Лекция 16
Применение электролиза. Электрохимические потенциалы

Вопросы. *Использование электролиза в технике. Электрохимические потенциалы. Гальванические элементы. Поляризация гальванических элементов. Деполяризация. Аккумуляторы.*

16.1. Применение электролиза

Гальваностегия. Покрытие металлических предметов тонким слоем другого металла с помощью электролиза. В электролитической ванне в качестве катода используется покрываемое изделие, а анод изготовлен из металла, которым изделие необходимо покрыть. Раствор соли того же металла служит электролитом. Перед погружением в ванну предмет тщательно очищается, обезжиривается и полируется.

Гальванопластика. С помощью электролиза можно не только покрывать предметы слоем металла, но и изготавливать их рельефные копии. В 1837 г. этот процесс изобрел русский ученый Б.С. Якоби (1801-1874). Модель изготавливается из воска, парафина, или другого пластичного материала и покрывается слоем графита для создания проводящего слоя. Затем ее опускают в раствор соли металла, который используется для создания копии, в качестве катода. Анод изготавливается из того же металла. После осаждения слоя металла нужной толщины деталь извлекается из ванны и отделяется от восковой модели.

Рафинирование металлов. Для получения химически чистых металлов также применяется электролиз. Например, неочищенная медь используется в качестве анода, электролитом служит раствор медного купороса ($CuSO_4$). В качестве катодов используют тонкие медные листы, смазанные жиром. При прохождении постоянного электрического тока чистая медь откладывается на катоде, а анод постепенно растворяется.

Электрометаллургия. С помощью электролиза извлекают алюминий из расплава смеси бокситов (глинозема) и минерала криолита (Na_3AlF_6). Электродами служат опускаемые в расплав угольные стержни. Электролиз происходит при температуре свыше 900 ^{0}С. Температура поддерживается за счет тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через расплав согласно закону Джоуля–Ленца. Производство алюминия требует больших затрат электроэнергии. Для получения 1000 кг алюминия необходимо около 15000 кВт·ч электроэнергии.

Электролизом добываются также натрий, кальций, магний и т. д.

Электролитические конденсаторы. На явлении электролиза основано действие электролитических конденсаторов, в свое время широко применявшихся

в электротехнике. В двойной раствор серной кислоты ($Í_3ÂÎ_3$) и аммиака (NH_4OH) погружают два алюминиевые электрода. При пропускании постоянного электрического тока через раствор положительный электрод покрывается тонкой пленкой окислов алюминия, и ток падает до нуля. Получился конденсатор, в котором одна обкладка – положительный электрод, а вторая – электролит совместно с отрицательным электродом. Слой окисла алюминия является диэлектриком конденсатора и выдерживает напряжение до 40 В. Благодаря ничтожно малой толщине диэлектрика, электроемкость таких конденсаторов может быть очень большой. Главным недостатком является его полярность.

16.2. Электрохимические потенциалы

При погружении металлической пластины, которую принято называть электродом, в раствор, содержащий ионы того же металла, она может зарядиться, как отрицательно, так и положительно.

В первом случае под действием молекул растворителя положительные ионы металла выходят в раствор, т. е. металл растворяется. На поверхности электрода в металле появляется избыток электронов и на границе металл-вода образуется тонкий поверхностный слой, который называется *двойным электрическим слоем*. В этом слое электрическое поле направлено от воды к металлу, и оно будет препятствовать дальнейшему растворению металла. Равновесная разность потенциалов между металлом и раствором зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и не очень сильно от температуры и давления. При этом она не зависит от наличия в растворе других ионов, которые не участвуют в равновесии у поверхности электрода.

Установившаяся в результате возникновения двойного электрического слоя на границе металл-раствор разность потенциалов называется *электрохимическим потенциалом*.

Во втором случае, ионы металла, которые находятся в растворе, могут забирать электроны у электрода и оседать на нем. В результате электрод заряжается положительно. Здесь электрическое поле в двойном электрическом поле направлено от металла в раствор.

На электродах, изготовленных из цинка и меди, в растворах своих сульфатов протекают реакции:

$$\mathrm{Zn}_{(\text{òâ.})} \Rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}_{(\text{âî äí.})} + 2e, \qquad (16.1)$$

$$\mathrm{Cu}^{2+}_{(\text{âî äí.})} + 2e \Rightarrow \mathrm{Cu}_{(\text{òâ.})}, \qquad (16.2)$$

Соответственно, цинк в своих растворах заряжается отрицательно и в водных растворах имеет отрицательный потенциал, а медь заряжается положительно и потенциал ее тоже положительный.

