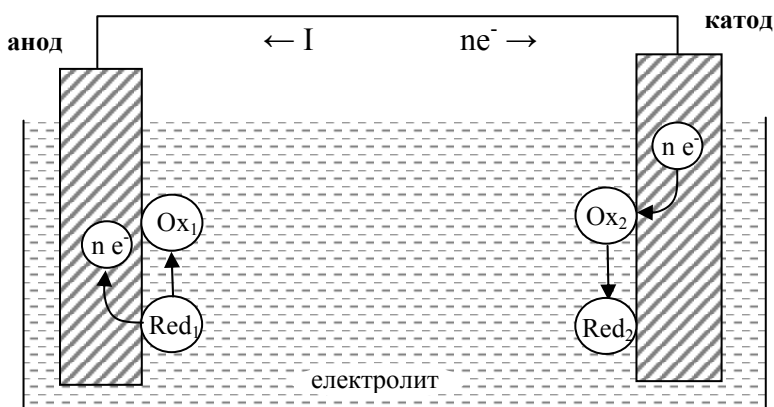
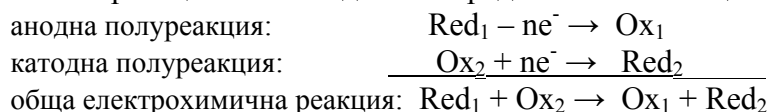


ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ. Кинетика на електродните процеси. Електролиза.

1. Реакции, протичащи в електрохимичните системи

Всяка електрохимична реакция може да се представи най-общо като сума от две полуреакции:



Фигура 1. Схематично представяне на електрохимична система

Видове електрохимични реакции:

- 1) **равновесни** (или корозионни) – само когато през външната верига не протича ток (при отворена верига); $\max U = E_{ДН}$
- 2) **спонтанни** – при преобразуване на химичната енергия в електрична (в галваничен елемент); $U < E_{ДН}$, $U = E_{ДН} - \Delta E$
- 3) **принудени** – при преобразуване на електричната енергия в химична (в електролизатори / електролизни клетки).
 $U > E_{ДН}$, $U = E_{ДН} + \Delta E$

Предвиждане на електродните реакции:

Стъпка 1: Откриване на всички присъстващи в електрохимичната система вещества способни да се редуцират (да приемат e^-) и на всички вещества способни да се окислят (да отдават e^-) и определяне на потенциалите им. Веществата, които реагират на електродите по време на електрохимичната реакция могат да бъдат: вещества от разтвора (йони или молекули), разтворителя (най-често вода и нейните йони H^+ и OH^-) или материала, изграждащ електродите.

Стъпка 2: Определяне на електродните реакции според потенциала на окислително-редукционните двойки на присъстващите в системата вещества.

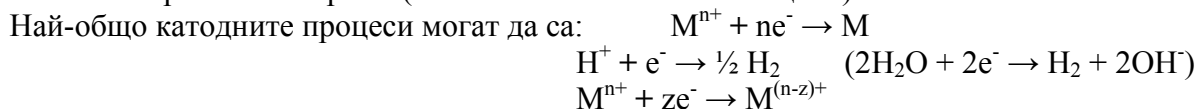
- На анода, от всичките налични вещества, това което ще се окисли първо е редукторът от окислително-редукционната двойка, чийто потенциал е най-отрицателен.
- На катода, от всичките налични вещества, това което ще се редуцира първо е окислителят от окислително-редукционната двойка, чийто потенциал е най-положителен.

Електродни реакции:

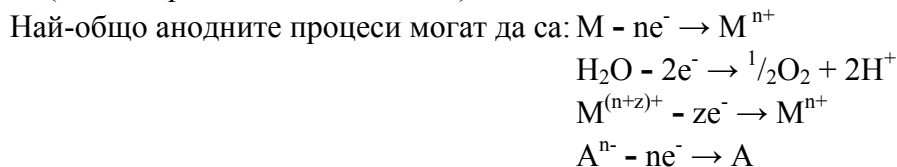
В електрохимичната система, електроните преминават от анода (+) към катода (-). Под влияние на електричното поле йоните на разтвора или стопилката придобиват ориентирано

движение, като положителните катиони се отправят към отрицателния, а анионите – към положителния електрод.

