

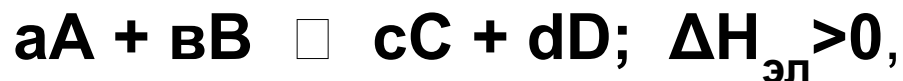
# *Электролиз веществ*

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Электролизом* называется окислительно-восстановительное разложение вещества под действием проходящего через него постоянного электрического тока.

Процессы, протекающие при электролизе, по своему направлению **противоположны** процессам, которые имеют место при работе соответствующих гальванических элементов (ГЭ):



где А и В – исходные вещества;

С и Д – конечные вещества;

$\Delta H_{\text{эл}}$  – электрическая энергия;

а, в, с и d – стехиометрические коэффициенты, соответствующие количеству веществ А, В, С и D.

Электролиза возможен при соблюдении **двух условий**:

1. Необходима *электропроводность* вещества, т.е. наличие проводников второго рода (ионов). Подвижность ионов, необходимая для прохождения электрического тока, достигается, главным образом, в жидком состоянии (расплаве или растворе). В этой связи различают *электролиз расплавов* и *электролиз растворов*.

2. Необходима соответствующая поляризация электродов, т.е. определённая разность потенциалов ( $\Delta E$ ).

*Минимальная разность потенциалов, при к-рой начинается электролиз вещества, называется его потенциалом или напряжением разложения.*

Напряжение разложения превышает разность стандартных термодинамических потенциалов обоих электродов на величину электродной поляризации и омического падения напряжения в электролизере. На практике для достижения необходимой скорости электролиза к электродам прикладывают соответствующее напряжение (более высокое, чем напряжение разложения).

Устройства, в к-рых проводится электролиз, называются *электролизёрами*.

## ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

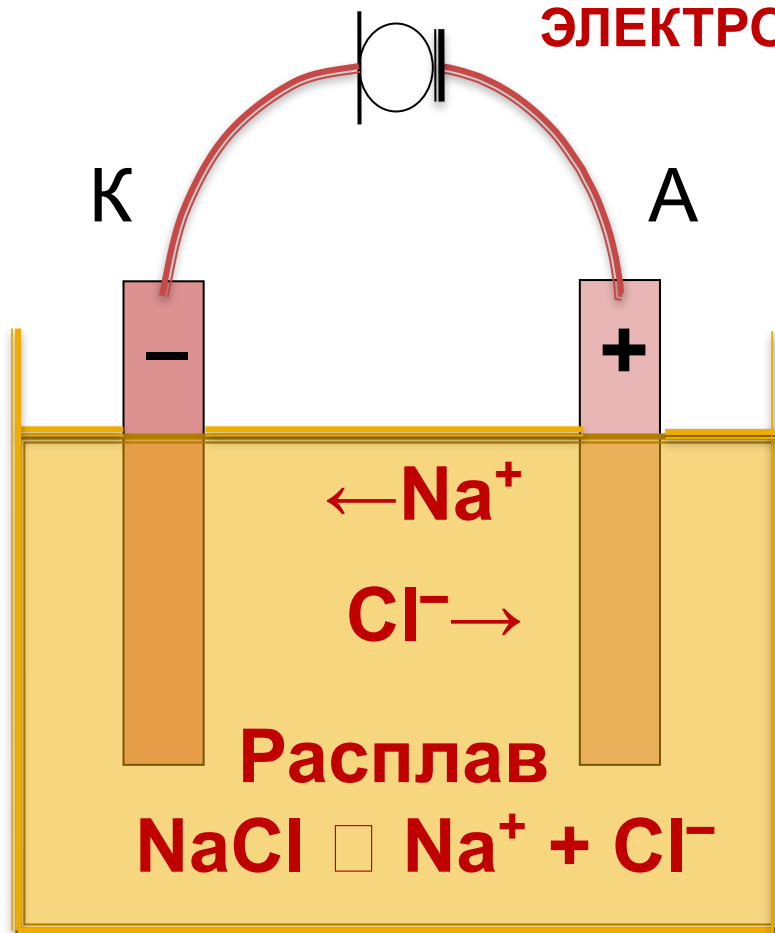
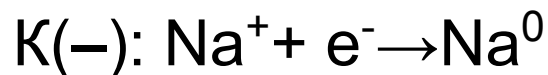


Рис.1. Схема электролиза расплава NaCl.

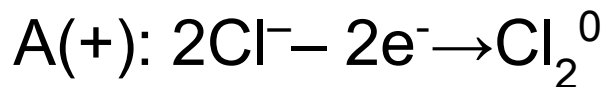
Если напряжение на электродах соответствует напряжению разложения, то на катоде будет происходить восстановление, на аноде — окисление.

на катоде:



$$\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 = -2,71\text{В}$$

на аноде:



$$\varphi_{\text{Cl}^0/\text{Cl}^-}^0 = +1,34\text{В}$$

$$\Delta E > 1,34 - (-2,71) = +4,05\text{В}$$

# ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

При электролизе растворов наряду с разложением растворённого вещества возможен и электролиз растворителя. Последовательность электрохимических процессов, протекающих на катоде и аноде, зависит от относительной величины потенциалов разложения растворенных веществ и растворителя.

