществ к электрическому току можно иллюстрировать следующим опытом.

Соединим провода, идущие от осветительной сети, с двумя угольными электродами. В один из проводов включим электрическую лампу, позволяющую грубо судить о наличии тока в цепи. Погрузим теперь свободные концы электродов в сухую поваренную соль или безводную серную кислоту. Лампа не загорается, т. к. эти вещества не проводят тока и цепь остается не замкнутой. То же самое происходит, если погрузить электроды в стакан с чистой дистиллированной водой. Но стоит только растворить в воде немного соли или прибавить к ней какой-нибудь кислоты или основания, как лампа тотчас же начинает ярко светиться. Свечение прекращается если опустить электроды в раствор сахара или глицерина и т.п.

Таким образом, среди растворов способностью проводить ток обладают преимущественно водные растворы кислот, оснований и солей. Сухие соли, безводные кислоты и основания (в твердом виде) тока не проводят; почти не проводит тока чистая вода, очевидно, что при растворении в воде кислоты основания или соли подвергаются каким-то глубоким изменениям, которые и обуславливают электропроводность получаемых растворов.

Электрический ток, проходя через растворы, вызывает в них, так же как и в расплавах, химические изменения, выражающиеся в том, что из

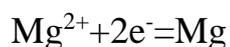
растворов выделяются продукты разложения растворенного вещества или растворителя. Вещества, растворы которые проводят электрический ток, получили названия электролитов. Электролитами являются кислоты, основания и соли.

Химический процесс, происходящий при пропускании тока через раствор электролита, называется электролизом. Исследуя продукты, выделяющиеся у электрода, при электролизе кислот, оснований и солей, установили, что у катодов всегда выделяются металлы и водород, а у анода кислотные остатки или гидроксильные группы, которые затем подвергаются дальнейшим изменениям. Таким образом, первичными продуктами электролиза оказываются те же части кислот, оснований и солей, которые при реакциях обмена, не изменяются, переходят из одного вещества в другое.

Теперь, рассмотрим процесс электролиза подробнее.

Через проводники первого рода электричество переносится электронами, а через проводники второго рода – ионами. В тех местах электрической цепи, где проводник первого рода граничит с проводником второго рода, электроны вступают во взаимодействие с ионами – происходят электрохимические процессы. Если эти процессы протекают самопроизвольно, то система называется химическим источником энергии. Если же их протекание обусловлено подводом электрической энергии извне, то происходит электролиз.

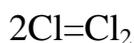
Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния по действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются.



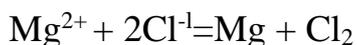
Анионы хлора перемещаются к положительному электроду, и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия—окисление ионов хлора



а вторичным—связывание образующихся атомов хлора в молекулы:



Складывая уравнения процессов, протекающих у электродов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава MgCl_2 :



Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для её осуществления, поступает от внешнего источника тока.

Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод—положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. При электролизе химическая реакция осуществляется за счёт энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.

При рассмотрении электролиза растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются ещё ионы,

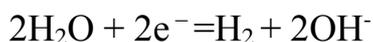
являющиеся ещё продуктами диссоциации воды – H^+ и OH^- . В электролитическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а гидроксиды – к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и анионов гидроксидов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать у электродов при электролизе, прежде всего, будет зависеть от соотношения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. На протекание некоторых электрохимических процессов оказывает тормозящее действие материал электрода; такие случаи оговорены ниже.

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов ($pH=7$) имеет значение $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ В. Отсюда ясно, что если электролит образован металлом, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41$ В, то из нейтрального раствора у катода будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Наоборот, в случае электролитов, металл которых имеет потенциал значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение

водорода. К таким металлам относятся металлы начала ряда напряжений—приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к величине $-0,41$ В (металлы средней части ряда—Zn, Cr, Fe, Ni), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

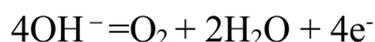
Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:



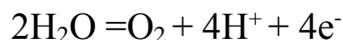
Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют рН раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину.

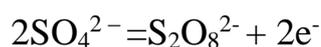
На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтористоводородной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от рН раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид



а в кислой или нейтральной:

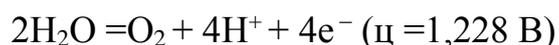


В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона SO_4^{2-}



равен 2,010 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,228 В). Стандартный потенциал окисления иона F^- имеет ещё большее значение (2,87 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI , HBr , HCl и их солей у анода выделяется соответствующий галоген. Отметим, что выделение хлора при электролизе HCl и её солей противоречит взаимному положению систем



в ряду стандартных электродных потенциалов. Эта аномалия связана со значительным перенапряжением второго из этих двух электродных

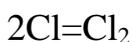
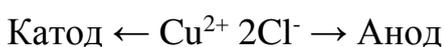
процессов – материал анода оказывает тормозящее действие на процесс выделения кислорода.