На катода (-), електродът върху който се извършва **редукция**, частици от електролита (катиони или молекули) приемат електрони. Протича редукция на окислителя, който най-лесно приема електрони (с най-положителния потенциал).



На анода (+) йони, атоми или молекули освобождават електрони, които се придвижват към външната ел. верига. Протича **окисление** на редуктора, който най-лесно се окислява (с най-отрицателен потенциал).



Върху електродите част от йоните на електролита се превръщат в неутрални атоми или атомни групи. Те се отделят върху тях или встъпват във вторични реакции помежду си или с молекулите на разтворителя. Веществата, които се получават на електродите могат да се разтварят, да се отделят като газ или да се отлагат върху електродите (напр. метал, който покрива електрода).

2. Поляризация на електродите

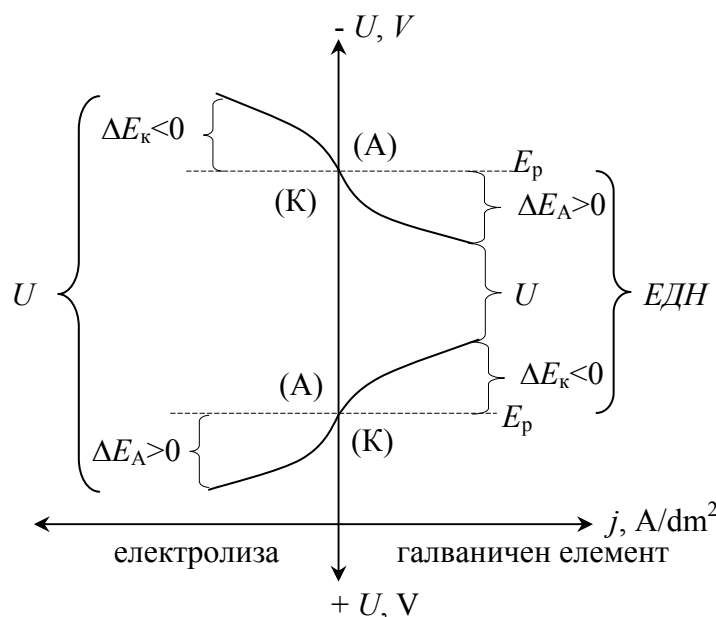
Протичането на електричен ток през електрохимична система е свързано не само със съответните химични превръщания, но и с изменение на нейните електрични характеристики, преди всичко електродните потенциали. От всичките етапи на електрохимичната реакция, най-бързо и безпрепятствено е придвижването на електроните от анода към катода, докато обмена на заряд върху електродните повърхности (трансформиране на редуктора в окислена форма или приемането на електрони от окислителя на катода), доставянето или отвеждането на вещества от електрода чрез дифузия или конвекция, се извършва в повечето случаи значително по-бавно. Забавянето или затруднението в някой от етапите на реакцията води до натрупване или недостиг на електрони върху електродните повърхности, което се отразява в отместване на потенциала съответно в отрицателна или положителна посока.

Поляризацията (ΔE) отразява изменението на потенциала на електрода при протичане на ток спрямо стойността му при отворена верига $\Delta E = E_i - E_p$, където E_i е потенциалът на електрода при протичане на ток, а E_p е равновесния потенциал. Потенциалът под ток, както и поляризацията зависят от силата на протичащия през веригата ток.

Поляризацията е мярка за затрудненията на електродния процес, които предизвикват натрупване или недостиг на заряди на електродната повърхност.

