

Лекция 21

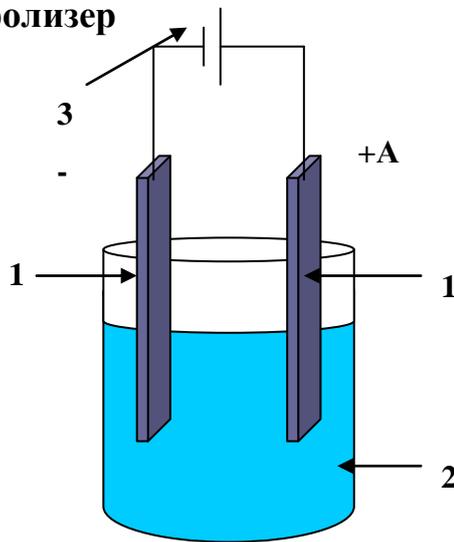
Электролиз

План лекции

1. Электролиз.
2. Электролиз расплава.
3. Электролиз водных растворов.
4. Применение электролиза. Расчеты.

Э Л Е К Т Р О Л И З: процесс непосредственного превращения электрической энергии в химическую.

Электролизер



1. Катод, анод
2. Электролит
3. Источник постоянного тока

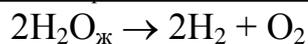
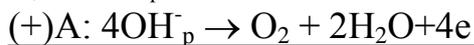
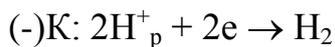
Для принудительного процесса (не протекающего самопроизвольно):

$$A_{\min} = \Delta G; \quad \Delta G = nFU_{\min};$$

$$U_{\min} = E_A - E_K$$
$$i = 0 \quad i = 0$$

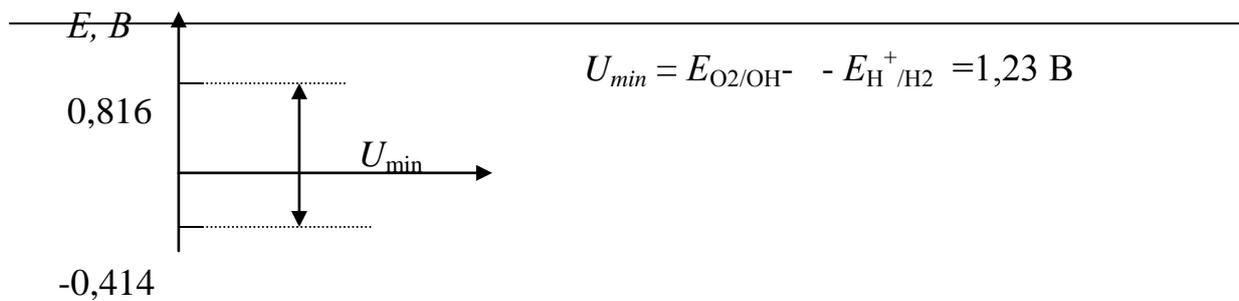
Напряжение разложения или выделения: min напряжение, при котором процесс электролиза становится возможным.

Электролиз H_2O : электроды Pt – инертные – сам металл не окисляется.

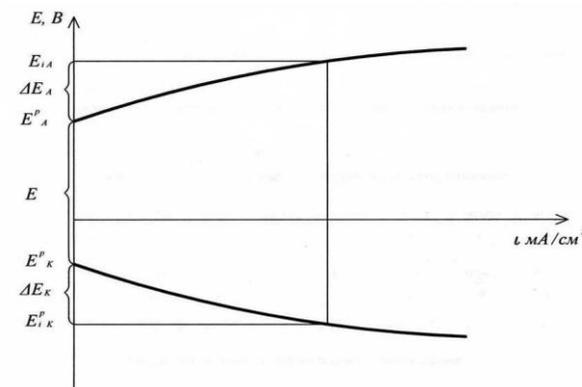


$$E_{H^+/H_2} = -0,059\text{pH} = -0,414 \text{ В}$$

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,414 = 0,816 \text{ В}$$



Поляризационные кривые при электролизе



E анода становится более положительным

E катода становится более отрицательным

$$U = U_{\min} + \Delta E_{O.M} + \Delta E_K + \Delta E_A$$

U - напряжение, которое необходимо подать на электроды от внешнего источника постоянного тока;

$\Delta E_{O.M} = r \cdot I$ - омическое падение напряжения на внутреннем сопротивлении электрохимической цепи (r)

U – можно снизить:

1) $\downarrow r_{\text{внутр.}}$: \downarrow расстояние между электродами, применяя добавки повышающие эл/проводность электролита;

2) \downarrow поляризацию: $\uparrow S_{\text{электродов}}$ – сделать более пористой, перемешивать, \downarrow силу тока, $\uparrow T$.