В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трёх: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (т.е. его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом. Медь в ряду напряжений расположена после водорода; поэтому у катода будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. У анода будут разряжаться хлорид-ионы.

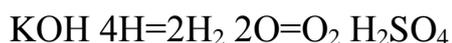
Схема электролиза раствора хлорида меди (II):



Электролиз раствора K_2SO_4 с инертным анодом. Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то у катода будет происходить выделение водорода и накопление OH^- . У анода будет идти выделение кислорода и накопление ионов H^+ . В то же время в катодное пространство будут приходить ионы K^+ , а в анодное – ионы SO_4^{2-} . Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным.

Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном—кислота.

Схема электролиза раствора сульфата калия:



Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля (-0,250 В) несколько больше, чем -0,41 В; поэтому при электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс—окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более—потенциала окисления иона SO_4^{2-} . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:



Этот процесс применяется для электрохимической очистки никеля.

2. Законы Фарадея

1. Закон Фарадея.

Масса вещества, выделившегося на электроде при прохождении по раствору электролита электрического тока, прямо пропорциональна количеству электричества.

$$\Delta m = k_3 Q$$

где Δm – количество прореагировавшего вещества; Q – количество электричества; k_3 – коэффициент пропорциональности, показывающий, сколько вещества прореагировало при прохождении единицы количества электричества. Величина, k называется электрохимическим эквивалентом.

$$k = M / (N_A z |e|)$$

где z – валентность иона; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде; N_A – постоянная Авогадро. $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

2. Закон Фарадея.

Согласно второму закону Фарадея, при определённом количестве прошедшего электричества отношения масс прореагировавших веществ равно отношению их химических эквивалентов:

$$\Delta m_1 / A_1 = \Delta m_2 / A_2 = \Delta m_3 / A_3 = \text{const}$$

Химический эквивалент элемента, равен отношению части массы элемента, которая присоединяет или замещает в химических соединениях одну атомную массу водорода или половину атомной массы кислорода, к

$1/12$ массы атома C^{12} . Понятие «химический эквивалент» применимо и к соединениям. Так, химический эквивалент кислоты численно равен ее молярной массе, деленной на основность (число ионов водорода), химический эквивалент основания – его молярная масса, деленной на кислотность (у неорганического основания – на число гидроксильных групп), химический эквивалент соли – ее молярной массе, деленной на сумму зарядов катионов или анионов.

3. Факторы, от которых зависит электролиз

Эффективность электролиза оценивают рядом факторов, к которым относятся: сила тока, напряжение, плотность тока, КПД источника тока, выход по току, выход по веществу, коэффициент полезного действия электроэнергии (выход по энергии), расход электроэнергии на единицу полученного продукта.

Сила тока или нагрузка на электролизёр характеризуют его производительность. Чем выше сила тока, пропускаемого через электролизёр, тем больше продукта можно получить при эксплуатации данного электролизёра. Наблюдается тенденция к созданию мощных электролизёров, рассчитанных в некоторых случаях на десятки и сотни тысяч Ампер (производство хлора, алюминия и т.д.) напряжение на электролизёре складывается из нескольких составляющих:

$$U = e_a - e_k + \Delta e_a + \Delta e_k + e_{эл.} - e_{диафр.} + e_{конт.}$$

где: U – общее напряжение на ячейке; e_a и e_k – равновесные потенциалы анодной и катодной реакции; $e_{эл.}$ и $e_{диафр.}$ – падение напряжения в электролите и в диафрагме; $e_{конт.}$ – падение напряжения в контактах. Сумма $e_a - e_k$ называется напряжением разложения. Эта величина соответствует расходу на

электролиз электроэнергии, которая идёт непосредственно на изменение внутренней энергии веществ.

При электролизе стремятся к уменьшению напряжения на ячейке за счёт величины поляризации и омического состояния баланса напряжения, то есть слагаемых, обусловленных необратимостью процесса. Напряжение разложения обусловлено природой реагирующего вещества, а поэтому не может быть изменено. Значения Δe_k и Δe_a могут быть изменены в зависимости от характера электрохимической реакции, протекающей на электроде, путём перемешивания, повышения температуры электролита, изменения состояния поверхности электрода и за счёт ряда других факторов.