Тъй като анодът винаги отдава електрони (окисление), които по-бързо напускат електрода, отколкото редукторът успява да генерира, повърхността му придобива по-положителен заряд, в сравнение с този при отворена верига (когато електроните не могат да напуснат електрода). Следователно при работа на електрохимичната система (т.е. при протичане на ток през нея), потенциалът на анода винаги се отмества в положителна посока, а поляризацията има положителна стойност. $\Delta E_A = E_i - E_p > 0$

Електроните от анода отиват към катода, върху чиято повърхност се натрупват, тъй като окислителят не успява да ги асимилира със същата скорост, с която те биват доставени. В резултат върху повърхността на катода се натрупват повече отрицателни заряди (e^{-}) в сравнение с количеството им при отворена верига – потенциалът на катода се отмества в отрицателна посока, а поляризацията е отрицателна. $\Delta E_K = E_i - E_p < 0$



j – плътност на тока (скорост на електрохимичната реакция), A/dm^2 .

Явлението поляризация е причина за възможността върху една и съща електродна повърхност едновременно да се извършва повече от една полуреакция.

3. Електролиза

Електролизата е в основата на много открития. Например, изучавайки систематично електролизата, английският химик Humphry Davy е открил през 1807 г. два нови метала K и Na в интервал от няколко дена.

а) същност

Електролизата е процес, при който внесената в системата електрична енергия се преобразува в химична. Когато дадена електрохимична система работи като електролизна клетка, т.е. когато във веригата е включен външен източник на напрежение и по нея потича електричен ток, на двата електрода се извършва химично превръщане, в резултат на което електролитът се “разлага”. Този процес е наречен електролиза – от гръцките думи “електро” и “лиза” (разлагане).

Принципът на електролизата е чрез използване на електричен ток да се принуди дадена реакция да протече в обратна посока на спонтанното ѝ развитие. Електролизен процес се реализира при свързване на електродите на електрохимичната система с източник на ток с напрежение по-голямо от ЕДН (т.е. от това, което би имала същата система при отворена верига).

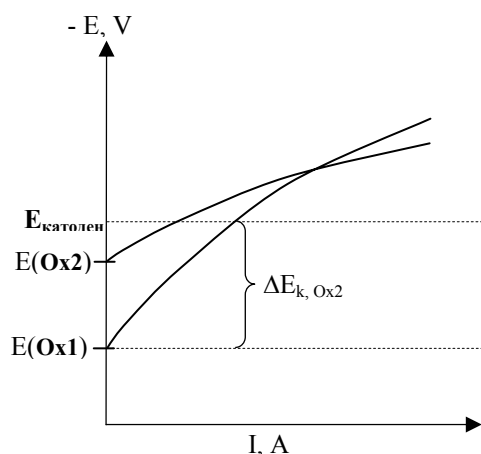
Катодът е електрода свързан с отрицателния полюс на източника на ток и върху него се извършва **редукция**. **Анодът** е електрода свързан с положителния полюс и върху него протича **окисление**.

Обикновено електродите са метални, но в определени случаи се употребяват и неметални електропроводими електроди, например графитови. При протичане на електролизата, анодът може да се разтваря (разтворим анод, електролиза с разтворими аноди) или да служи само за подвеждане на електроните към фазовата граница проводник първи род/електролит. В последния случай материала на анода не участва пряко в процесите и се нарича неразтворим или инертен електрод, а електролизния процес – електролиза с неразтворими аноди.

б) Свръхнапрежение при електролиза

Теоретично, дадена електролиза може да протече при прилагане на напрежение равно на ЕДН на елемента, но с противоположен знак. На практика обаче е установено, че електролиза протича само ако приложеният потенциал (U) е по-голям от ЕДН на елемента. Минималната стойност на приложеният потенциал, необходим за електролиза се нарича разложителен потенциал, а допълнителната стойност на потенциала, която трябва да се прибави към тази на елемента се нарича свръхнапрежение (ΔE). $U = \Delta E + E_{ДН}$

Това допълнително напрежение е необходимо за преодоляване на поляризацията на електродите, съпротивлението на електролита и на проводниците.