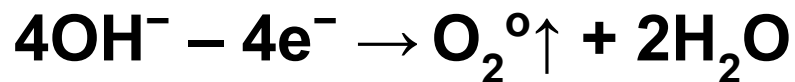
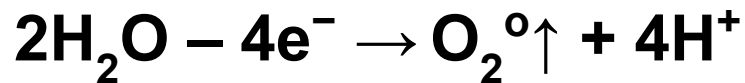
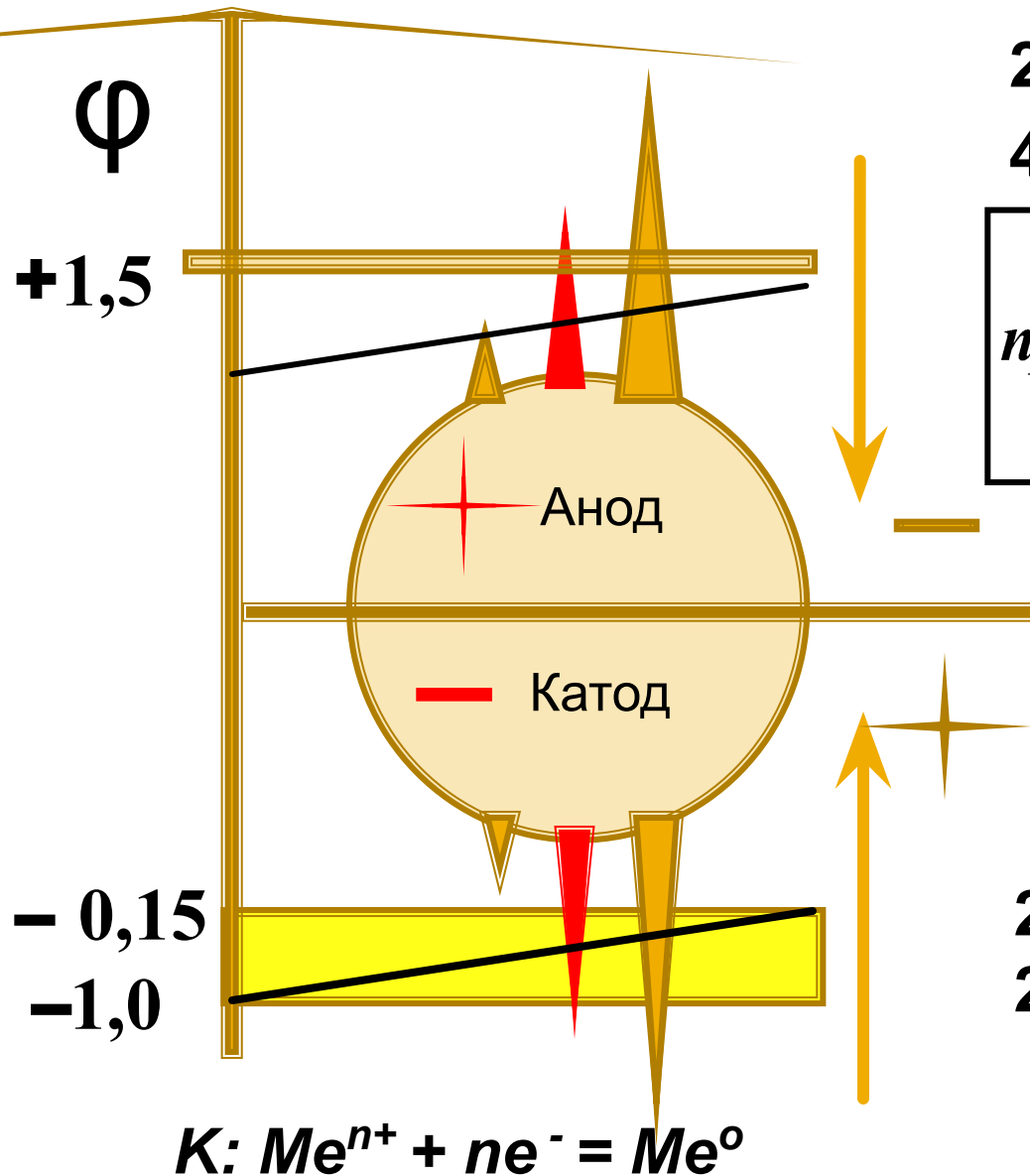
На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее *сильные окислители*, т.е. вещества или ионы с наиболее **положительными** потенциалами.

На аноде сначала окисляются наиболее *сильные восстановители*, т.е. вещества или ионы с наиболее **отрицательными** потенциалами.

solidsnakedesigns  
COLLECTIONSIXTEEN: WALLPAPER  
earth



# «Земля в иллюминаторе»



$$\varphi_{H_2O} = 1,23 - 0,059 pH$$

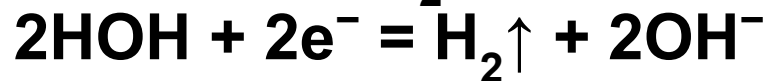
при  $pH = 7 \quad \varphi_{H_2O} = +0,8 V$

