

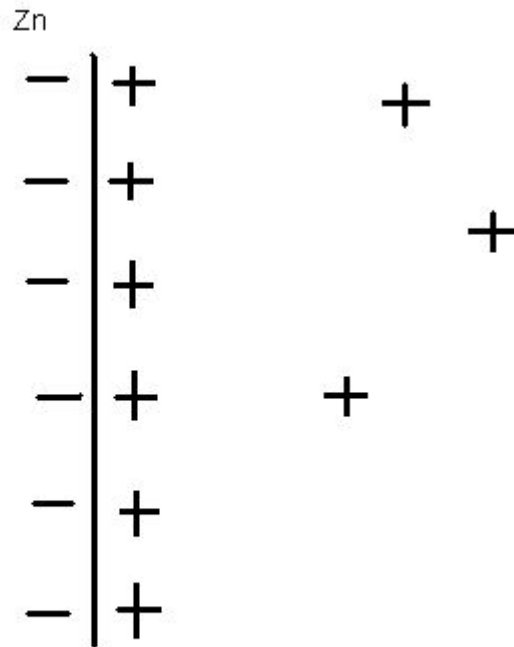
Поляризация электродов

$\Delta\varepsilon_a$ - анодная поляризация, смещение потенциала анода в положительную сторону от равновесного значения.

$\Delta\varepsilon_k$ - катодная поляризация, смещение потенциала катода в отрицательную сторону от равновесного значения.

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a \rightarrow 0$$

*Концентрационная поляризация
(Замедленная диффузия ионов металла в
растворе, $\epsilon_a \uparrow$, $\epsilon_k \downarrow$. Устраняется нагреванием
или перемешиванием электролита)*

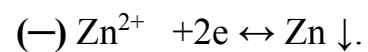
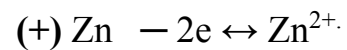
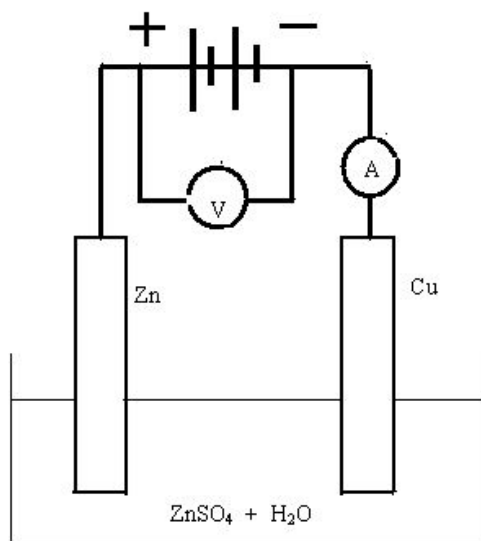


Электрохимическая поляризация

Замедление работы из-за кинетических проблем электродной реакции окисления или восстановления. Таковую поляризацию называют **электрохимической** или **перенапряжением (η)**.

(Форма электрода, состояние поверхности, температура, состав электролита, плотность тока и т.п.)

Электролиз раствора сульфата цинка с растворимым цинковым анодом



Потенциал разложения

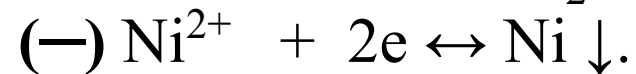
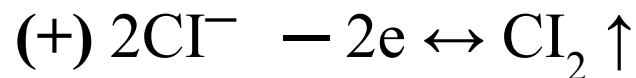
Минимальная разность потенциалов внешнего источника тока, при которой начинается процесс электролиза, называется

потенциалом разложения электролита.

Процесс начинается, но в результате поляризации разность потенциалов становится **больше**, и процесс останавливается, необходимо увеличивать разность потенциалов. Результат – перерасход электроэнергии из-за поляризации.

Электролиз расплава

Допустим, в электролизер загружен расплав хлорида никеля, а в качестве анода использован графит, инертный по отношению к окислению электрическим током материал. Такой процесс называют электролизом **с нерастворимым (инертным) анодом**. На поверхности графита будет окисляться анион хлора, имеющийся в расплаве при диссоциации соли. Катион никеля будет восстанавливаться на катоде:

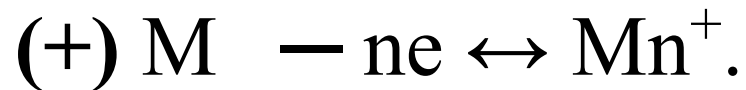


Конкуренция электродных реакций при электролизе растворов электролитов

1. Анодные процессы.

