

## ELECTROCHEMICAL REACTIONS

T. A. KRAVCHENKO

*This paper deals with electrochemical reactions as one of the interesting and important phenomena in chemistry. The characteristic properties of electrochemical reactions, their potentials, velocities, and the possibility of their control through an electrical current are discussed.*

**Показано значение электрохимических реакций, относящихся к числу наиболее интересных и важных явлений в химии. Рассмотрены отличительные признаки электрохимических реакций, их потенциалы, скорости и возможность управления ими посредством электрического тока.**

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Т. А. КРАВЧЕНКО

Воронежский государственный университет

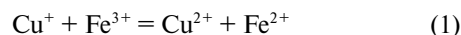
### ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции обычно связаны с перегруппировкой заряженных частиц – атомных ядер и электронов, потому химические и электрические явления тесно связаны между собой. Тем не менее реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или же, наоборот, служащие источником ее получения, составляют специальный класс так называемых электрохимических реакций и изучаются самостоятельной наукой – электрохимией. Электрохимия занимается исследованием закономерностей, связанных со взаимным превращением химической и электрической форм энергии.

Электрохимические реакции имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, химической промышленности, гальванотехнике. Широкое распространение получили химические источники тока. Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов анализа. Новая отрасль – хемотроника занимается созданием электрохимических преобразователей информации. Одной из задач электрохимии являются изучение процессов, лежащих в основе коррозии, и разработка эффективных методов защиты металлов.

### ОТЛИЧИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ХИМИЧЕСКИХ

Для того чтобы составить ясное представление об электрохимических реакциях, необходимо понять их особенности в сравнении с химическими. С этой целью рассмотрим какую-либо химическую реакцию, например



Если данная реакция протекает как химический процесс, то она будет характеризоваться некоторыми особенностями. Химическая реакция возможна только при столкновении ее участников друг с другом. Следовательно, необходимость контакта реагирующих частиц является первой особенностью химического превращения. В момент столкновения становится возможным переход электронов с одной частицы на другую – от восстановителя ( $\text{Cu}^+$ ) к окислителю ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Путь электрона окажется при этом очень малым, что является второй характерной особенностью химического процесса. Столкновения могут происходить в любых точках реакционного

объема и при любых взаимных положениях реагирующих частиц, поэтому электронные переходы могут совершаться в любых направлениях в пространстве (рис. 1). Хаотичность, беспорядочность столкновений между реагирующими частицами и ненаправленность электронных переходов являются третьей особенностью химической реакции. В результате этих особенностей энергетический эффект химической реакции выражается в форме выделенной или поглощенной теплоты. Чтобы энергетические изменения, соответствующие химическому превращению, проявлялись в виде электрической энергии, то есть чтобы происходил электрохимический процесс, необходимо создать определенные условия.

В электрохимических процессах переход электронов от одного участника реакции к другому должен совершаться по достаточно длинному пути, поскольку получение или затрата электрической энергии всегда связаны с прохождением электрического тока, представляющего собой поток электронов, перемещающихся по одному и тому же пути. Поэтому для электрохимического процесса обязательно пространственное разделение участников реакции: восстановитель и окислитель должны быть разделены, а электроны должны передаваться от восстановителя к окислителю по одному общему пути перехода. С этой целью необходимо непосредственный контакт между участниками реакции заменить их контактом с двумя пластинами металла, соединенными между собой каким-либо металлическим проводником. Чтобы поток электронов был непрерывным, нужно обеспечить прохождение электрического тока также и через реакционное пространство, что обычно осуществляется участниками электрохимической реакции (если они присутствуют в виде ионов) и специально добавленными со-

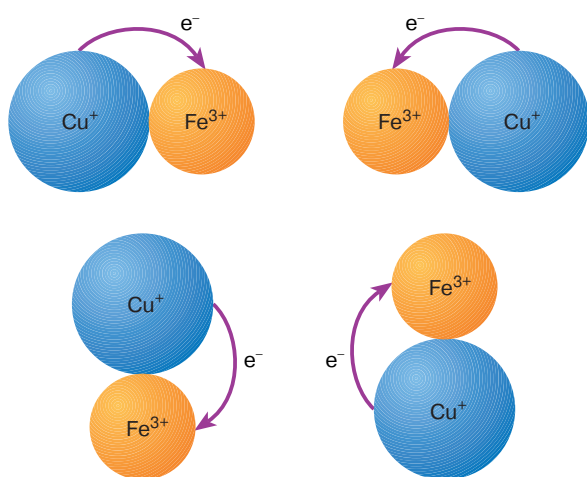


Рис. 1. Схема электронных переходов при химической ионной реакции (1)

единениями, обладающими высокой ионной проводимостью.