$$\varphi_{H_2O} \approx +1,5 V$$

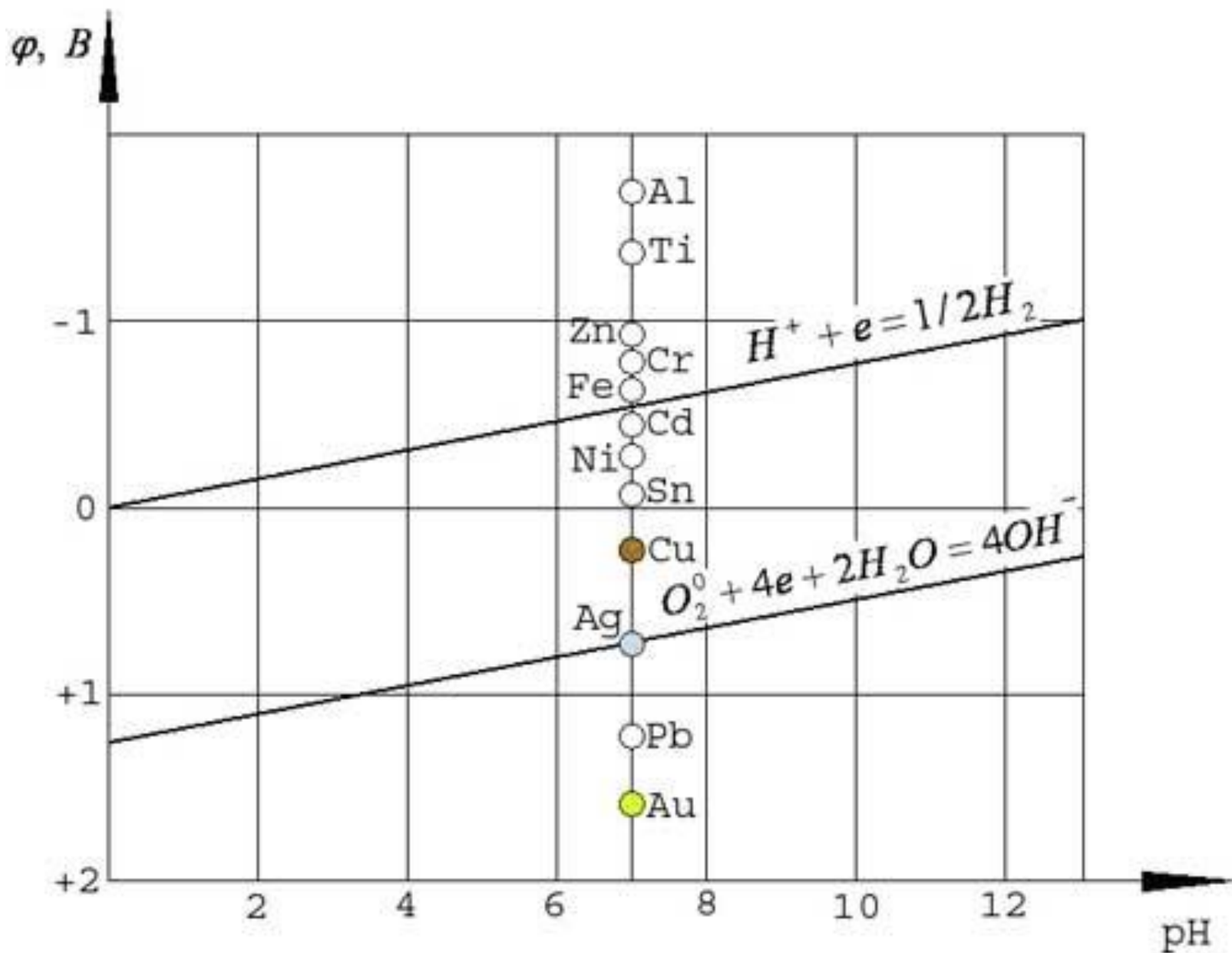
$$0 < pH < 14$$

$$0 < \varphi < -0,826$$

$$(-0,15 V < \varphi < -1 V)$$

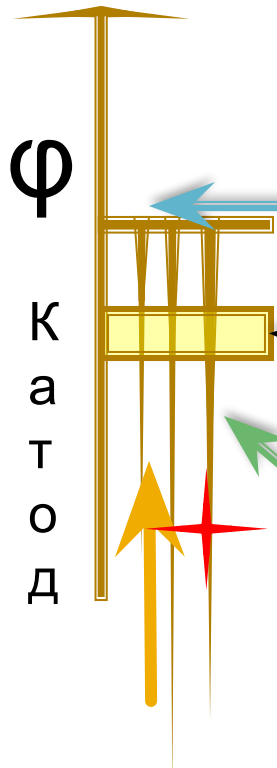


$$\varphi_{H_2O} = -0,059 pH$$





# Последовательность процессов восстановления на катоде



1. Катионы металлов с потенциалом более положительным, чем потенциал водорода, по схеме:



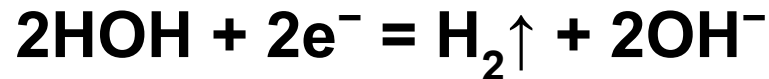
2. Катионы с потенциалом, близким к потенциалу разложения воды. Как правило, протекают два процесса одновременно, но разными скоростями:

**восстановление металла и водорода.**

3. Катионы с потенциалом меньше **-1В** (более отрицательным, чем у воды) не восстанавливаются.

Происходит восстановление водорода из воды :

$$\varphi_{H_2O} = -0,059 \text{ pH}$$



Такие активные металлы получают только из **расплава**.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ**

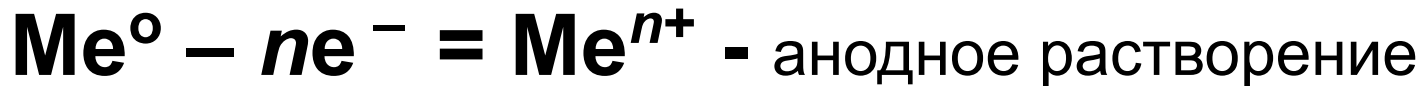
Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, **H<sub>2</sub>**, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности



# Последовательность процессов окисления на аноде

**1.** *электролиз с растворимым (активным) анодом.* Если анод выполнен из активного материала: металла с потенциалом более отрицательным, чем потенциалы окисления других веществ, присутствующих в данной системе, в том числе ионов  $\text{OH}^-$ :



**2.** *электролиз нерастворимым (инертным) анодом.* Если анод выполнен из неактивного материала (например, Pt, Au, графита и других веществ с большим положительным потенциалом). В этом случае сначала окисляются бескислородные анионы  $\text{A}^{n-}$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.) по схеме:



**3.** Выделение кислорода при окислении ионов  $\text{OH}^-$  и воды протекает при отсутствии бескислородных анионов по схеме.