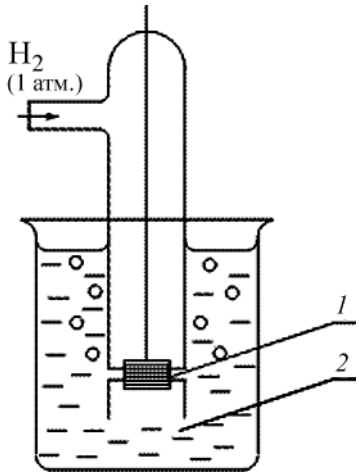

Рис. 16.1

Для сравнения величин электрохимических потенциалов разных металлов их принято измерять в *однонормальных*, или просто *нормальных* растворах своих ионов. Нормальным раствором, или раствором нормальной концентрации называют раствор, содержащий 1 г-экв ионов металла или водорода в 1 л раствора. В окислительно-восстановительных реакциях *эквивалентом* считается такое количество вещества, которое присоединяет или отдает 1 моль электронов.

Электрохимический потенциал, возникающий при погружении металла в однонормальный раствор своих ионов, называется *абсолютным нормальным электрохимическим потенциалом*.

При измерении электрохимического потенциала, чтобы подключить вольтметр, в раствор необходимо погрузить еще один электрод. Но между новым электродом и раствором возникнет своя разность потенциалов, и вольтметр измерит разность потенциалов между двумя твердыми электродами, погруженными в один и тот же раствор, а не электрохимический потенциал первого электрода. Поэтому условились в качестве электрода сравнения использовать стандартный (нормальный) водородный электрод (рис. 16.1). Он представляет собой платинированный платиновый электрод *1*, погруженный в раствор с концентрацией ионов водорода 1 моль/л *2*. Таким может быть раствор серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л. Газообразный водород под давлением 1 атм пропускается через раствор. На поверхности платины между Í $_2$ (газ) и Í $^+$ (водн.) устанавливается равновесие:

$$\mathrm{H}_2(\text{ãàç}) + 2\text{Í}\ {}_2\text{Î}\ (\text{æ.}) \Leftrightarrow 2\text{Í}\ {}_3\text{Î}\ {}^+(\text{âî ä í .}) + 2\mathring{a}.$$

Электрохимический потенциал электрода в нормальном растворе своих ионов, определенный относительно нормального (стандартного) водородного электрода называется *нормальным электрохимическим потенциалом* U_n.

Между абсолютным нормальным и нормальным электрохимическими потенциалами существует простая связь:

$$U = U_n + 0{,}274\,\text{Â}, \qquad (16.3)$$

где 0,274 В – абсолютный нормальный электрохимический потенциал водородного электрода.

16.3. Гальванические элементы

Приспособления, в которых электрический ток возникает за счет превращения энергии химических реакций окислительно-восстановительного типа, называют гальваническими элементами. В общем случае гальванический элемент имеет

2 электрода (проводники первого рода), которые находятся в растворе электролита (проводник второго рода). По определению электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Между катодом и анодом возникает разность потенциалов. Рассмотрим принцип действия наиболее характерных гальванических элементов.

Элемент Даниэля. Схема элемента представлена на рис. 16.2. Растворы сульфатов цинка и меди ($ZnSO_4$, $CuSO_4$) разделены пористой перегородкой *1*, которая не препятствует движению ионов. При разомкнутых электродах на них происходят реакции (16.1) и (16.2), и цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный – положительно. После замыкания электродов электроны из цинкового электрода *2* по внешней ветви цепи переходят на медный электрод *3*. В результате цинк становится менее отрицательным, и это позволяет новым ионам цинка Zn^{2+} выходить в раствор и двигаться в сторону от электрода. Медный электрод после прихода электронов становится менее положительным, что позволяет в свою очередь новым ионам меди Cu^{2+} из раствора осаждаться на его поверхности. Анионы SO_4^{2-} движутся в сторону цинкового электрода через пористую перегородку, поскольку их концентрация в правой части элемента становится избыточной, рекомбинируют с ионами цинка и могут выпадать в осадок. Таким образом, в замкнутом элементе по внешней ветви цепи ток течет справа налево, а по внутренней слева направо, т. е. по замкнутой цепи. ЭДС такого элемента равна разности абсолютных нормальных электрохимических потенциалов меди и цинка (+0,61 В и –0,50 В соответственно):

