УДК 546.1:661.41

Г.Е.ИТКИН, А.П.ГОРШЕНИН, Д.Э.ЧИРКСТ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

ПРИЛОЖЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ЭЛЕКТРОЛИЗУ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

Показано, что если в процессе электролиза переносчиками тока являются ионы, не участвующие в электродной реакции, то закон Фарадея не выполняется. В этом случае процесс электролиза подчиняется второму закону термодинамики в следующей формулировке: «Работа электрического тока в электрохимической системе затрачивается на химическое превращение, а также на выделение тепла и понижение энтропии системы за счет физических процессов».

In this paper is shown, that if in electrolytic process the charge carriers are not take part in electrode reaction, Faraday's low is not perform. In this case electrolytic process is keep in with the second law of thermodynamics in following formulation «Work of flow of electricity in electrochemical system is spending on chemical reaction, heat production and entropy drop at the expense of physical processes».

Для обеззараживания воды в процессах водоподготовки преимущественно используют хлор. Недостатки хлора: 1) возможность аварийных ситуаций с выбросом значительных количеств ядовитого газа; 2) образование при хлорировании воды хлорорганических производных, вредных для здоровья человека. Перспективна замена хлора на безопасный реагент – гипохлорит натрия. Последний получают электролизом раствора хлорида натрия. Проблемой является низкая степень превращения хлорида в гипохлорит, происходит как бы «насыщение» раствора гипохлоритом. Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу причин насыщения раствора в процессе электролиза.

Гипохлорит в водном растворе в стандартных условиях метастабилен и существует лишь благодаря малой скорости разложения. Более устойчивым соединением является хлорит. Термодинамическую неустойчивость гипохлорита характеризует отрицательное значение энергии Гиббса ($\Delta G^0_{298} = -40{,}47$ кДж/моль.) для реакции

$$2ClO^- \Leftrightarrow ClO_2^- + Cl^- . \qquad (1)$$

Рассмотрение термодинамики протекающей при электролизе раствора хлорида натрия суммарной реакции

$$Cl^- + H_2O \leftrightarrows ClO^- + H_2 \qquad (2)$$

показывает, что она эндотермическая $\Delta H^0_{298} = 345{,}88$ кДж/моль и протекает с возрастанием энергии Гиббса $\Delta G^0_{298} = 331{,}67$ кДж/моль. Согласно формуле $\Delta G = -zFE$, для проведения процесса в равновесных условиях необходимо приложить внешнее напряжение не менее 1,72 В, а с учетом перенапряжения более 3 В. Однако метастабильность гипохлорита нельзя рассматривать как основную причину его низкого выхода в процессе электролиза, так как стабильные хлорит и хлорат образуются при этом в незначительных количествах.

В ходе электролиза раствора хлорида натрия проводили контроль температуры, напряжения и силы тока, концентрации анионов гипохлорита (см. таблицу).

Общую работу электрического тока вычисляли по формуле $W = IUt$, где I – сила тока, А; U – напряжение, В; t – время проведения электролиза, равное в каждом цикле 720 с. Количество выделившегося тепла

Результаты опытов по электролизу раствора NaCl

Номер опыта	I, А	U, В	[ClO^-], моль/л	$T_{нач}$, °С	$T_{конеч}$, °С	ν, моль ClO^-	W, кДж	Q, кДж	$W_{хим}$, кДж	КПД, %
1	6	12,5	0,245	20	36	0,098	54,0	25,98	59,1	–
2	6	13	0,212	27	42	0,036	56,16	24,35	22,58	40,2
3	6	13,5	0,21	30	49	0,0416	58,32	30,85	27,09	46,45
4	5,5	15,5	0,185	33	56	0,0356	61,38	37,34	26,62	43,37
5	3	16,5	0,14	36	н/о	0,0192	35,64	–	15,28	42,87

рассчитывали по уравнению $Q = C_p m\Delta T$, где C_p – теплоемкость раствора, равная 4,06 Дж/(г·К); m – масса раствора, равная 400 г; ΔT – изменение температуры в опыте. Также по закону Фарадея была рассчитана электрохимическая работа, затраченная на повышение энергии Гиббса системы в результате химической реакции $W_{хим} = z\nu FU/n$, где z – число электронов в полуреакции, равное 2; ν – число молей гипохлорита, полученное в данном цикле электролиза; F – число Фарадея; n – число анодов в электродной кассете, равное 4.