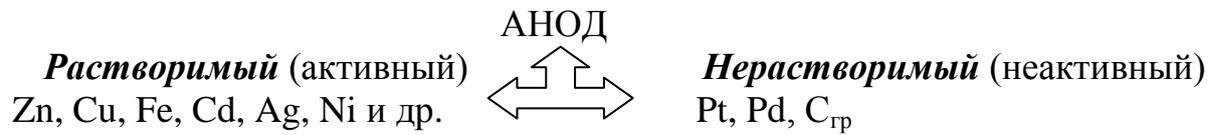
Электролиз в условиях конкуренции

На катоде: В первую очередь восстанавливаются более сильные окислители, т.е. потенциал которых наибольший.

Никогда: Li-Fr.

На аноде: В первую очередь окисляются наиболее сильные восстановители, т.е. потенциал которых наименьший.

Никогда: NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др. сложные кислородсодержащие анионы.



При отличии равновесных потенциалов $< 1,0$ В на электродах возможно одновременное протекание нескольких процессов.

ВЫХОД ПО ТОКУ (B_j): доля количества электричества, пошедшего на каждый из процессов:

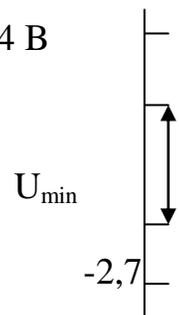
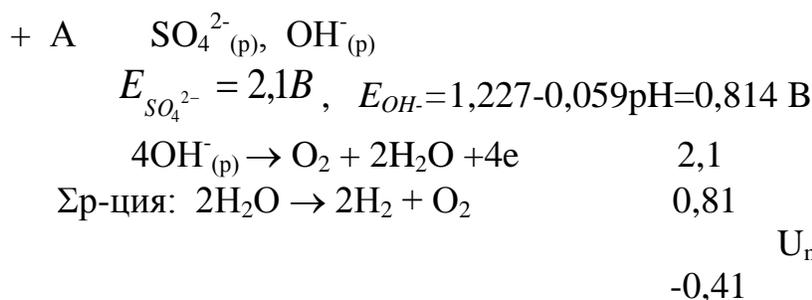
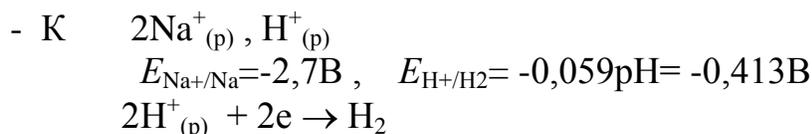
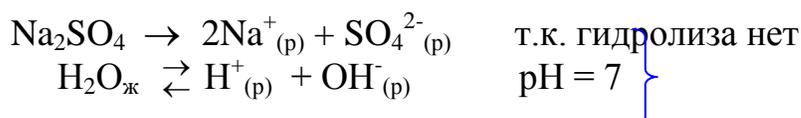
$$B_j = \frac{q_j}{q}$$

q_j – количество электричества, пошедшее на конкретный процесс;
 q – общее количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему.

Пример:

Электролиз раствора Na_2SO_4 , электроды Pt – инертные

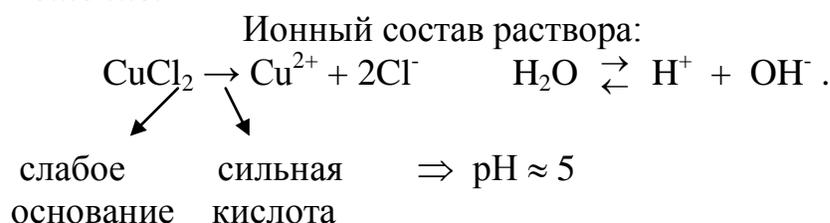
Ионный состав раствора:



Задача

Написать электродные процессы электролиза водного раствора CuCl_2 на $\text{C}_{\text{гр}}$ электродах. Показать ход поляризационных кривых. Рассчитать массу меди, образовавшейся на катоде, если за это же время на аноде выделилось 5,6 мл Cl_2 и 5,6 мл O_2 . Определить выход по току Cl_2 и O_2 .