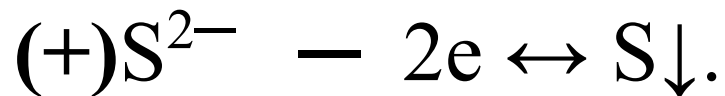
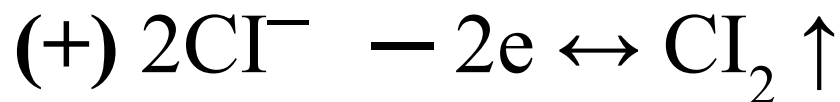
1.1 Анод растворимый.

Материал анода $M = \text{Mg, Al, Zn, Fe, Mn, Cr, Sn}$ и др.:



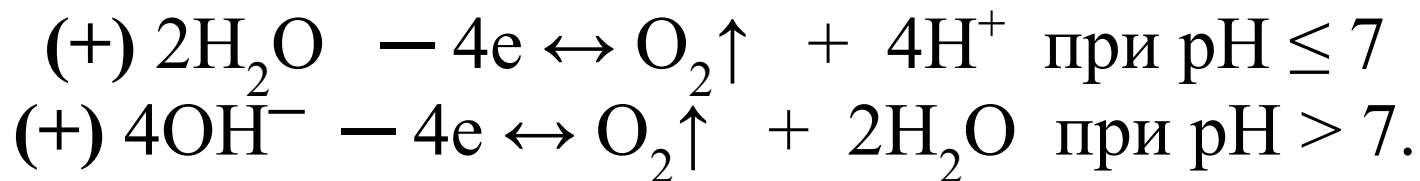
1.2 Анод инертный (графит, Pt, Ti, Nb)

Все анионы можно разделить на две группы. Анионы кислот типа Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} окисляются легко:



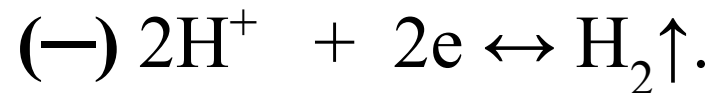
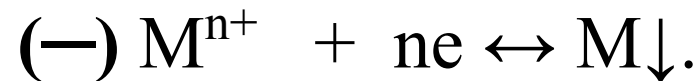
Анионы кислородсодержащих кислот

Сульфатный SO_4^{2-} , карбонатный CO_3^{2-} ,
фосфатный PO_4^{3-} , нитратный NO_3^- и др.
имеют потенциал окисления больше, чем у
воды, поэтому на аноде происходит процесс
окисления молекулы воды или гидроксид-
ионов в зависимости от pH:



2. Катодные процессы

На этом электроде конкурируют два процесса восстановления:



Реакция восстановления водорода имеет сложный механизм и заторможена, то есть заполяризована. Потенциал водорода сильно смещен в отрицательную сторону.

Механизм восстановления ионов водорода



Эта, казалось бы, простая реакция протекает медленно, у нее пятистадийный механизм:

а) диффузия гидратированных ионов водорода к поверхности электрода из объема электролита;

б) стадия дегидратации $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;

в) стадия разряда $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$;

г) стадия рекомбинации (образования молекул)



д) стадия образования пузырьков газообразного водорода, покидающих поверхность катода— $\text{H}_2\uparrow$.

Выводы теорий водородного перенапряжения

Вывод теорий замедленного разряда и замедленной рекомбинации по величине перенапряжения совпадает:

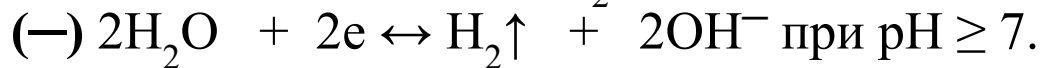
$$\eta_{H_2} = 1,7V.$$

От величины равновесного (стандартного) потенциала водорода нужно сместиться в отрицательную сторону (процесс катодный) на величину 1,7V

У всех металлов, расположенных в ряду напряжений ниже алюминия, потенциал оказывается больше, чем у водорода. Такие металлы и восстанавливаются на катоде:



При условии $\mathcal{E}_M^0 \leq \mathcal{E}_{Al}^0$:

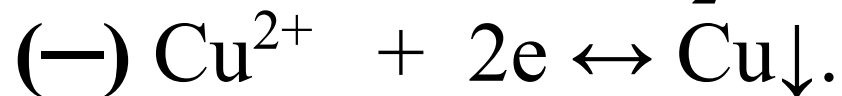
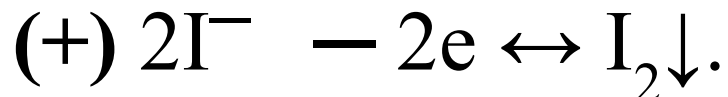


Электролиз водного раствора CuI_2

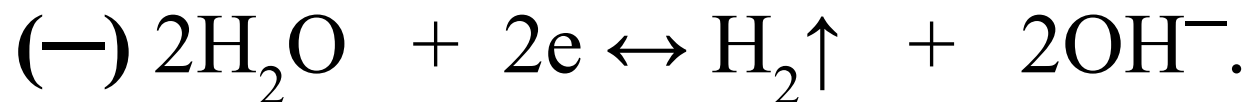
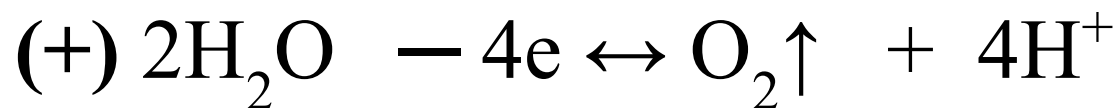
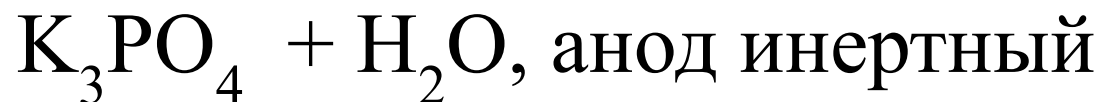
Электролизу подвергается водный раствор йодистой меди CuI_2 . Анод инертный (по умолчанию).

Ион йода может окисляться, а ион меди легко восстанавливаться, так как

$$\varepsilon^0_{\text{Cu}} > \varepsilon^0_{\text{AI}}.$$

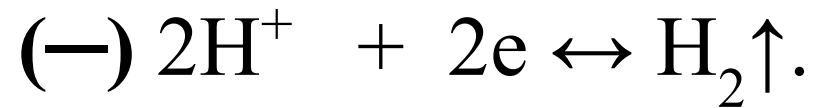
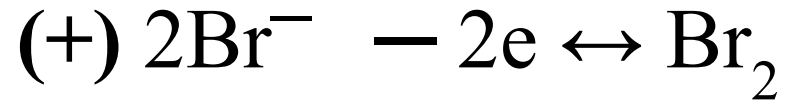


*Электролиз водного раствора фосфата
калия*



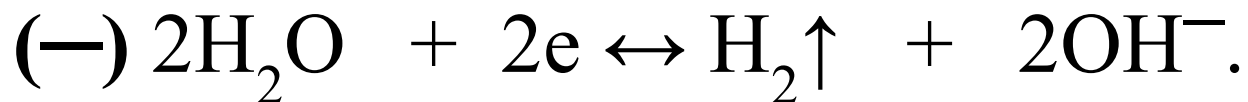
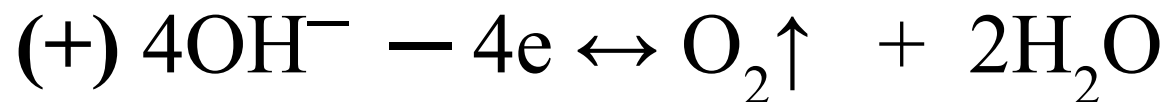
*Электролиз водного раствора
бромистоводородной кислоты*

HBr + H₂O, анод инертный

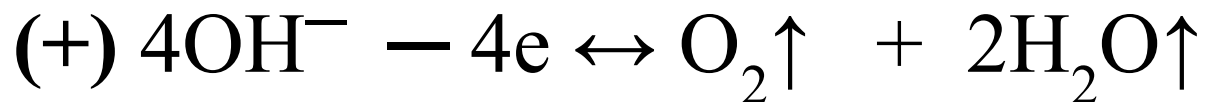


Электролиз гидроксида натрия

Раствор NaOH, анод инертный:



Расплав NaOH:



Закон Фарадея

Одинаковые количества электричества выделяют на электродах при электролизе эквивалентные массы различных веществ.