Падение напряжения в электролите, выражаемое уравнением $R=cl/s$, где c – удельное сопротивление электролита, Ом·см, l – расстояние между электродами, см (без учета диафрагмы), S – площадь поперечного сечения электролита, через которую проходит электрический ток cm^2 , может быть уменьшено, как следует из приведённого выражения, сближением электродов, введением в раствор более электроотрицательных добавок, а также повышением температуры. Если электролиз сопровождается образованием газов, то приведённое выше выражение не всегда точно соответствует падению напряжения в электролите. Это объясняется тем, что выделяющиеся на электродах пузырьки газов уменьшают активное сечение электролита S и удлиняют путь тока от одного электрода к другому. Это явление называется газонаполнением, которое может быть определено как отношение объёма занимаемого в данный момент пузырьком воздуха к общему объёму электролитической ячейки. Влияние газонаполнения на электропроводность электролита может быть учтено с помощью следующего выражения:

$$c/c_0=1-1.78\alpha+\alpha^2$$

где c и c_0 – соответственно удельные сопротивления сплошного и газонаполненного электролита, ζ – газонаполнение. Величина ζ может быть уменьшена повышением температуры, а также особым устройством электродов, обеспечивающих свободное удаление газов из ячейки.

Падение напряжения в диафрагме было оценено при решении вопроса о роли диафрагмы в электролизе. Что касается падения напряжения в контактах, то эта величина зависит от совершенства контактов, чистоты контактирующих поверхностей. Существует довольно много конструктивных решений электродных контактов.

Коэффициентом полезного использования напряжения называется отношение напряжения разложения к общему напряжению на ванне:

$$\eta_{\text{напр}} = (e_a - e_k) / U$$

Плотностью тока называется отношение силы, проходящего через электролит тока к величине поверхности электрода; измеряют в A/cm^2 (dm^2 или m^2). В промышленности работают с различными плотностями тока – от нескольких сотен A/cm^2 (гальваностегия, гидроэлектрометаллургия, производство Хлора) до нескольких тысяч A/cm^2 (электролиз расплавов, электросинтез и т.д.)

Величина плотности тока характеризует количество продукта, получаемого с единицы электродной поверхности, т.е. продуктивность электролизёра. Поэтому, если повышение плотности тока не вызывает падения выхода продукта электролиз, стремятся к проведению процесса с максимально возможными плотностями тока. Однако при выборе оптимальных значений плотностей тока в некоторых случаях необходимо принимать во внимание увеличение себестоимости продукта за счёт повышения расхода электроэнергии на электролиз вследствие увеличения напряжения с ростом плотности тока. При электролизе ток, который пропускают через электролит, может расходоваться на несколько

параллельных электрохимических реакций. Например, при электролизе водных растворов реакциям электрохимического окисления или восстановления, сопутствует реакция разложения воды на O_2 и H_2 , выделяющиеся соответственно на аноде и катоде. При электролизе, криолитглиноземных расплавов ток в определённых условиях может расходоваться не только на выделение алюминия, но и на образование на катоде металлического натрия.

Следовательно, пропускаемый через электролит ток распределяется между несколькими процессами, протекающими на данном электроде одновременно:

$$I=i_1+i_2+i_3+ \dots +i_n$$

где: I – ток, протекаемый через электролизёр; i_1 и i_2 – ток, расходуемый в единицу на первую и вторую электролитическую реакцию.

Для того чтобы учитывать эффективность использования пропущенного через электролизёр количества электричества на образования того или иного продукта вводится понятие выхода по току.

Выход по току – отношение количества теоретически необходимого для получения того или иного количества электричества (по закону Фарадея) к практически затраченному количеству электричества. С целью уменьшения затрат электроэнергии на побочные электрохимические реакции и повышения по току стремятся проводить электролиз в таких условиях, при которых затруднено разложение растворителя, т.е. велика поляризация при окислении или восстановлении растворителя (например перенапряжение кислорода или водорода). Это достигается повышением плотности тока, изменением температуры электролита, подбором материала электролита и т.д.