В щелочной среде (при  $\text{pH} > 7$ ):



В нейтральной среде (при  $\text{pH} = 7$ ):



при высоких плотностях тока процесс идёт с перенапряжением **+1,5 В.**

**4.** Кислородсодержащие анионы  $\text{AO}_m^{n-}$

типа ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.), а также ионы  $\text{F}^-$ , имеют более положительный потенциал, чем потенциал окисления воды и на аноде не окисляются. В их присутствии на аноде протекает реакция выделения кислорода.

## Законы электролиза (з-ны Фарадея)

Количественные закономерности, к-рым подчиняются процессы эл-за, установлены в 1833-1834г.г. М. Фарадеем:

- **Кол-во в-ва, участвующего в процессе эл-за, прямо пропорционально кол-ву затраченного электричества.**
- **Массы различных в-в, участвующих в процессе эл-за, прямо пропорциональны их хим. эквивалентам.**

Из з-нов следует, что для эл-за эквивалента (экв. массы) любого в-ва требуется затратить одинаковое кол-во эл-ва. Это – **число Фарадея**:

$$1F = (96487)96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А-час.}$$

Т.о., можно теоретически рассчитать массу в-ва ( $m_{\text{теор.}}$ ) в зав-сти от затраченного кол-ва эл-ва:

$$m_{\text{теор}} = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot Jt$$

Величина, на которую напряжение разложения  $E_{\text{разл}}$  отличается от  $E_0$ , наз-ся **перенапряжением (п)** и может быть записана в виде

$$E_{\text{разл.}} = E_0 + \text{п.}$$

На практике масса покрытия ( $m_{\text{практ}}$ ) оказывается ниже теоретически рассчитанной. Объясняется это протеканием разл. побочных процессов, например, восстановление водорода, химическое растворение электродов и др. Для учёта влияния параллельных р-ций используют понятие **выхода по току  $B_T$** , к-рое характеризует ту часть кол-ва эл-ва, что затрачена на основную электродную реакцию, и может быть выражено через соотношение

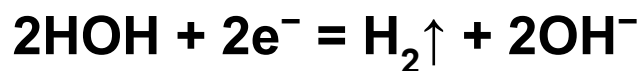
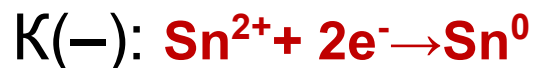
$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Величина выхода по току показывает, насколько правильно и рационально организован процесс электролиза.

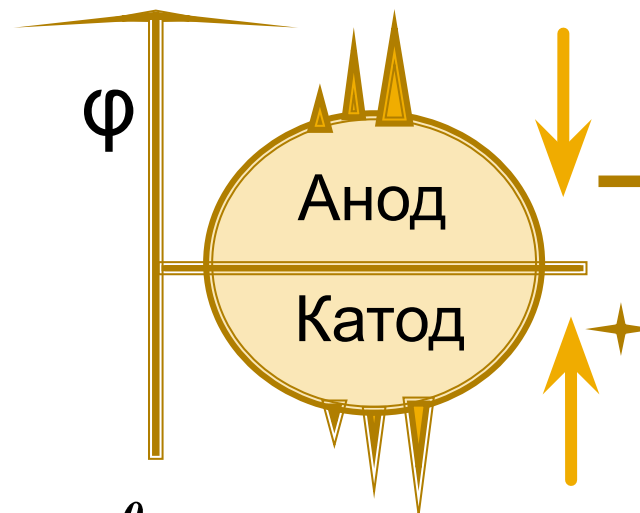
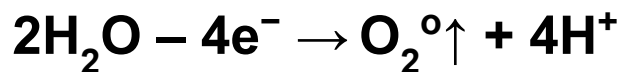
Задача 1. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при эл-зе водного р-ра хлорида олова (+2).

Решение:

на катоде:



на аноде:



$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,136\text{В}$$

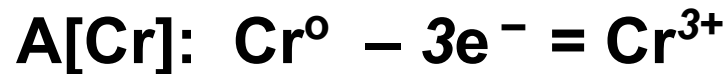
$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2^0}^0 = +1,36\text{В}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,5\text{В}$$

Задача 2. Деталь хромируется в водном р-ре сульфата хрома (+3).  
Определить силу тока, если в течение 1 часа на поверхности детали  
выделится 1,3г хрома, а выход по току составляет 40%.

