

## Тема: **НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ. ЕЛЕКТРОЛІЗ.**

### **1. Особливості та застосування електролізу.**

Процес проходження електричного струму кінцевої сили через електроліт є нерівноважним і явища, пов'язані з проходженням струму залежать від часу. Електричний струм може проходити в електрохімічному елементі, що складається з електродів та електроліту, внаслідок замикання цього елемента або під впливом прикладеної до системи зовнішньої різниці потенціалів. В останньому випадку на межі електрод – електроліт можливе виділення речовин (наприклад, металів або газів) із електроліту на електродах, розчинення речовини електрода, зміна складу електроліту поблизу електрода та ін. Ці явища називають *електролізом*.

Електролітичні методи набули широкого значення при отриманні металів із сольових розплавів (алюміній, магній) і розчинів (мідь), газоподібного хлору і розчину луку електролізом розчинів кухонної солі, окисненні і відновленні речовин (виробництво персульфату, перманганату, йодоформу, електрохлорування бензену, електровідновлення нітробензену), нанесення покриттів тощо.

Електрохімічним шляхом можна провести такі реакції, які хімічним шляхом при звичайній температурі не відбуваються. Самочинні реакції перебігають із зменшенням вільної енергії, а електрохімічним шляхом можна провести реакції, що супроводяться збільшенням вільної енергії, наприклад, розклад води електролізом при кімнатній температурі.

Оскільки реакція в електрохімічній системі складається з електродних реакцій, процеси на кожному з електродів у нерівноважних умовах відрізняються від рівноважних:

1. Швидкість електрохімічних реакцій на катоді і аноді різна, тобто сила анодного і катодного струмів різна. Звичайно у нерівноважній електрохімічній системі одна з двох можливих електродних реакцій, які відповідають двом електродам, перебігає переважно у анодному напрямі, і для неї  $I_a > I_k$ , а друга – переважно в катодному, і для неї  $I_k > I_a$ .
2. Унаслідок переважного перебігу реакції в одному напрямі маса (а іноді і природа) електрода, а також склад розчину біля нього змінюються у порівнянні з рівноважними.
3. Потенціал електрода при проходженні електричного струму у загальному випадку не рівний рівноважному електродному потенціалу, і його неможливо обчислити термодинамічно. Його величина залежить не тільки від природи системи, температури і тиску, але і від величини струму.
4. Нерівноважний потенціал при досягненні стаціонарності процесу може виявитися практично незалежним від часу. Це постійне значення потенціалу електрода під струмом називається *стаціонарним потенціалом*.
5. Напруга для нерівноважних електрохімічних систем відрізняється від рівноважного значення ЕРС. При цьому напруга електрохімічного елемента менша, а напруга на електрохімічній ванні більша, ніж ЕРС.

### **2. Закони Фарадея. Вихід за струмом**

Оскільки проходження електричного струму через електрохімічну систему пов'язане з хімічними перетвореннями, то між кількістю електрики, що пройшла, та кількістю речовин, що прореагували, існує певний зв'язок. Цей зв'язок встановлений у кількісних законах електрохімії – *законах Фарадея*.

1. Кількості речовин, перетворених при електролізі, пропорційні кількості електрики, що пройшла через електроліт.

$$\Delta m = kQ = kIt$$

$k$  – електрохімічний еквівалент – це кількість речовини, що прореагувала внаслідок проходження одиниці кількості електрики.

2. При проходженні однієї і тієї ж кількості електрики через різні електроліти кількості речовин, що зазнали перетворення біля електродів, пропорційні їх електрохімічним (хімічним еквівалентам  $A$ ):

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

Об'єднаний закон Фарадея: один фарадей (96500 Кл або 26,8 А·год.) електрики завжди електрохімічно змінює  $1/n$  молей (1 моль-екв) речовини незалежно від її природи.

Закони Фарадея точно виконуються для провідників другого роду. Вони лежать в основі найточнішого методу вимірювання кількості електрики, що пройшла через коло, за кількістю виділеної на електроді речовини – кулонометрії. Відхилення від законів Фарадея, що іноді спостерігаються на практиці є уявними. Вони пов'язані з витоками струму, проходженням неврахованих паралельних розчинів тощо. У технічних процесах відношення кількості триманого при електролізі продукту до кількості, обчисленої за законом Фарадея, менше одиниці і називається *виходом за струмом*.

Всі електрохімічні реакції перебігають на межі розділу електрод – електроліт, і тому їх швидкість залежить від площі поверхні поділу  $S$ . У зв'язку з цим прийнято відносити швидкість електрохімічної реакції до одиниці поверхні поділу і визначати її як густину струму:

$$i = \frac{I}{S}$$

### 3. Поляризація електродів

Зміна електричного стану електрода (його потенціалу, густини заряду ПЕШ) під впливом електричного струму, що проходить через межу поділу електрод – електроліт, називається *поляризацією електрода*. При поляризації потенціал електрода відрізняється від рівноважного значення, яке він мав би у даних умовах при відсутності струму.

При рівновазі між електродом і розчином відбувається безперервний обмін зарядженими частинками, а швидкість їх переходу у протилежних напрямках однакова кількість електрики, що переходить у цих умовах за одиницю часу від електрода до розчину і зворотно, називається *струмом обміну*.

Різниця між потенціалом електрода під струмом і його рівноважним потенціалом називається електродною поляризацією:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi$$

$\phi_1$  – потенціал електрода під струмом;

$\phi$  – рівноважний потенціал.

Як відомо із хімічної кінетики, швидкість послідовної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії. Це положення справедливе і для електрохімічних процесів. Тому виникнення електродної поляризації пов'язане безпосередньо з тією стадією, яка визначає швидкість всього процесу, тобто з найбільш повільною стадією.

Сповільненість тієї чи іншої стадії є безпосередньою причиною поляризації електрода. Якщо відома природа уповільненої стадії, то замість терміну поляризація можна використати термін *електродна перенапруга*, або просто *перенапруга*.

У залежності від природи уповільненої стадії можна говорити про різні види перенапруги. Однією з обов'язкових стадій будь-якого електродного процесу є транспортування учасників реакції – їх доставка до межі поділу електрод – електроліт. Якщо ця стадія проходить повільно, то концентрація учасників реакції поблизу електрода змінюються у порівнянні з їх вихідними значеннями, а разом з цим змінюється і потенціал електрода, тобто виникає *дифузійна перенапруга (перенапруга транспортування)*. Уповільнений перебіг чисто хімічної стадії – реакції, яка передують акту розряду або впливає за ним, також призводить до зміни концентрації учасників реакції поблизу електрода, а, отже, і до зміни потенціалу електрода. Це призводить до виникнення *хімічної*

або *реакційної перенапруги*. Поляризацію, зумовлену гальмуванням на стадіях транспортування або хімічного перетворення, можна називати *концентраційною поляризацією*.

Будь-який електрохімічний процес включає хоча б одну стадію, пов'язану з переходом електрона через межу поділу електрод – електроліт. При уповільненому проходженні цієї стадії виникає *електрохімічна поляризація (уповільнений розряд, перенапруга електронного переходу)*. У деяких випадках (наприклад, при електроосажденні металів або їх розчиненні) уповільненою стадією може бути процес формування або руйнування кристалічних ґраток або перетворення однієї кристалічної модифікації в іншу, що призводить до фазової перенапруги. Електрохімічна і фазова перенапруги часто об'єднуються під загальною назвою активаційної поляризації.