Выход по веществу – это отношение количества полученного в результате электрохимических реакций продукта к тому количеству, которое

должно образоваться теоретически, исходя из данной загрузки исходного продукта. КПД использования электроэнергии (выход по энергии) – это отношение теоретически необходимого для получения единицы количества вещества электроэнергии к практически израсходованному. Теоретически необходимое количество электроэнергии-то количество ее, которое было бы необходимым для получения единицы количества вещества, если бы процесс происходил со 100% выходом по току и при напряжении, равном напряжению разложения. Следовательно, выход по энергии может быть определен по формуле:

$$\alpha_{\text{э}} = W_{\text{п}} / N = \alpha_{\text{тока}} * \alpha_{\text{напр}}$$

Выход по току $\alpha_{\text{тока}}$ и по веществу, а также коэффициент полезного действия использования электроэнергии $\alpha_{\text{напр}}$ обычно измеряют в процентах. Расход электроэнергии обычно относят к единице произведенного количества продукта измеряют в вт ч/кг или квт ч/т. Для расчета расхода электроэнергии постоянного тока на 1т произведенного электролизом продукта можно воспользоваться следующей формулой:

$$W = 1 * 10^6 * U / k * \alpha_{\text{тока}} * 1000$$

где: W – расход электроэнергии постоянного тока кВтч/т; U – напряжение на электролизере, В; k электрохимический эквивалент, грамм/а*г; $\alpha_{\text{тока}}$ – выход по току, доли единицы; 1000 – коэффициент для перевода вт*ч в квт*ч. Расход электроэнергии переменного тока на единицу произведенного продукта может быть определен делением расхода электроэнергии постоянного тока на то же количество коэффициента при образовании переменного тока в постоянный.

Между временем пропускания через раствор или расплав электролита электрического тока (количеством электричества) и количеством

образующегося и расходуемого вещества имеются строгие количественные соотношения, определяемые законами Фарадея.

4. Электродный потенциал

Если металл погрузить в воду, то его катионы начнут переходить в жидкость. Благодаря наличию электрического заряда у катиона на поверхности металла остается равный по величине, но противоположный по знаку заряд в виде избыточных электронов, то есть поверхность металла становится отрицательно заряженной. Она начинает притягивать к себе положительно заряженные ионы металла, которые уже перешли в раствор и, таким образом, катионы не могут свободно перемещаться в объеме раствора. Поэтому на границе металла с раствором возникает двойной электрический слой, который можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого – это поверхность металла, а положительная – соприкасающийся с ним слой растворенных ионов. Уже после растворения очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается.

Если же металл погружен не в воду, а в раствор своих ионов, (например, Zn в раствор $ZnSO_4$), то картина будет несколько иная. Если концентрация раствора $ZnSO_4$ невелика, то образование двойного электрического слоя будет происходить так же, как в случае растворения металла в воде. Если же концентрация ионов в растворе велика, то сначала будет наблюдаться осаждение катионов из поверхности металла, которая зарядится положительно. Теперь поверхность металла будет притягивать к себе отрицательные ионы (в нашем примере, SO_4^{2-}), и образуется двойной электрический слой с положительной обкладкой из металла и отрицательной – из растворенных анионов.

Катионы будут осаждаться до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение станет невозможным из-за отталкивания одноименных зарядов металла и его ионов.

Когда имеются два противоположно заряженных тела, говорят, что между ними существует разность потенциалов. Такая разность потенциалов устанавливается и здесь, в двойном электрическом слое, на границе металл – раствор. Переход ионов из металла в раствор и обратно создает между ними разность потенциалов. Пару металл – раствор принято называть электродом. В этом случае потенциал называется электродным.

От чего зависит электродный потенциал? Можно ли его измерить и как это сделать? Отвечая на этот вопрос электрохимии предлагают нам уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \lg[\text{Me}^{n+}]$$

где φ – электродный потенциал; $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла, моль/л; T – абсолютная температура; n – валентность ионов металла; φ_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея ($F = 96\,500$ Кл).

Наиболее важная величина в этом уравнении – стандартный электродный потенциал φ_0 . Его физический смысл становится понятным, когда $[\text{Me}^{n+}] = 1$ моль/л. Тогда второй член уравнения становится равен нулю и $\varphi = \varphi_0$. Значит, стандартный электродный потенциал – это такой потенциал, который возникает на границе металла с раствором его ионов при концентрации последних 1 моль/л. Это основная характеристика электрода. Уравнение Нернста показывает, что электродный потенциал каждого электрода может изменяться в очень широких пределах. Это подтверждает второй член уравнения, который зависит от концентрации раствора.

Теперь возникает вопрос: как измерить электродный потенциал? Мы знаем, что если определенным образом соединить два электрода, то получится гальванический элемент. Напряжение этого элемента равно разности электродных потенциалов двух составляющих его электродов. Если известен электродный потенциал одного электрода, мы можем определить

электродный потенциал другого. Трудность заключается в том, что необходимо знать значение одного электродного потенциала. Принято, что потенциал стандартного водородного электрода равен нулю.