Решение:

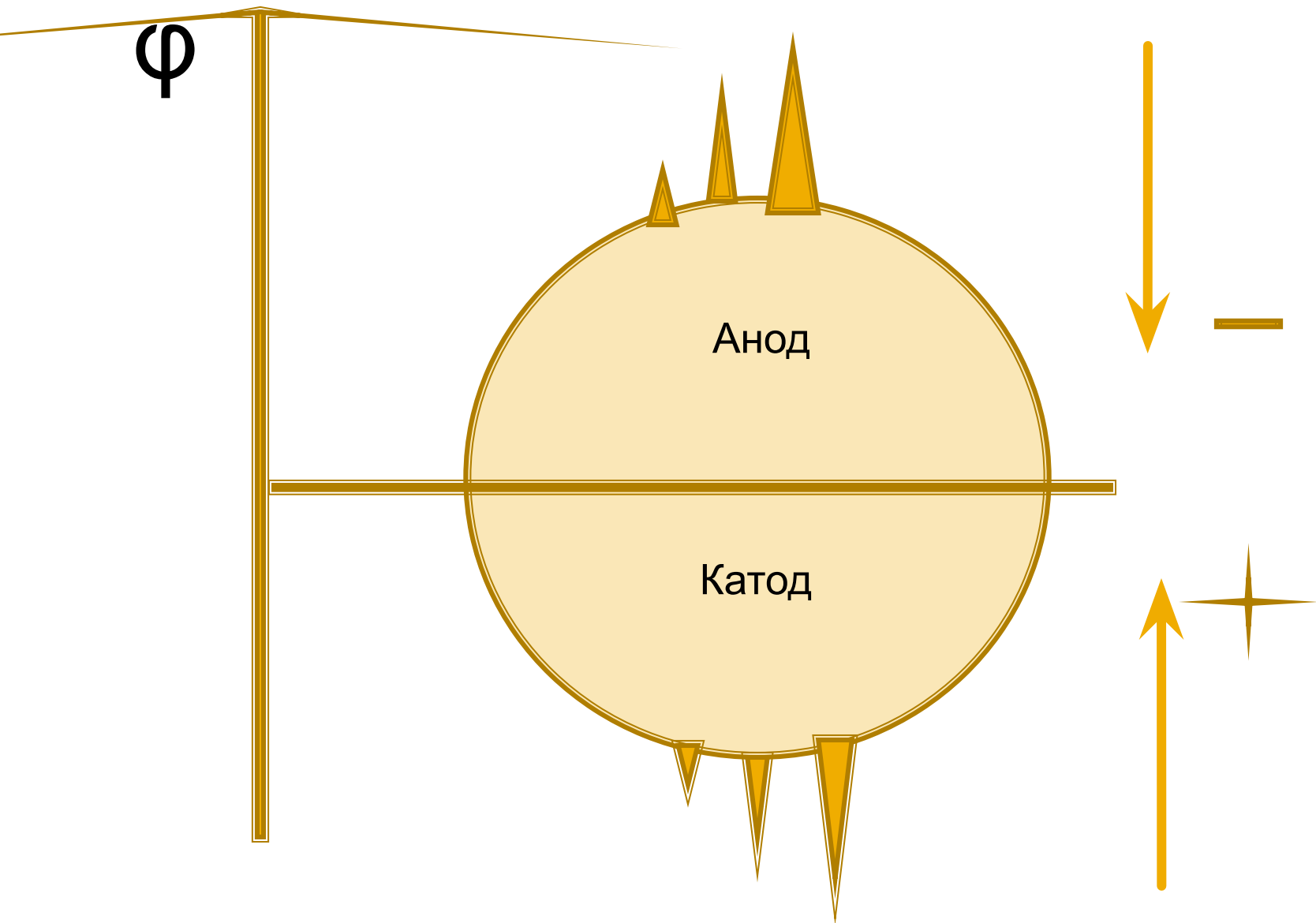


$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{A}{n}$$

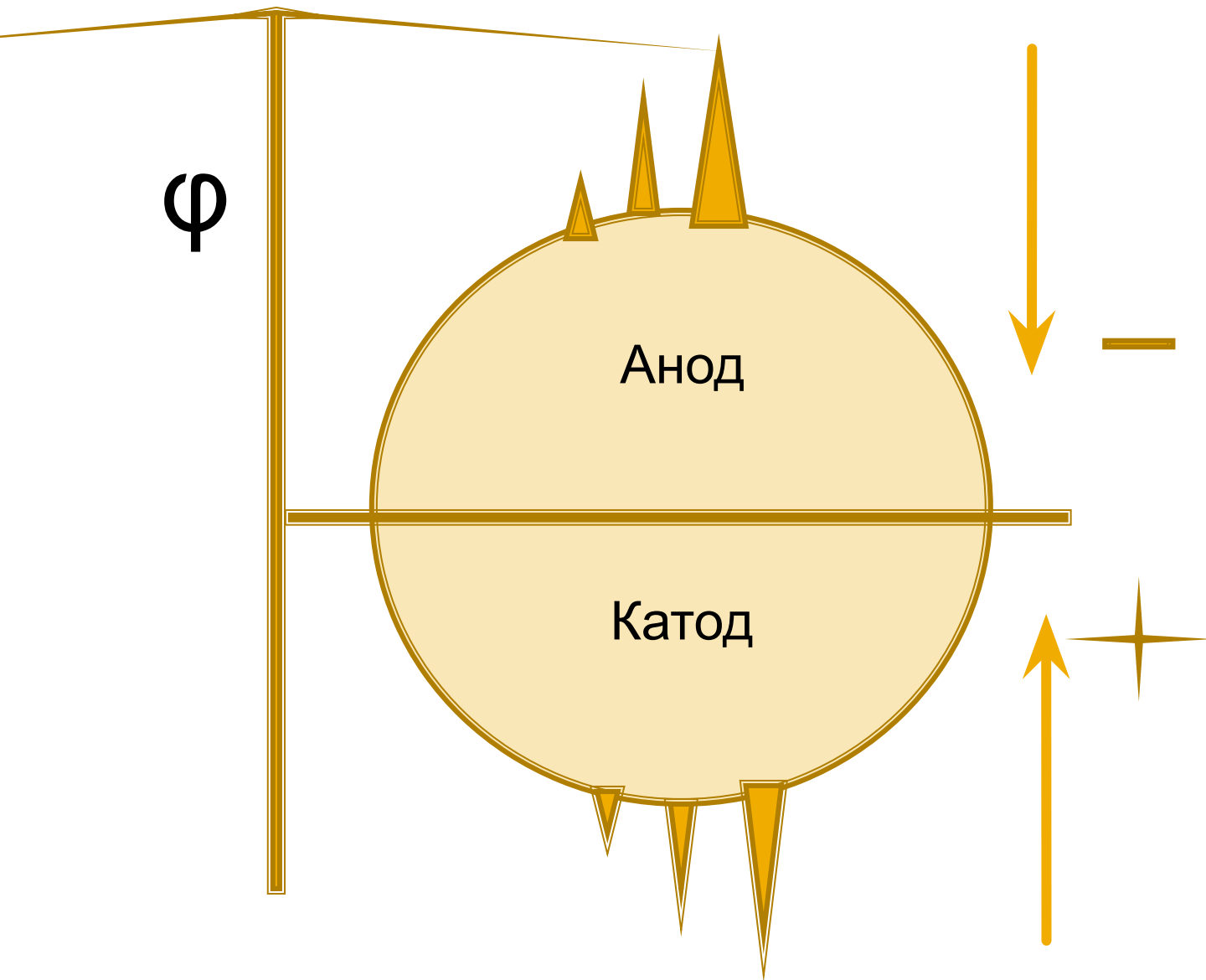
$$m_{\text{теор}} = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot It$$