Работа электрохимических сил $W_{хим}$ имеет смысл приращения энергии Гиббса в результате протекания реакции (2). Как следует из полученных данных, работа электрохимических сил составляет в среднем лишь 43 ± 3 % от общей работы электрического тока, т.е. известный закон Фарадея в данном случае неприменим к электрохимическому превращению. Количество эквивалентов образовавшегося гипохлорита не пропорционально количеству электричества, прошедшему через раствор. Рассмотрим причину нарушения фундаментальных законов электролиза.

Участвующие в анодном процессе анионы Cl^- и ClO^- не переносят электрический ток. Переносчиками заряда являются ионы гидроксила, которые образуются в катодной реакции и расходуются в анодной. Ионы гидроксила вследствие особого, «эстафетного» механизма электропроводности имеют предельную электропроводность, в 2,6 раза превышающую таковую у хлорид-ионов. Таким образом, проводят ток ионы, не принимающие непосредственно участия в реакции (2), протекающей в электролизере. Если в анодном процессе по реакции

$$ClO^- + H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrows Cl^- + 2OH \qquad (3)$$

числа электрохимических эквивалентов гипохлорита и гидроксильных ионов равны между собой, то закон Фарадея применим. Однако гидроксильные ионы могут участвовать в побочных процессах, например в окислении хлорида и гипохлорита до ионов ClO_2^- и ClO_3^-, а также в окислении воды. Все эти побочные процессы имеют стандартные потенциалы и энергии Гиббса в 2-3 раза ниже по сравнению с реакцией (2), т.е. протекают в более мягких условиях. В результате протекания конкурентных процессов гипохлорит образуется в количестве, не эквивалентном количеству электричества, перенесенного ионами гидроксила.

Таким образом, при электролизе раствора хлорида натрия закон Фарадея применим только к ионам гидроксила, но нарушается по отношению к продукту электрохимической реакции – гипохлориту. В этом случае необходимо использовать более общий закон – второе начало термодинамики. Данные таблицы показывают, что в первом приближении наблюдается энергетический баланс: $W = Q + W_{хим}$. Однако точнее следует учитывать и энтропийный фактор, поскольку физическая работа, совершенная над системой внешним источником, равна не теплоте, а изменению энергии Гиббса системы со знаком «минус» (работа системы равна ΔG, а работа внешних сил против системы имеет обратный знак): $W_{физ} = T\Delta S_{физ} - \Delta H_{физ}$, где $\Delta H_{физ} = -Q$ есть изменение энтальпии системы при выделении тепла за счет физических процессов, не связанных с химической реакцией. В результате получаем выражение второго начала термодинамики для электрохимических процессов: $W = W_{физ} + W_{хим} =$

$= T\Delta S_{\text{физ}} - \Delta H_{\text{физ}} + \Delta G_{\text{хим}}$. Данному уравнению можно дать следующую формулировку: «Работа электрического тока в электрохимической системе равна сумме выделившегося в результате физических процессов тепла, произведения температуры на изменение энтропии в физических процессах структурного упорядочения в системе и работы, затраченной на химическое превращение». Выделение тепла, не связанное с химическим превращением, должно приводить к понижению энтропии системы за счет структурного упорядочения. В расчетах произведение $T\Delta S_{\text{физ}}$ должно иметь знак «минус», а величины $-\Delta H_{\text{физ}} = Q$ и $\Delta G_{\text{хим}}$ имеют знак «плюс». Таким образом, возможна и другая формулировка второго начала термодинамики для электрохимических систем: «Работа электрического тока в электрохимической системе затрачивается на химическое превращение, а также на выделение тепла и понижение энтропии системы за счет физических процессов».

Таким образом, основной причиной низкой степени превращения хлорида в гипохлорит является структурное упорядочение в двойном электрическом слое анодов, приводящее к росту анодного перенапряжения. Физическую причину понижения энтропии раствора в ходе электролиза можно трактовать как результат накопления в слое Нернста у поверхности анода анионов гипохлорита, не участвующих в прохождении электрического тока, и образование ими структуры двойного электрического слоя, блокирующего анод от анионов хлорида, имеющих малую подвижность в электрическом поле.