Водородный электрод сделан из платины и погружен в раствор серной кислоты (концентрация H^+ – 1 моль/л). Поверхность электрода шероховатая и достаточно большая. Поток газообразного водорода равномерно обтекает электрод. Водород соприкасается с поверхностью платинового электрода, оседает на нем, часть молекул H_2 разлагается на атомы водорода. Устанавливается равновесие между осажденными на платине атомами водорода и ионами водорода в растворе. На границе металл – раствор возникает разность потенциалов, которую электрохимики принимают равной нулю. Конечно, в действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам не известно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

5. Диафрагма

В тех случаях, когда необходимо исключить взаимодействие продуктов электролиза, образующихся на аноде и катоде, в электролизёр вводится пористая перегородка – диафрагма, разделяющая его минимум на два электродных пространства – анодное и катодное. Раствор, заливаемый в анодное пространство, называется анолитом, в катодное – католитом. Диафрагмы бывают погружённые и фильтрующие. Погружённые диафрагмы должны иметь диффузионное сопротивление и быть селективно проницаемы лишь для ионов электролита, но задерживать продукты электролиза. Фильтрующие диафрагмы, обладающие низким диффузионным сопротивлением применяют в тех случаях, когда, электролиз проводят в противоположном направлении – электролит перетекает через диафрагму из

одного электродного пространства в другое, навстречу движению ионов, обуславливающих электропроводность раствора.

Диафрагмы характеризуются объёмной пористостью, протекаемостью, электрическим сопротивлением. Объёмная пористость диафрагмы, характеризуемая долей объёма пор к общему объёму диафрагмы, определяется уравнением:

$$g=1-d_{\text{каж}}/d_{\text{ист}}$$

где $d_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность диафрагмы, $d_{\text{ист}}$ – истинная плотность. Объёмная пористость измеряется в долях единицы или процентах. Протекаемость диафрагмы p зависит от площади диафрагмы, поверхности диафрагмы ($S \text{ м}^2$), толщины ($d \text{ см}$), гидростатическое давление h (см. вод. ст.), вязкости ζ (спуаз) и времени протекания τ (час).

$$p=kSh\tau/d \zeta$$

где k – коэффициент протекаемости, величина, характерная для данного вида диафрагмы. Электрическое сопротивление диафрагмы R может быть определено из следующего соотношения:

$$R=c d v^2/gS$$

где v – коэффициент извилистости пор, показывающий, во сколько раз длина поры превышает длину диафрагмы.

Диафрагмы должны обладать хорошей химической стойкостью в условиях электролиза и достаточной механической прочностью. Материалом для изготовления диафрагмы служат асбест, керамика, пластмассы. В некоторых случаях, например при электролиз расплавов, применяют металлические диафрагмы. В последние годы в процессе электролиза

получают распространение ионитовые диафрагмы, проницаемые только для ионов одного заряда (катионы или анионы) не только препятствует взаимодействию продуктов электролиза, но и позволяют предотвратить или существенно уменьшить образование окисления или восстановления этих продуктов на электродах. В этом случае применяют либо погруженные диафрагмы, либо ионитовые.

6. Количественное описание электролитических процессов

Электролиз связан с наложением определённого электрического поля, под действием которого в электролите могут возникать некоторые характерные процессы. Электрокинетические процессы происходят в тех случаях, когда одна фаза диспергирована в другой; к их числу относится электрофорез – движение взвешенных твёрдых частиц внутри жидкости. При наложении электрического поля наблюдается явление электроосмоса – движение жидкости относительно твёрдого тела.

Аппарат для электролиза называется электролизёром или электролитической ванной. Простейшая схема электролизёра представлена на рис. 1. Корпус электролизёра изготавливают из стали, керамики, пластмассы, стекла. Для защиты от коррозии и действия высоких температур корпус электролизёра иногда изнутри гумлеируют, выкладывают пластмассой, огнеупорным кирпичём или коррозионностойкими в данной среде металлами. Для поддержания определённого теплового режима в некоторых случаях снабжают теплоизоляцией.

Для изготовления катодов применяют сталь, многие цветные металлы, ртуть, свинец, платину, цинк, олово, медь, алюминий, сплавы металлов, уголь или графит. Аноды бывают растворимые и нерастворимые. Растворимые аноды изготавливают из вышеупомянутых цветных металлов, углеродной стали, некоторых других сплавов, нерастворимые аноды – из платины, графита или угля, никеля, нержавеющей стали, двуокиси свинца,

двуокиси марганца, магнетита., в некоторых случаях используют биметаллические аноды, у которых тонкий слой драгоценного металла, например платины, наносится на токопроводящую основу из другого металла, инертного в данном электролите и в данных условиях. Материал для электрода выбирается с учётом многих факторов – природы исходного и конечного продуктов электролиза, природы электролита, условий проведения процесса и т.д.