$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

$$I = \frac{m_{\text{теор}} \cdot F \cdot n}{A \cdot t} = \frac{1,3 \cdot 26,8 \cdot 3}{0,4 \cdot 52 \cdot 1} = 5,025 \text{ A}$$







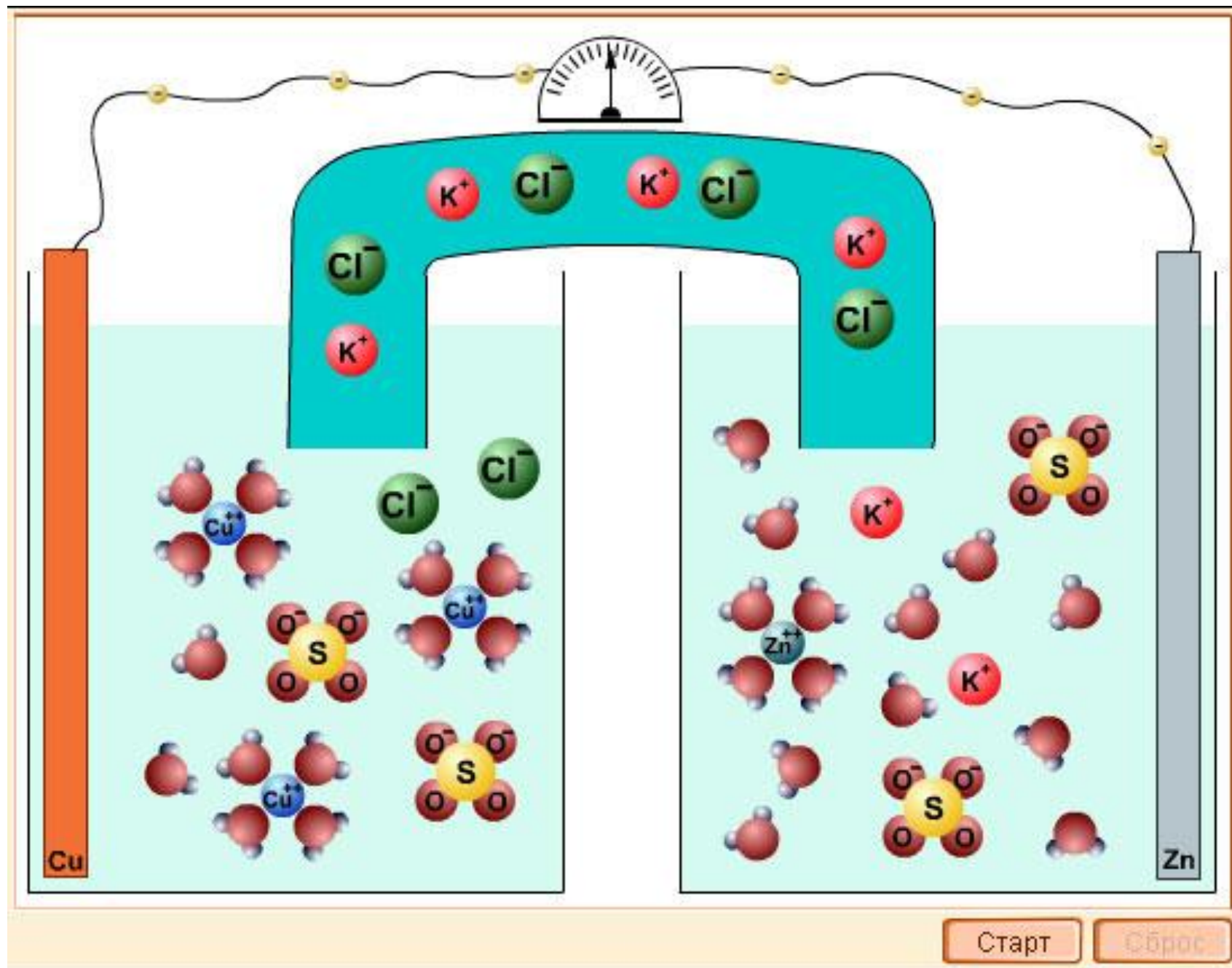


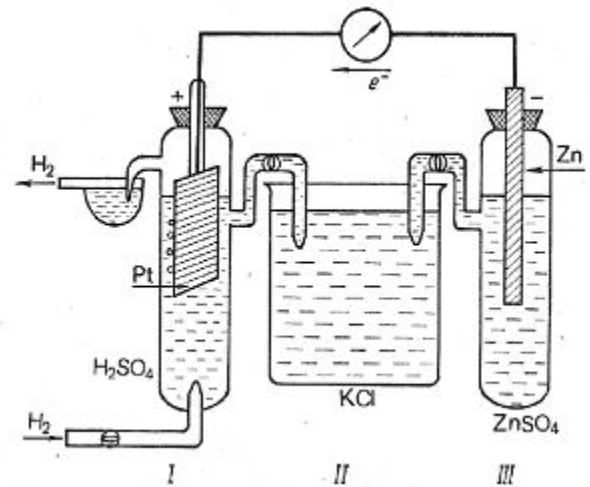
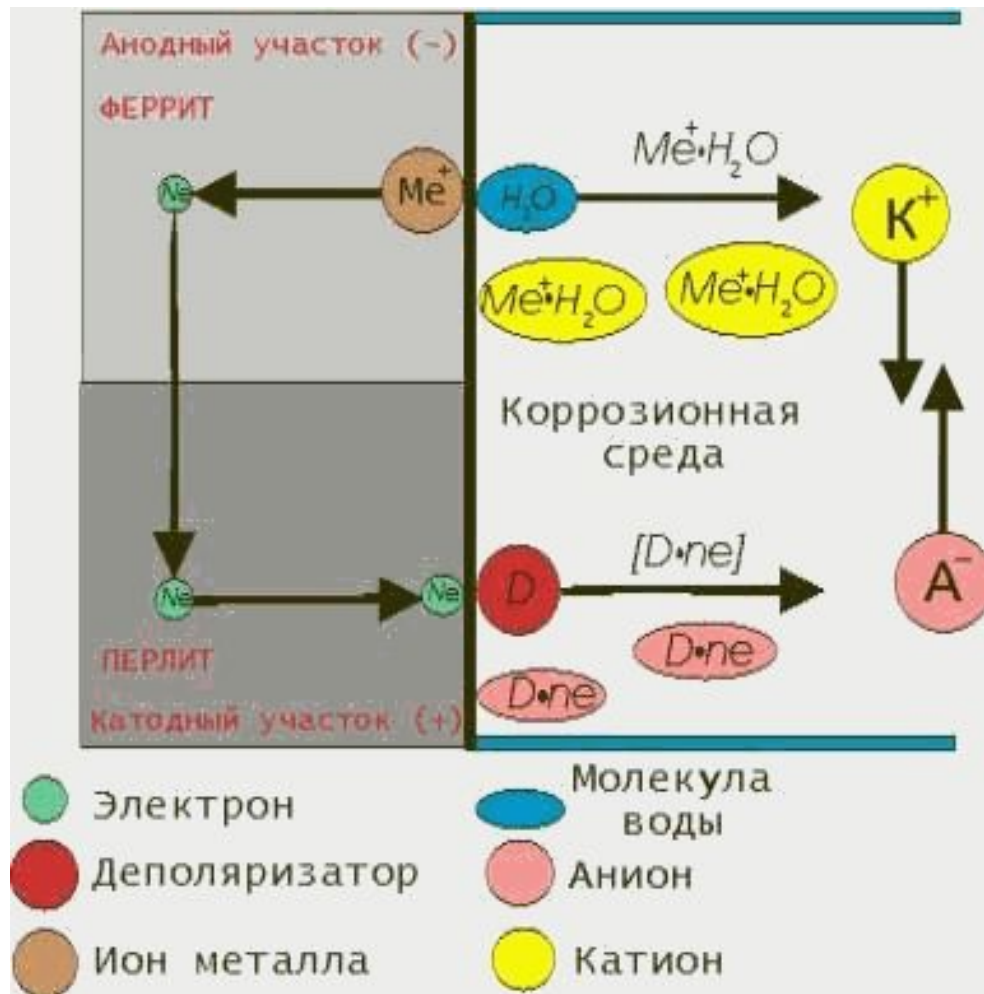




Электрод	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В	Электрод	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e = Li	-3,04	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni	-0,24
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> + e = Rb	-2,92	Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn	-0,136
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e = K	-2,92	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb	-0,126
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba	-2,90	Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e = Fe	-0,036
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca	-2,87	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	H <sup>+</sup> + e = 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e = Na	-2,713	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu	+0,337
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg	-2,38	Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> + e = Cu	+0,52
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e = Al	-1,66	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e = 2Hg	+0,798
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	-1,18	Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e = Ag	+0,799
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0,763	Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg	+0,854
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr	-0,74	Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub> , Pt	Br <sub>2</sub> + 2e = 2Br <sup>-</sup>	+1,066
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe	-0,44	Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt	Cl <sub>2</sub> + 2e = 2Cl <sup>-</sup>	+1,359
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd	-0,402	Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e = Au	+1,50
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e = Co	-0,27			







СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЯДА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ  
В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25 °С