$$\varepsilon = U_{Cu} - U_{Zn} = 0,61 - (-0,50) = 1,11 \text{ В}.$$

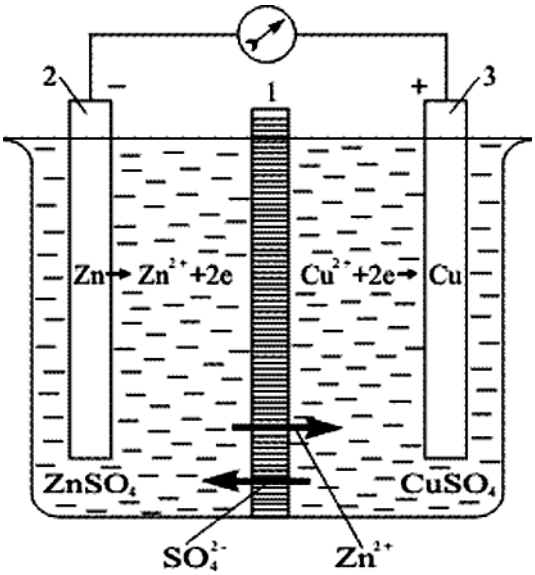

Рис. 16.2

Элемент Вольта. Поляризация элементов. Цинковый и медный электроды погружены в раствор серной кислоты. Ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} переходят в раствор, и оба электрода заряжаются отрицательно. Но избыток отрицательного заряда и соответственно электрохимический потенциал по абсолютной величине у меди меньше, чем у цинка. Таким образом, между электродами возникает разность потенциалов. Если электроды замкнуть, то под действием этой разности потенциалов электроны по внешней ветви цепи начнут переходить с цинкового электрода на медный, т. е. в цепи возникнет электрический ток. Однако этот ток через несколько минут работы

элемента упадет в несколько раз. Чтобы понять причину явления вернемся к рассмотренному в предыдущем параграфе процессу – электролизу серной кислоты. Если в раствор серной кислоты опустить два платиновых электрода, то между ними не возникнет разности потенциалов. В таком случае амперметр, через который замыкаются электроды, не покажет наличие тока в цепи. Если электроды подключить к источнику постоянного тока, то на отрицательном электроде согласно (15.9) начнет выделяться водород, а на положительном – кислород (15.8). После электролиза электроды делаются неодинаковыми. И если теперь снова соединить электроды через амперметр, то в цепи течет ток от электрода, на котором выделился кислород, к электроду на котором выделился водород. Последний электрод играет роль отрицательного полюса. Возникший ток быстро ослабевает вместе с исчезновением газов на электродах. В элементе Вольты происходит тот же процесс. При прохождении тока на медном электроде выделяется водород и он становиться уже водородным, который может возвращать в раствор ионы $Í^{+}$. На электроде появляется дополнительная ЭДС, направленная против ЭДС элемента. В результате происходит падение ЭДС в целом.

Явление возникновения дополнительной ЭДС, направленной против ЭДС самого элемента в результате выделения побочных продуктов на электродах, а также возникновение градиентов концентраций электролитов в элементах называется *электролитической поляризацией*, или *поляризацией элементов*. Выделение побочных продуктов на электродах приводит к еще одному нежелательному явлению – росту внутреннего сопротивления элемента.

Для гальванического элемента поляризация – явление вредное. Одним из методов борьбы является подбор материалов для изготовления проводников и электролитов таким образом, чтобы поляризация электродов отсутствовала в принципе. В элементе Даниэля процесс идет таким образом, что растворяется цинковый электрод и идет осаждение меди на медном электроде. Химическое изменение электродов не происходит. Однако диффузия растворов через пористую перегородку делает время существования элемента ограниченным.

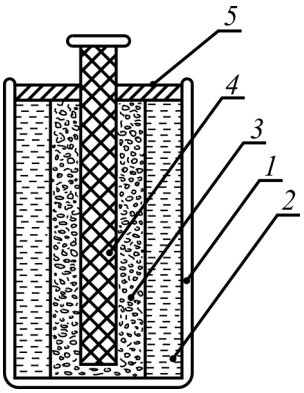

Рис. 16.3

Наиболее эффективным и практически единственным применяемым на практике способом деполяризации является химический. В элемент вводят сильный окислитель, который нейтрализует водород, выделяющийся у положительного электрода. Этот способ осуществлен в элементе Лекланше. Элемент назван по имени своего изобретателя, который запатентовал изобретение в 1886 г.