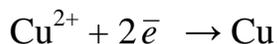
Решение.



- $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}, \quad E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,295 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E^p_{\text{H}^+/\text{H}_2}, \Rightarrow \text{восстановление } \text{Cu}^{2+}$$

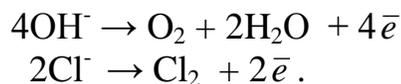


+ $2\text{Cl}^-, \text{OH}^-$

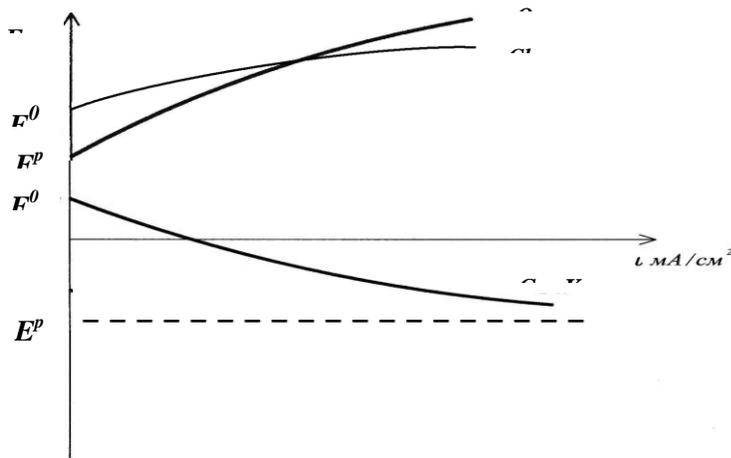
$$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}, \quad E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = +0,935 \text{ В},$$

$$E^p_{\text{O}_2/\text{OH}^-} < E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} \Rightarrow \text{окисление } \text{OH}^-$$

Из-за поляризации при больших плотностях тока потенциалы процессов выделения кислорода и хлора достаточно близки \Rightarrow будет и окисление Cl^- :



Поляризационные кривые CuCl_2 на $\text{C}_{\text{гн}}$ электродах



Масса меди, образовавшаяся на катоде: $m_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}} \cdot q_{\text{k}}}{F \cdot n}$

$$q_{\text{k}} = q_{\text{A}} \quad q_{\text{A}} = q_{\text{O}_2} + q_{\text{Cl}_2}$$

Объем моль эквивалентов газов при н.у. :

$$V_{\text{э},O_2}^0 = V_0 / n = 22,4 / 4 = 5,6 \text{ л / моль} \quad , \quad V_{\text{э},Cl_2}^0 = 22,4 / 2 = 11,2 \text{ л / моль}$$

По закону Фарадея:

$$\begin{aligned} 5,6 \text{ л / моль } O_2 &- 96500 \text{ А} \cdot \text{с} \quad q_{O_2} = 96,5 \text{ А} \cdot \text{с} \\ 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ л } O_2 &- q_{O_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 11,2 \text{ л / моль } Cl_2 &- 96500 \text{ А} \cdot \text{с} \quad q_{Cl_2} = 48,25 \text{ А} \cdot \text{с} \\ 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль } Cl_2 &- q_{Cl_2} \end{aligned}$$

$$q_A = q_{O_2} + q_{Cl_2} = 114,75 \text{ А} \cdot \text{с}$$

$$m_{Cu} = \frac{M_{Cu} \cdot q_K}{n \cdot F} = \frac{64,4 \cdot 114,75}{2 \cdot 96500} = 0,0483 \text{ г}$$

ВЫХОД ПО ТОКУ B_j :

$$B_{O_2} = \frac{q_{O_2}}{q_A} = \frac{96,5}{114,75} \cdot 100\% = 66\%$$

$$B_{Cl_2} = \frac{q_{Cl_2}}{q_A} = \frac{48,25}{114,75} \cdot 100\% = 34\%$$

Задача

Как изменится процесс электролиза водного раствора $CuCl_2$ при замене $C_{гр}$ на Cu .