Электролитами могут быть минеральные или органические кислоты, соли и их смеси. В некоторых случаях электролит одновременно является исходным веществом для получения того или иного продукта электрохимического окисления или восстановления, в других случаях – лишь токопроводящей добавкой. Растворителями для электролитов служат вода, спирты, пиридин, диметилформальдегид, ацетонитрил и некоторые другие органические соединения или их смеси. Электролиз можно проводить и без растворителя, в расплаве электролита или смеси электролитов.

7. Применение в промышленности

Электролиз широко применяется в различных отраслях промышленности. В химической промышленности электролизом получают такие важные продукты как хлор и щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, перманганат калия, органические соединения, химически чистые водород, кислород, фтор и ряд других ценных продуктов.

В цветной металлургии электролиз используется для рафинирования металлов, для извлечения металлов из руд. Металлы, которые не могут быть выделены из водных растворов вследствие высокого отрицательного потенциала получают в цветной металлургии электролизом расплавленных сред, в качестве которых служат соли этих металлов, содержащие добавки различных соединений, вводимые с целью понижения температуры

плавления расплава, повышения электропроводности и т.д. К числу металлов, получаемых электролизом расплавленных сред относятся алюминий, магний, цирконий, титан, уран, бериллий и ряд других металлов.

Электролиз применяют во многих отраслях машиностроения, радиотехники, электронной, полиграфической промышленности для нанесения тонких покрытий металлов на поверхность изделий для защиты их от коррозии, придания декоративного вида, повышения износостойкости, жаростойкости, получения металлических копий.

В основу классификации промышленных ванн могут быть положены различные признаки. Например, по типу полярности ванны могут быть монополярными, биполярными и комбинированными.

В промышленных ваннах применяются различные типы катодов: неподвижные цельнометаллические, подвижные цельнометаллические (лента), неподвижные пористые неметаллические, насыпные металлические и т.д.

Аноды же могут быть расходоуемые (вступающие в химическую реакцию), растворимые твердые, растворимые жидкие, нерастворимые твердые и пористые, нерастворимые.

Сочетание вышеперечисленных типов анодов и катодов с учетом целей электролиза приводит к следующим типам электролизеров: горизонтальные с жидким ртутным катодом, с вертикальными катодами и фильтрующей диафрагмой, с горизонтальной диафрагмой, с проточным электролитом, с движущимися электродами, с насыпными электродами и т.д.

Для электролиза могут быть использованы следующие типы электролитов: водные растворы солей, кислот, оснований; неводные растворы в неорганических растворителях; неводные растворы в органических растворителях; расплавленные соли; твердые электролиты; газы. К лучшим материалам для нерастворимых анодов относятся специальные сорта графита, двуокись свинца, магнетит, композиции на основе тантала и титана.

Несмотря на большое разнообразие электролитов, электродов, электролизеров, имеются общие проблемы технического электролиза. К ним следует отнести перенос зарядов, тепла, массы, распределение электрических полей. Для ускорения процесса переноса целесообразно увеличивать скорости всех потоков и применять принудительную конвекцию. Электродные процессы могут контролироваться путем измерения предельных токов.

При проектировании любого электрохимического производства необходимо выяснить все возможности оптимизации электролизных процессов. Оптимизация условий электролиза имеет большое значение как при составлении энергетического баланса, так и при определении капиталовложений.

Оптимизации должны быть подвергнуты число ванн, способы очистки электролита, конструкции ванн, материалы электродов, типы электродов. Кроме того очень важно оценить оптимальные значения силы тока, сопротивления электролизной ячейки.

8. Производство хлора и едкого натра

Технический электролиз водных растворов может осуществляться без выделения металлов или с их выделением на катоде. Среди электрохимических процессов разложения водных растворов без выделения металлов наибольшее распространение получил электролиз водных растворов хлорида натрия.

Электролиз водных растворов хлорида натрия. При электролизе водных растворов хлорида натрия получают хлор, водород и едкий натр (каустическая сода).

Хлор – при атмосферном давлении и обычной температуре газ желто-зеленого цвета с удушливым запахом. при атмосферном давлении температура кипения хлора $-33,6^{\circ}\text{C}$, температура замерзания -102°C . Хлор

растворяется в воде, органических растворителях и обладает высокой химической активностью.