Электрод	Электродная р-ция	$E^0$ , В
$\text{Li}^+$ ; Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+$ ; K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ba}^{2+}$ ; Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	- 2,92
$\text{Na}^+$ ; Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+}$ ; Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,356
$\text{Al}^{3+}$ ; Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,67
$\text{Ti}^{2+}$ ; Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,63
$\text{Mn}^{2+}$ ; Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,18
$\text{OH}^-$ ; $\text{H}_2$ ; Pt	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (газ)	- 0,828
$\text{Zn}^{2+}$ ; Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{I}^-$ ; $\text{TlI}$ ; Tl	$\text{TlI} + e = \text{Tl} + \text{I}^-$	- 0,74
$\text{Br}^-$ ; $\text{TlBr}$ ; Tl	$\text{TlBr} + e = \text{Tl} + \text{Br}^-$	- 0,658
$\text{Cl}^-$ ; $\text{TlCl}$ ; Tl	$\text{TlCl} + e = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	- 0,557
$\text{Fe}^{2+}$ ; Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cr}^{3+}$ ; $\text{Cr}^{2+}$ ; Pt	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	- 0,424
$\text{Cd}^{2+}$ ; Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,402
$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{PbSO}_4$ ; Pb	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,351
$\text{Ti}^+$ ; Tl	$\text{Ti}^+ + e = \text{Tl}$	- 0,336
$\text{Ni}^{2+}$ ; Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,257
$\text{H}^+$ ; $\text{CO}_2$ ; $\text{HCOOH}$ ; Pt	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	- 0,16
$\text{I}^-$ ; $\text{AgI}$ ; Ag	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,152
$\text{Pb}^{2+}$ ; Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,125
$\text{H}^+$ ; $\text{H}_2$ ; Pt	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ (газ)	0,000
$\text{UO}_2^{2+}$ ; $\text{UO}_2^+$ ; Pt	$\text{UO}_2^{2+} + e = \text{UO}_2^+$	0,05
$\text{H}^+$ ; $\text{HCOOH}$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; Pt	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,056
$\text{Br}^-$ ; $\text{AgBr}$ ; Ag	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Cu}^+$ ; Pt	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,159
$\text{Cl}^-$ ; $\text{AgCl}$ ; Ag	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{H}^+$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; $\text{CH}_3\text{OH}$ ; Pt	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$	0,232
$\text{H}^+$ ; $\text{UO}_2^{2+}$ ; $\text{U}^{4+}$ ; Pt	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,27
$\text{Cu}^{2+}$ ; Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,340
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ; Pt	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,361
$\text{Cu}^+$ ; Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,520
$\text{I}_2$ ; $\text{I}^-$ ; Pt	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,535
$\text{I}_3^-$ ; $\text{I}^-$ ; Pt	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,536
$\text{H}^+$ ; $\text{CH}_3\text{OH}$ ; $\text{CH}_4$ ; Pt	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,59
$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; Hg	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
$\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Fe}^{2+}$ ; Pt	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}^{2+}$ ; Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,796
$\text{Ag}^+$ ; Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799
$\text{Hg}_2^{2+}$ ; $\text{Hg}_2^{+}$ ; Pt	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,911
$\text{Br}^-$ ; $\text{Br}_2$ ; Pt	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{H}^+$ ; $\text{O}_2$ ; Pt	$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{H}^+$ ; $\text{MnO}_2$ ; $\text{Mn}^{2+}$ ; Pt	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ti}^{3+}$ ; $\text{Ti}^+$ ; Pt	$\text{Ti}^{3+} + 2e = \text{Ti}^+$	1,25
$\text{Cl}^-$ ; $\text{Cl}_2$ ; Pt	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{H}^+$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; $\text{Cr}^{3+}$ ; Pt	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{H}^+$ ; $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{PbO}_2$ ; Pt	$\text{PbO}_2(\text{a}) + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,468
$\text{H}^+$ ; $\text{MnO}_4^-$ ; $\text{Mn}^{2+}$ ; Pt	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Au}^{3+}$ ; Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,52
$\text{H}^+$ ; $\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{PbSO}_4$ ; $\text{PbO}_2$ ; Pt	$\text{PbO}_2(\text{a}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,698
$\text{H}^+$ ; $\text{MnO}_4^-$ ; $\text{MnO}_2$ ; Pt	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{Ce}^{4+}$ ; $\text{Ce}^{3+}$ ; Pt	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Au}^+$ ; Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,83
$\text{H}^+$ ; $\text{F}_2$ ; Pt	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HF}(\text{aq})$	3,053

## Законы электролиза. 3-ны Фарадея

Количественные закономерности, которым подчиняются процессы электролиза, установлены в 1833-1834г.г. М. Фарадеем:

- Количество вещества, участвующего в процессе электролиза, прямо пропорционально количеству затраченного электричества.
- Массы различных веществ, участвующих в процессе электролиза, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Из законов электролиза следует, что для электрохимического превращения эквивалента (эквивалентной массы) любого вещества требуется затратить одинаковое количество электричества. Эта величина  $F$  называется **числом Фарадея** и равна 96487Кл, или округленно 96500Кл. В технике её часто выражают в ампер-часах:  **$1F = 96500Кл = 26,8 \text{ А-час}$** , таким образом, можно теоретически рассчитать массу гальванического покрытия ( $m_{теор.}$ ) в зависимости от затраченного количества электричества.

На практике же масса осаждаемого покрытия ( $m_{практ.}$ ) оказывается несколько меньше теоретически рассчитанной. Объясняется это наличием параллельных (побочных) процессов, например, восстановление водорода, химическое растворение электродов и др. для учёта влияния параллельных реакций используется понятие **выхода по току  $B_r$** , которое характеризует ту часть количества электричества, которая затрачена на основную электродную реакцию, и может быть выражено через соотношение

$$B_r = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}} \cdot 100\%$$

Величина выхода по току показывает, насколько правильно и рационально организован процесс электролиза.