Таким образом, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система – электрохимическая цепь (рис. 2). Существенные элементы такой системы:

- 1) два электрода, состоящие из электропроводящих материалов (металла, графита и т.п.), контактирующих с ионными проводниками (электролитами), они осуществляют обмен электронами с участниками реакции;
- 2) металлический проводник (проводник I рода), соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение электрического тока между ними, он представляет собой внешнюю цепь;
- 3) раствор электролита, его расплав или твердый электролит (проводники II рода), эта часть системы есть внутренняя цепь.

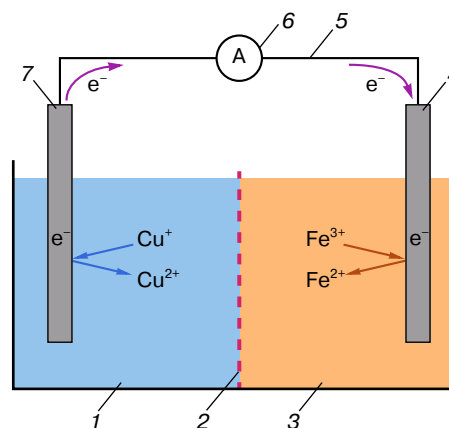


Рис. 2. Схема электрохимической цепи, в которой протекает реакция (1): 1 – анодное отделение, 2 – ионопроницаемая мембрана, 3 – катодное отделение, 4 – катод, 5 – металлический проводник, 6 – амперметр, 7 – анод

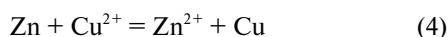
Чтобы осуществить реакцию (1) электрохимическим путем, система должна содержать два отделения, между которыми имеется ионопроницаемая мембрана. В одно отделение нужно налить раствор  $\text{CuCl}$ , а в другое –  $\text{FeCl}_3$ , а затем погрузить в растворы по пластине инертного электрода, например платины, и замкнуть их металлическим проводником. После замыкания потечет электрический ток, причем электроны будут двигаться от пластины, погруженной в раствор  $\text{CuCl}$ , к пластине, погруженной в раствор  $\text{FeCl}_3$ . Ионы  $\text{Cu}^+$  будут отдавать электроны платиновой пластине, превращаясь в ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  будут забирать электроны с платиновой пластины, превращаясь в  $\text{Fe}^{2+}$ . В итоге химическая реакция (1) разделяется на две полуреакции. Одна из них, сопровождающаяся отщеплением

электронов, является реакцией окисления; другая, связанная с поглощением электронов, – восстановление:



Электрод, на котором происходит окисление, является анодом, а восстановление – катодом. В сумме двух процессов (2) и (3), происходящих на аноде и катоде, реализуется реакция (1).

В качестве еще одного примера приведем хорошо известную реакцию вытеснения металлическим цинком меди из водных растворов



идущую всегда по электрохимическому пути, состоящему в окислении цинка и осаждении меди

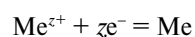


Реакции, протекающие на границе проводник первого рода/проводник второго рода с участием электронов, и являются электрохимическими. К ним относятся реакции (2), (3), (5) и (6). Для них важную роль играет строение границы раздела между электродом и раствором. Существенна также направленность потоков окислителя и восстановителя к поверхности электродов, а продуктов реакции от электродов в объем раствора. Важным следствием этих особенностей является то, что большая часть химической энергии при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую, тогда как энергия обычной химической реакции выделяется в виде теплоты.

Электрохимическая цепь работает как химический источник тока (гальванический элемент), если в ней электрический ток возникает в результате самопроизвольно идущей реакции, как в рассмотренных выше примерах. При помощи электрохимической цепи и внешнего источника тока можно осуществить различные химические превращения веществ. Такая цепь работает как электролизер.

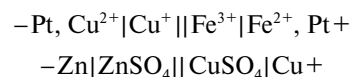
## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

На границе раздела электроно- и ионопроводящих фаз, составляющих электрод, возникает разность потенциалов вследствие перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Эта разность потенциалов представляет собой так называемый электродный потенциал. Например, в случае электродов, состоящих из металла и раствора его соли ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ), через межфазную границу переходят ионы металла и электроны, а электродная реакция



является потенциалопределяющей. Если реакция равновесна, то есть протекает с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях, то на электроде реализуется равновесный потенциал.