Элемент Лекланше. Отрицательный электрод (анод) *1* выполнен из цинка, который является и корпусом элемента (рис. 16.3). Он контактирует с влажной пастой, которая представляет собой смесь хлористого аммония (NH_4Cl)

и крахмала *2*. Далее расположен окислитель – смесь перекиси марганца (MnO_2) и угольной крошки *3*. Положительный электрод выполнен из угля *4*. В этом элементе протекают сложные электродные реакции:

- на отрицательном электроде

$$Zn_{(òâ.)} \rightarrow Zn^{2+}_{(âîäí.)} + 2å^{-}, \qquad (16.4)$$

- на положительном электроде

$$2NH^{+}_{4(âîäí.)} + 2MnO_{2(òâ.)} + 2å^{-} \rightarrow Mn_2O_{3(òâ.)} + 2NH_{3(âîäí.)} + H_2O_{(æ.)}. \qquad (16.5)$$

Выделение водорода на положительном электроде не происходит. Другое название элемента Лекланше – сухой гальванический элемент. ЭДС этого элемента около 1,4 В. Сверху элемент заливается слоем герметика *4*. Элемент Лекланше, удобный для использования и на протяжении длительного периода, служит для питания ручных электрических фонариков, радиоприемников, магнитофонов и т. д.

Аккумуляторы. В 1895 г. Г. Планте (1834–1889) показал, что вредное в гальванических элементах явление поляризации можно использовать для получения электрической энергии. В элементе Планте (свинцово-кислотный аккумулятор) две свинцовые пластины погружены в 30 %-й раствор серной кислоты, в результате чего они покрываются слоем нерастворимого сульфата свинца ($PbSO_4$). В таком виде элемент электродвижущей силой не обладает, поскольку оба его электрода одинаковы. Однако если аккумулятор зарядить, т. е. пропустить через него постоянный электрический ток, то на положительной пластине произойдет реакция

$$PbSO_{4(òâ.)} + 2å^{-} \rightarrow Pb_{(òâ.)} + SO^{2-}_{4(âîäí.)}; \qquad (16.6)$$

а на отрицательной –

$$PbSO_{4(òâ.)} + 2Í_2Î_{(æ.)} \rightarrow ÐbO_{2(òâ.)} + 4Í^{+}_{(âîäí.)} + SO^{2-}_{4(âîäí.)} + 2å^{-}. \qquad (16.7)$$

Пластины становятся химически различными. Их электрохимические потенциалы отличаются. При соединении пластин внешним проводником между ними течет электрический ток. А внутри аккумулятора происходят процессы, которые суммарно называют разрядкой аккумулятора:

- на положительной пластине –

$$Pb_{(òâ.)} + SO^{2-}_{4(âîäí.)} \rightarrow ÐbSO_{4(òâ.)} + 2å^{-}; \qquad (16.8)$$

- на отрицательной пластине –

$$2PbO_{2(òâ.)} + 4Í^{+}_{(âîäí.)} + SO^{2-}_{4(âîäí.)} + 2å^{-} \rightarrow PbSO_{4(âîäí.)} + 2Í_2Î_{(æ.)}. \qquad (16.9)$$

Аккумулятор удобен тем, что его можно перезаряжать. Для перезарядки используется внешний источник энергии. Например, в автомобиле энергию

получают от генератора, приводимого в действие двигателем. Суммарная реакция зарядки-разрядки аккумулятора записывается уравнением:

$$Pb_{(òâ.)} + PbO_{2(òâ.)} + 2Í_2SO_{4(âîäí.)} \Leftrightarrow 2PbSO_{4(òâ.)} + 2Í_2Î_{(æ.)}. \qquad (16.10)$$

Свежезаряженный аккумулятор имеет ЭДС около 2,7 В. При разрядке ЭДС быстро падает до 2 В, затем долго не изменяется и только после длительной разрядки вновь начинает падать. Если ЭДС достигает 1,85 В, разрядку следует прекратить и зарядить аккумулятор. В противном случае при ЭДС меньше 1,8 В произойдет так называемая сульфатация пластин, и аккумулятор разрушиться. Рабочие качества аккумуляторов характеризуются *коэффициентом полезного действия* и *емкостью*. КПД – это отношение энергии полученной при разрядке конденсатора $W_Ï$ к энергии, затраченной на его зарядку $W_Ç$

$$\eta = \frac{W_Ï}{W_Ç}.$$

Емкость аккумулятора – это то количество электричества, которое аккумулятор может дать при разрядке. Измеряется емкость в ампер·часах ($1À \cdot ÷ = 1À \cdot 3600ñ = 3600Êë$). Если емкость аккумулятора 40 А·ч, то это означает, что в течение 40 часов он может давать ток в 1 А, или в течение 20 часов – ток в 2 А.

На практике достаточно широкое распространение получили и щелочные аккумуляторы, железо-никелевые, или никель-кадмиевые. В качестве электролита в них используется 20 % водный раствор едких калия или натрия. ЭДС таких аккумуляторов – 1,3 В, емкость при одинаковом весе большая, чем у кислотных, а КПД – меньший (около 60 %).