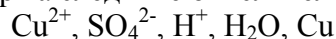
Поляризацияционните явления при електролизата позволяват извършването на повече от една електродна полуреакция. По този начин се реализира:

- отлагане на сплави (два и повече метала).
- отлагане на метали с отрицателен потенциал съвместно с водород. Поради спецификата на отделяне на водород, особено при наличието на подходящи добавки в електролита, е възможно делът на катодна реакция на отделяне на водород да бъде незначителен и върху катода с предимство (около 98%) да се отделя метал. Така в практиката чрез електролиза масово се получават метали с отрицателен електроден потенциал и дори от такива активни метали като цинк и манган.

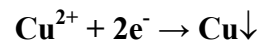
Пример за електролиза :

Електролиза на кисел воден разтвор на меден сулфат с анод от мед :

Електрохимичната система съдържа следните окислителни и редуценти:



На катода, от всички окислителни (Cu^{2+} , H^+ , H_2O) се редуцира този с най-положителния потенциал (медните йони Cu^{2+}) и ще се отлага чиста мед:



На анода могат да се окисляват сулфатните йони SO_4^{2-} ($E^0=2,01\text{V}$), молекулите на водата ($E^0=1,23\text{V}$) или медните атоми от анода ($E^0=0,34\text{V}$).

Потенциалът на ок-ред двойка Cu^{2+}/Cu е най-малък и следователно ще се окисляват медните атоми (анодът ще се разтваря) :



в) количество вещество получавано на електродите, закон на Фарадей:

Експериментално електролизата е била изследвана от Фарадей (1832-1833 г.), който е установил, че съществува количествена зависимост между протеклото електричество и прореагиралото на електродите вещество. При електролиза основно ни интересува какво количество вещество може да се получи от дадено количество електричество.

Количеството електричество Q , което преминава през веригата представлява произведението на тока с постоянен интензитет I и времето t , за което той протича:

$$Q = I \cdot t$$

Q – количество електричество в кулони (C)

I – интензитет на тока (A)

t – продължителност (s)

Количеството електричество Q може да се изрази директно като функция от броя електрони n които преминават през веригата за същото време t :

$$Q = n_e \cdot e$$

n_e – брой електрони ;

e – заряд на електрона (C)

$$(e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$N_e = \frac{n_e}{N_A}$$

N_e – брой молове електрони ;

N_A – константа на Авогадро (бр. частици в 1 mol = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$Q = N_A \cdot e \cdot N_e$$

Произведението $N_A \cdot e = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} = 96\,485 \text{ C/mol} = 1F$ представлява абсолютната стойност на заряда на 1 мол електрони и се нарича Фарадей. Често се закръглява на:

$$F = 96\,500 \text{ C/mol}$$

$$1\text{C} = 1\text{A} \cdot 1\text{s} \Rightarrow F = 96\,500 \text{ C} = 96\,500 \text{ A} \cdot \text{s} = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h}$$

Закон на Фарадей за електролизата :

$$Q = I \cdot t = N_e \cdot F$$

При протичане на електричен ток през електролизна клетка се получава количество вещество (брой молове вещество) еквивалентно на броя молове преминали електрони.

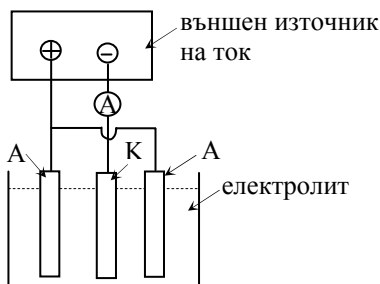
От броя молове електрони може да се установи точния брой молове прореагирало вещество N : $N = N_e / n$ (n – брой обменени електрони в дадена Ох/Red двойка), от където да се определи неговата маса

$$m = N \cdot MM \text{ (където } MM \text{ е моларната маса на веществото), g;}$$

или обем V (при получаване на газове) $V = 22,4 \cdot N$, L.