Разность равновесных потенциалов двух электродов, из которых составлен гальванический элемент, представляет собой его электродвижущую силу (ЭДС). Гальванические элементы, соответствующие реакциям (1) и (4), можно записать в виде



Для этих систем ЭДС есть разность потенциалов соответствующих электродов

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

В общем виде ЭДС гальванического элемента равна разности равновесных потенциалов катода и анода

$$E = E_k - E_a \quad (7)$$

Измерить или рассчитать скачок потенциала на отдельно взятой границе раздела двух различных фаз принципиально невозможно, в связи с чем под электродным потенциалом понимается ЭДС гальванического элемента, составленного из двух электродов, потенциал одного из которых подлежит определению, а потенциал другого условно принимается за нуль. Таким электродом служит нормальный (стандартный) водородный электрод  $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+$ , у которого активность ионов водорода и давление газообразного водорода равны единице при  $T = 293 \text{ K}$ .

По величине равновесных потенциалов различные электроды в стандартных условиях (активность потенциалопределяющих ионов равна единице) можно расположить в электрохимический ряд, позволяющий предсказать, в каком направлении пойдет окислительно-восстановительная реакция при данных концентрациях реагентов, и, в частности, ответить на вопрос, почему реакции (1) и (4) самопроизвольно пойдут именно в указанном направлении, а не наоборот. Электродвижущая сила гальванического элемента, в котором реакция протекает самопроизвольно, есть величина положительная и  $E_k > E_a$  в соответствии с уравнением (7), то есть электрод, на котором совершается процесс восстановления, имеет более положительный потенциал, чем электрод, на котором идет процесс окисления. Данное условие строго выполняется для приведенных выше реакций. Следовательно, каждая электрохимическая реакция, потенциал которой отрицательнее, будет идти в направлении отдачи электрона (окисления), в то время как сопряженная с ней вторая электрохимическая реакция, потенциал которой положительнее, пойдет в направлении присоединения электрона (восстановления). Эти положения позволяют оценить принципиальную возможность

электрохимических превращений, однако важно располагать данными о скорости таких превращений с тем, чтобы можно было сознательно управлять ими.

### УПРАВЛЕНИЕ СКОРОСТЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для того чтобы электрохимическая реакция не была равновесной, а происходила с определенной скоростью преимущественно в каком-то одном направлении, необходимо, чтобы через электрод протекал электрический ток. Достигнуть этого можно двумя путями: соединением между собой электродов гальванического элемента металлическим проводником или подключением извне источника тока. Потенциал электрода при этом сместится от равновесного значения в сторону увеличения при ускоренном отводе электронов (анодная поляризация) и в сторону уменьшения при ускоренном подводе электронов (катодная поляризация). Это означает, что скорость электрохимического процесса можно оценить по величине протекающего через электрод электрического тока  $j$ , а последний, в свою очередь, непосредственно связан с величиной электродного потенциала.

Если  $j = 0$ , то потенциал равен равновесному значению. Чем больше потенциал смещен от равновесного значения, тем выше скорость соответствующей электрохимической реакции. Однако неправильно было бы думать, что повышать скорость какой-либо реакции можно беспрестанно, изменяя потенциал электрода. Значительное смещение потенциала приводит к смене одной электрохимической реакции на другую.

Таким образом, характерной особенностью электрохимических реакций является зависимость их скорости от потенциала. Задавая определенный потенциал, имеем возможность сравнительно просто управлять кинетикой электрохимической реакции, тем самым осуществлять химические превращения веществ не под действием других веществ, а под действием электрического тока. Электрохимический путь зачастую оказывается наиболее целесообразным как технологически, так и экологически.

### О ПОЛЬЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В 1975 году на XI Менделеевском съезде по химии академик А.Н. Фрумкин выступил с докладом "Слово о пользе электрохимии", блестяще раскрыв возможности этой науки. Остановимся на некоторых важнейших направлениях практического использования электрохимических реакций.

Электрохимическое производство химических продуктов составляет большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом месте стоит электролитическое получение хлора и гидроксида натрия, которое основано на

электролизе водного раствора поваренной соли. Обычно на стальном катоде выделяется водород и электролит подщелачивается, а на химически стойком аноде (уголь, графит, диоксид марганца) выделяется хлор. Электролиз воды для получения водорода и кислорода известен давно. Этот процесс приобретает особый интерес в связи с проблемой использования водорода в качестве источника энергии, не приводящего к загрязнению окружающей среды. Важное значение имеет электрохимическое производство гипохлоритов, хлоратов, хлорной кислоты и перхлоратов, пероксида водорода, надсерной кислоты и персульфатов, перманганата, диоксида марганца и других веществ.