Один Фарадей электричества выделяет один эквивалент любого вещества. $1F = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{с)} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$. Для цинка это $(65/2)$ г/моль, алюминия $(27/3)$ г/моль и т.д. Газы принято измерять в виде объема, а не массы. Для водорода эквивалентная масса 1 г/моль, который при нормальных условиях занимает объем 11,2 л. Для кислорода 8 г/моль или 5,6 л. Закон Фарадея можно записать в виде:

$$m = m^{\circ} (I \cdot t / F)$$

$$V = V^{\circ} (I \cdot t / F),$$

где I — ток, А; t — время электролиза, с, ч; F — число Фарадея,
 m — масса продукта, г или V — его объем, л.

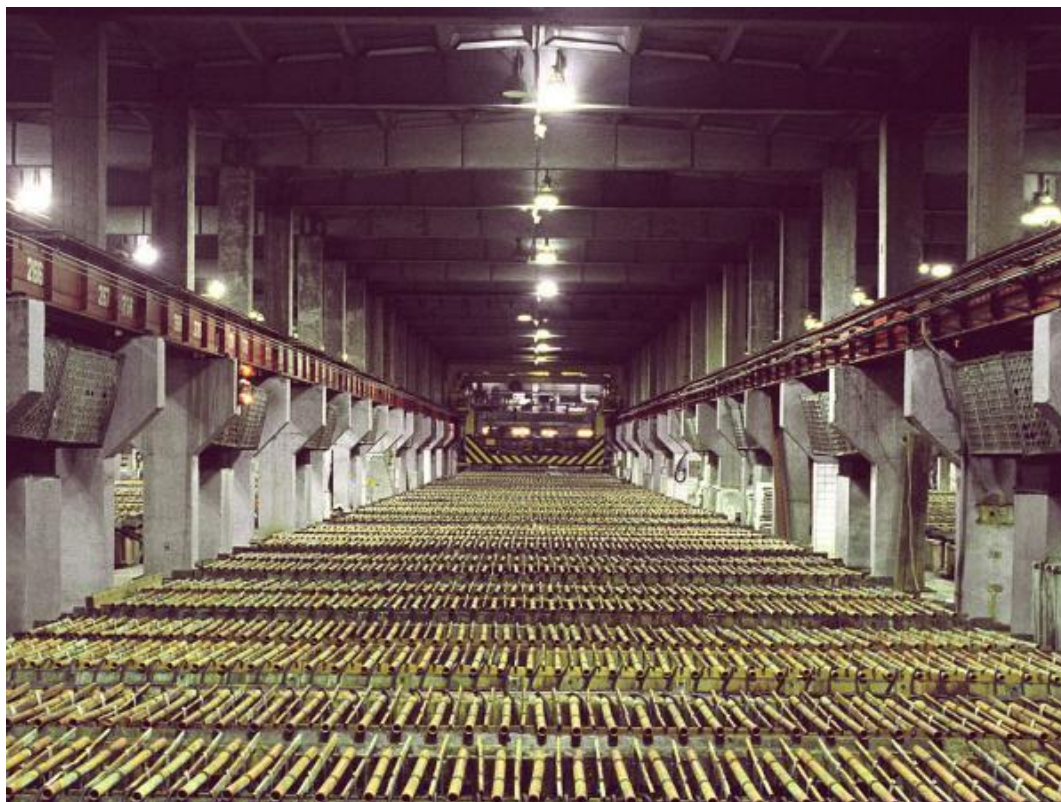
Применение электролиза

- Цветная металлургия (получение никеля, меди кобальта и др.);
- Получение алюминия;
- Получение фтора;
- Защитные и декоративные металлические покрытия;
- Электрохимическая защита от коррозии.

Мончегорск. Цех электролиза никеля.



Цех электролиза никеля



Получение алюминия



dedmaxopka.livejournal.com © dedmaxopka@gmail.com

Электролизёр для алюминия