4. Отлагане на метални покрития

а) Схема на електролизно отлагане :



(1) катод – метална подложка или

– неметална с опроводена повърхност;

При отлагане на метали с $E < E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ –

съвместно отделяне на метал и водород.

Напр. $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ и $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

При отлагане на метал с $E > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ – една

катодна реакция, напр. $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

(2) аноди – разтворими аноди от отлагания метал - с тях се поддържа приблизително постоянна концентрацията в развора на йоните на отлагания метал.

– неразтворими аноди (инертни) – например аноди от Pb при хромиране. В този случай се изисква периодично коригиране на електролита – добавяне на йони на отлагания метал.

(3) токозахранване - с постоянен

- периодичен ток (импулсна или реверсивна електролиза) – по-добра структура, по-силен блясък, по-малка дебелина при запазване на свойствата на покритието.

б) Състав на електролита:

- основна сол – въвежда в електролита металния катион на отлагания метал

- хидратни електролити – най-често сулфатни или хлоридни, при които металния йон се намира в хидратирано състояние в електролита. Въвеждат се със сулфат или хлорид на дадения метал – напр. NiSO_4 ; CuSO_4 . Обикновено имат $\text{pH} < 7$;
- комплексни електролити – металният йон влиза в състава на комплекс, а концентрацията само на металните йони $[\text{M}^{n+}]$ е изключително ниска и следователно потенциалът на отлагане се отмества в отрицателна посока.

Покритията са блестящи (ситнокристални), по-равномерно отложени дори върху детайли със сложен профил. Обикновено $\text{pH} > 8$;

- цианидни CN^- $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$;
- амонячни $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- пиррофосфатни $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$
- органични комплекси.

- индиферентни добавки

Най-често са соли на Al и Na, H_2SO_4 , които не участват пряко в електродните процеси.

Добавят се за:

- подобряване на проводимостта (намаляване на съпротивлението) => намаляване на напрежението (намаляване на разхода на енергия) и висока разсейвателна способност;
 - подобряване на структурата на покритието (повърхностно активни вещества) ;
- **анодни активатори** – Cl^- йони в малка концентрация;
 - **блясъкообразуватели** – най-често органични вещества, придаващи ситнокристална структура и следователно блясък на покритието.
 - **изравняваща добавка** – органични вещества, стимулиращи отлагане на метал във вдлъбнатините на подложката.

в) Режим на работа

- **плътност на катодния ток** – за получаване на качествено покритие е необходимо да се регулира количеството електричество.

$$j = \frac{I}{S}, \text{ A/dm}^2$$

Плътността на катодния ток е различна за различните електролити.

Например : за помедяване – около $1,8 \text{ A/dm}^2$;
за никелиране – около $0,8 \text{ A/dm}^2$;
за поцинковане – $1-2 \text{ A/dm}^2$;

нарастване на тока => бързина на отлагане

намаляване на тока => качество, но по-еднокристална структура.

- **температура** – в практиката се работи при повишена температура, което интензифицира процеса на отлагане.
- **разбъркване** – за избягване на натрупването на водород, което би довело до локално дефектиране на повърхността от него.

В практиката обикновено се работи при : $\uparrow C_{\text{Mn}^+}$, $\uparrow t^\circ$, $\uparrow j$.

Съвкупността на състава на електролита и режима на работа определя разсейвателната и изравняващата способност на електролита.

Разсейвателна способност – способността на електролита да отлага качествено и равномерно покритие върху детайл със сложен профил.

Изравняваща способност – способността на електролита да отложи по-гладко покритие, от колкото е била изходната повърхност.

г) Предимства на електролизното отлагане :

- покрития с много добри физико-химични свойства, висока корозионна устойчивост;
- възможност за автоматизиране;
- възможност за точно регулиране на дебелината на покритието;
- възможност за отлагане на сплав;
- равномерност и контрол на структурата (едро- или ситнозърнеста), блясък и др.;
- понижен разход на метал.