Электрохимические методы открывают широкие возможности для синтеза различных органических соединений. Так, на катоде возможно восстановление двойных и тройных связей, описаны реакции электрохимической гидроциклизации, катодного восстановления нитросоединений, катодного отщепления галоидов от галоидорганических соединений. На аноде могут быть окислены разнообразные органические вещества, осуществлены реакции замещения и присоединения, например электрохимическое фторирование, описываемое суммарно так



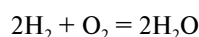
Однако в промышленности использованы пока лишь немногие процессы электросинтеза органических соединений. Одной из причин является недостаточное исследование механизма электродных реакций с участием органических веществ.

Электролиз водных растворов — неотъемлемая часть металлургии тяжелых цветных металлов: меди, висмута, олова, свинца, никеля, кадмия, цинка. Он применяется также для получения благородных и рассеянных металлов. Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла после того, как он переведен из руды в раствор. Такой процесс представляет собой электроэкстракцию. Электролиз применяется и для очистки металла — электролитического рафинирования. Этот процесс состоит в анодном растворении загрязненного металла и последующем его катодном осаждении.

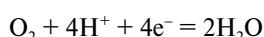
Широкое применение находит гальванотехника — нанесение покрытий в виде металлов и сплавов. Распространены электролитическое цинкование, кадмирование, меднение, хромирование и т.п. При этом важной задачей является создание покрытий с заданными свойствами, ее решение требует знания механизма процессов электрокристаллизации металлов, что стимулирует соответствующие многочисленные исследования.

Человечество издавна занимала мысль о создании устройств, позволяющих осуществить непосредственное превращение химической энергии в электрическую, то есть химических источников

тока. Значительное распространение имеют свинцовые и никелевые аккумуляторы. Привлекают внимание так называемые топливные элементы, в которых в качестве топлива применяют водород, углеводороды, уголь, а в качестве окислителя — кислород. Наибольшие успехи пока достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента, в котором происходит реакция

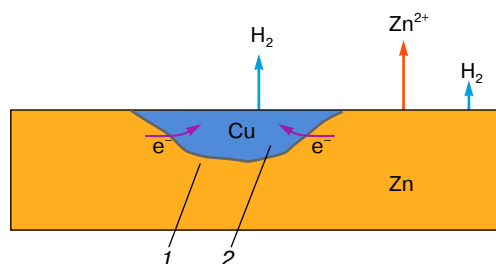


с подведением водорода к аноду, окислением его и восстановлением подводимого к катоду кислорода по электрохимическому пути



Электрохимические методы представляют огромный класс современных методов проведения качественного и количественного анализа. Измерение электродных потенциалов лежит в основе потенциометрии. На основе законов Фарадея разработаны методы весового электроанализа и кулонометрии.

Наконец, нельзя не остановиться еще на одной области прикладной электрохимии — защите металлов от коррозии. Коррозия представляет собой процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием окружающей среды. Однако, если вникнуть в существо явления глубже, оказывается, что в условиях контакта металлов с растворами электролитов коррозионный процесс развивается по электрохимическому механизму. Ярким примером является процесс растворения цинка, содержащего примесь меди, в кислоте. Электродный потенциал меди более положителен, чем цинка. Поэтому основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент, внутри которого возникает локальный электрический ток: электроны переносятся от цинка к меди. Потенциал цинка смещается в положительном направлении, ускоряя его растворение. Одновременно потенциал меди смещается в отрицательном направлении, на нем облегчается разряд ионов водорода с выделением газообразного водорода. Наглядно механизм работы такого локального элемента можно представить с помощью рис. 3. Знание механизма электрохимических реакций, составляющих коррозионный процесс, позволяет сознательно выбрать метод защиты от него. С этой целью используют методы, снижающие скорость коррозии за счет изменения потенциа-



**Рис. 3.** Локальные токи при растворении цинка с включением меди в водном растворе кислоты: 1 – анодная зона, 2 – катодная зона

ла металла (катодная или анодная защита), введения ингибиторов (замедлителей) растворения, создания коррозионно стойких сплавов и покрытий на металлах. Весьма эффективна, в частности, катодная защита. Создавая электрохимический элемент, в котором защищаемый металл играет роль катода, становится возможным снизить скорость его электрохимического растворения.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1995. Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / Под ред. К.С. Краснова. 319 с.
2. Чирков Ю.Г. Как Афродита из пены морской... М.: Сов. Россия, 1988. 204 с.
3. Воронков Г.Я. Электричество в мире химии. М.: Знание, 1987. 144 с.
4. Лазаров Д. Электрон и химические процессы: Пер. с болг. М.: Химия, 1987. 128 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высш. шк., 1978. 239 с.

\* \* \*

Тамара Александровна Кравченко, доктор химических наук, профессор Воронежского государственного университета. Область научных интересов: термодинамика, кинетика и электрохимия окислительно-восстановительных реакций с участием сорбентов и металлов. Автор более 200 научных работ, монографии и учебного пособия.