Хлор потребляется прежде всего химической промышленностью для производства различных органических хлорпроизводных, идущих для получения пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, растворителей, инсектицидов и т.п. В настоящее время более 60% мирового производства хлора используется для органического синтеза. Помимо этого хлор используют для производства соляной кислоты, хлорной извести, хлоратов и других продуктов. Значительные количества хлора идут в металлургию для хлорирования при переработке полиметаллических руд, извлечения золота из руд, а также его используют в нефтеперерабатывающей промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине и санитарии, для обезвреживания питьевой и сточных вод, в пиротехнике и ряде других областей народного хозяйства. В результате развития сфер использования хлора, главным образом благодаря успехам органического синтеза, мировое производство хлора составляет более 20 млн. т/год.

Едкий натр, или каустическая сода, – кристаллическое непрозрачное вещество, хорошо растворимое в воде, имеющее при атмосферном давлении температуру плавления 328°C. В промышленности выпускается твердый едкий натр и его водные растворы. Едкий натр широко используется во многих отраслях промышленности – целлюлозно-бумажной, химических волокон, нефтеперерабатывающей, органического синтеза, мыловаренной, лакокрасочной и в ряде других.

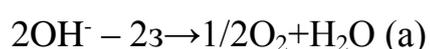
Водород – газ, температура кипения которого при атмосферном давлении –252,8°C. Водород используют для синтеза важнейших неорганических и органических продуктов: аммиака, метанола и других спиртов, для гидрогенизации жиров, твердых и жидких топлив, очистки нефтепродуктов и др.

Сырьем для производства хлора и щелочи служат, главным образом, растворы поваренной соли, получаемые растворением твердой соли, или же

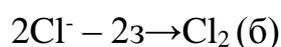
природные рассолы. Растворы поваренной соли независимо от пути их получения содержат примеси солей кальция и магния и до того, как они передаются в цеха электролиза, подвергаются очистке от этих солей. Очистка необходима потому, что в процессе электролиза могут образовываться плохо растворимые гидроксиды кальция и магния, которые нарушают нормальный ход электролиза. Очистка рассолов производится раствором соды и известковым молоком. Помимо химической очистки, растворы освобождаются от механических примесей отстаиванием и фильтрацией. Электролиз растворов поваренной соли производится в ваннах с твердым железным (стальным) катодом и с диафрагмами и в ваннах с жидким ртутным катодом. Промышленные электролизеры, применяемые для оборудования современных крупных хлорных цехов, должны иметь высокую производительность, простую конструкцию, быть компактными, работать надежно и устойчиво.

Электролиз растворов хлорида натрия в ваннах со стальным катодом и графитовым анодом позволяет получать едкий натр, хлор и водород в одном электролизере. При прохождении постоянного электрического тока через водный раствор хлорида натрия можно ожидать выделения хлора:

а также кислорода: (а) (б)



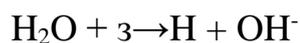
или



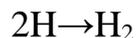
Нормальный электродный потенциал разряда OH^- – ионов составляет +0,41 В, а нормальный электродный потенциал разряда ионов хлора равен +1,36 В. В нейтральном насыщенном растворе хлорида натрия концентрация гидроксильных ионов около $1 \cdot 10^{-7}$ г-экв/л. При 25°C равновесный потенциал разряда гидроксильных ионов будет $\varphi_{\text{ар}}=0,82$ В.

Равновесный потенциал разряда ионов хлора при концентрации NaCl в растворе 4,6 г-экв/л равен $\varphi_{\text{ар}}=1,32$ В.

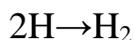
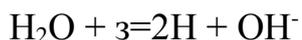
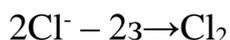
Следовательно, на аноде с малым перенапряжением должен в первую очередь разряжаться кислород. Однако на графитовых анодах перенапряжение кислорода много выше перенапряжения хлора и поэтому на них будет происходить в основном разряд ионов Cl^- с выделением газообразного хлора по реакции (а). Выделение хлора облегчается при увеличении концентрации NaCl в растворе вследствие уменьшения при этом равновесного потенциала. Это является одной из причин использования при электролизе концентрированных растворов хлорида натрия, содержащих 310–315 г./л. На катоде в щелочном растворе происходит разряд молекул воды по уравнению



Атомы водорода после рекомбинации выделяются в виде молекулярного водорода:



Разряд ионов натрия из водных растворов на твердом катоде невозможен вследствие более высокого потенциала их разряда по сравнению с водородом. Поэтому остающиеся в растворе гидроксильные ионы образуют с ионами натрия раствор щелочи. Процесс разложения NaCl можно выразить следующими реакциями:



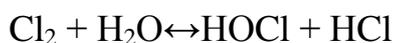
Просуммировав уравнения получим:



или



То есть на аноде идет образование хлора, а у катода – водорода и едкого натра. При электролизе наряду с основными описанными процессами могут протекать и побочные, один из которых описывается уравнением (б). Помимо этого, хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите и гидролизуется по реакции



В случае диффузии щелочи (ионов OH^-) к аноду или смешения катодных и анодных продуктов хлорноватистая и соляная кислоты нейтрализуются щелочью с образованием гипохлорита и хлорида натрия:



Ионы ClO^- на аноде легко окисляются в ClO_3^- . Следовательно, из-за побочных процессов при электролизе будут образовываться гипохлорит, хлорид и хлорат натрия, что снижает выход по току и коэффициент использования энергии. В щелочной среде облегчается выделение кислорода на аноде, что также будет ухудшать показатели электролиза. Чтобы уменьшить протекание побочных реакций, следует создать условия, препятствующие смешению катодных и анодных продуктов. К ним относятся

разделение катодного и анодного пространства диафрагмой и фильтрация электролита через диафрагму в направлении, противоположном движению OH^- – ионов к аноду. Такие диафрагмы называются фильтрующими диафрагмами и выполняются из асбеста.

Заключение

Анализ научной и научно-популярной литературы свидетельствует о том, что процессы электролиза растворов и расплавов интересуют ученых и технологов в настоящее время, то есть данная тема не потеряла своей актуальности и практической значимости.

Электролиз широко используют в промышленности для выделения и очистки металлов, получения щелочей, хлора, водорода.

Алюминий, магний, натрий, кадмий, кальций, бериллий, титан получают только электролизом расплавов, т. к. потенциалы их выделения из водных растворов более отрицательны, чем потенциал выделения водорода.

Очистку меди, никеля, свинца проводят целиком электрохимическим методом. Производство фтора основано на электролизе расплавленной смеси фторида калия и фтороводородной кислоты, хлора – при электролизе водных растворов или расплавов хлоридов. Водород и кислород высокой степени чистоты получают электролизом водных растворов щелочей. Таким образом, с помощью электролиза удается осуществлять реакции окисления и восстановления с большим выходом и высокой селективностью, которые в обычных химических процессах трудно достижимы.

Важной отраслью применения электролиза является защита металлов от коррозии: при этом электрохимическим методом на поверхность металлических изделий наносится тонкий слой другого металла (хрома, серебра, меди, никеля, золота) устойчивого к коррозии.

Отличительной особенностью электролиза растворов или расплавов электролитов является возможность протекания на электродах совокупности конкурирующих химических реакций окисления и восстановления. Оказывает влияние на продукты электролиза и материал электродов.

Процессы восстановления и окисления на катоде и аноде определяются значениями электродных потенциалов частиц, принимающих участие в электролитических процессах. На катоде в первую очередь разряжаются те частицы, потенциал которых наиболее положителен, тогда как на аноде –

частицы – потенциал которых наиболее электроотрицателен. Кроме того, при протекании электролиза необходимо учитывать фактор электродного перенапряжения – поляризацию электрода, определяемую замедленным протеканием определенной стадии суммарного электродного процесса. В зависимости от природы замедленной стадии можно говорить о различных видах перенапряжения (концентрационное, реакционное, диффузное).

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

Исследование процессов электролиза растворов и расплавов электролитов не потеряло своей актуальности и в настоящее время, т.к. не только обогащает теоретические положения об этом достаточно сложно физико-химическом явлении, но и позволяет определить перспективные направления практического использования этого процесса с целью получения целевых продуктов с заданными свойствами и качествами.

Качественный состав конечных продуктов электролитических процессов определяется не только величиной электродного потенциала ионов, но и видом перенапряжения, возникающего при этом.

Литература

1. Н.Л. Глинка/ Общая химия. г. Москва, 1985 г. 250–253; 257–261 с.
2. Н.В. Коровина. / Курс общей химии. Высш. шк., 1991. 378–380 с.
3. К.А. Третьяков / Методические указания к лабораторным работам по химии. Свердл. инж.-пед. ин-т. Екатеринбург, 1995. 65–80 с.
4. Боль А.К /. Методические указания для самостоятельной работы студентов по химии. Раздел «Основы электрохимии»; Свердл. инж.-пед. ин-т. Екатеринбург, 1995. 5–23 с.
5. Т. Браун, Г.Ю. Лемей / Химия в центре наук –2, Мир, 1997. г. Москва. 432–440 с.
6. И.П. Мухленов, А.Я. Авербух и др. / Важнейшие химические производства, «Высшая школа», г. Москва. 1990 г. 217–225 с.