Решение.

Ионный состав раствора – без изменения

на катоде: тот же процесс: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$

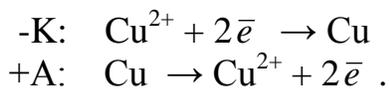
на аноде: $E^p_{O_2/OH^-} = +0,935 \text{ В},$

$E^o_{Cl_2/Cl^-} = +1,36 \text{ В},$

материала анода - $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337 \text{ В}.$

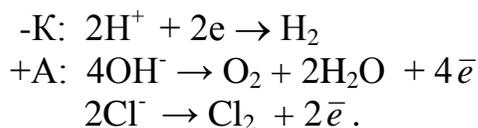
$$E^o_{Cu^{2+}/Cu} < E^p_{O_2/OH^-}$$

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} < E^0_{Cl_2/Cl^-} \Rightarrow$ на аноде в первую очередь
окисление Cu- электрода.

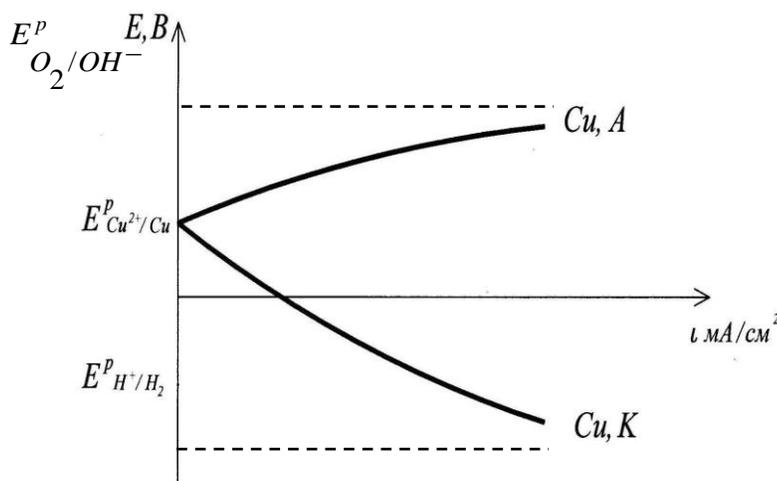


При больших напряжениях U электролизера могут быть достигнуты $E^p_{O_2/OH^-}$,

$E^0_{Cl_2/Cl^-}$ и $E^p_{H^+/H_2}$:



Поляризационные кривые



Рафинирование: электрохимический метод получения чистых металлов

Задача.

Проводится рафинирование Ni, содержащего примеси Zn и Cu в водном растворе H_2SO_4 .

Определить t рафинирования, если $I = 500$ А,
 $m(Ni) = 5$ кг,
 $B_i(Ni) = 98\%$.

Решение.

Рафинирование – очистка металла от примесей с помощью электролиза.

Ионный состав раствора электролита:



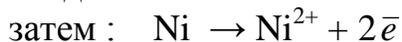
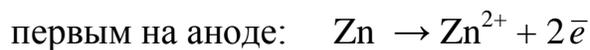
Анод – очищаемый металл Ni с примесями Zn и Cu.

На аноде - растворяется основной металл и примеси, E которых отрицательнее основного металла.

Примеси, имеющие более положительный E , не растворяются и выпадают из анода в виде шлама.

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}; \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В};$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^p = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = +1,112 \text{ В}.$$

Так как $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 < E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^p$, то



Cu - не растворяется \Rightarrow в шлам в виде частиц металла

На катоде:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}$$

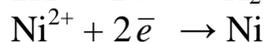
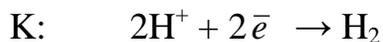
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,118$$

В начале процесса (ионы Ni^{2+} отсутствуют) \Rightarrow только выделение H_2 .

Затем выделяется металл, имеющий наибольший E .

Так как $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \Rightarrow$ осаждается Ni.



По закону Фарадея:

$$t = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot F \cdot n}{M_{\text{Ni}} \cdot I \cdot \eta_{\text{Ni}}} = \frac{5000 \cdot 96500 \cdot 2}{59 \cdot 500 \cdot 0,98} = 33379 \text{ с} \quad \text{или} \quad t = 9,27 \text{ ч}.$$