

Электролиз – ОВ процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролизная система состоит из:

- ✓ электролизер (электролитическая ванна),
- ✓ электроды (инертные или активные),
- ✓ электролит (раствор или расплав),
- ✓ источник постоянного тока.

Катод – электрод, подключенный к «**-**» полюсу внешнего источника тока, на нем идут процессы **восстановления**.

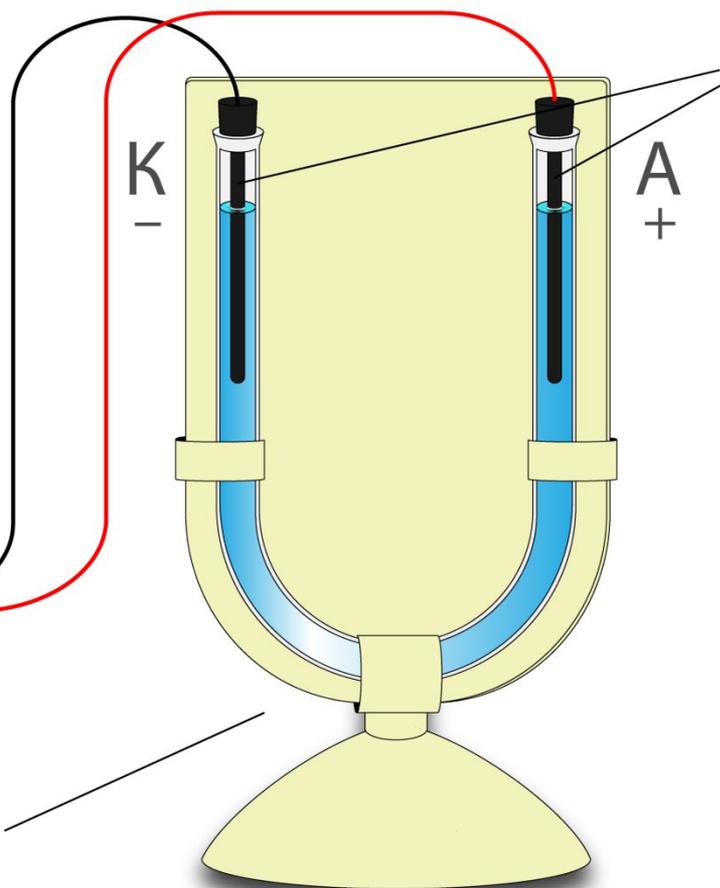
Анод – электрод, подключенный к «**+**» полюсу внешнего источника тока, на нем идут процессы **окисления**.

ЛР 3, опыт № 3

Источник
постоянного тока



Графитовые
электроды



Электролизер

При отсутствии внешнего электрического поля ионы находятся в беспорядочном движении.

При прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита движение ионов станет направленным: **положительные ионы (катионы) будут двигаться к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду.**

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от:

- ✓ **состава электролита;**
- ✓ **pH среды;**
- ✓ **концентрации ионов электролита;**
- ✓ **материала электродов;**
- ✓ **режима электролиза (температуры, напряжения, плотности тока).**

Электролиз растворов электролитов

В процессах на электродах могут участвовать частицы вещества, молекулы или ионы воды.

ПРАВИЛА ЭЛЕКТРОЛИЗА



Катодные процессы:

1. Катионы активных Me **от Li до Al** из водных растворов **не** восстанавливаются. Происходит выделение H_2 из молекул H_2O или ионов H^+ (в зависимости от pH).

2. Катионы Me средней активности **от Mn до H** восстанавливаются, но одновременно с молекулами H_2O или ионами H^+ .

Происходит осаждение металла и выделение H_2 .

Процесс выделения металла является преобладающим.

3. Катионы малоактивных Me, расположенные в ряду напряжений **после Н**, восстанавливаются.

Примечание:

Если в р-ре или расплаве электролита одновременно находятся катионы нескольких Me и их концентрации примерно одинаковы, то при электролизе первыми восстанавливаются катионы Me с большим значением φ .

Так, из смеси катионов **Ag⁺**, **Cu²⁺**, **Fe²⁺** сначала будут восстанавливаться **Ag⁺** ($\varphi^0 = 0,79$ В), затем **Cu²⁺** ($\varphi^0 = 0,34$ В) и последними **Fe²⁺** ($\varphi^0 = -0,44$ В).

Анодные процессы:

Характер анодных процессов определяется **материалом анода.**

При использовании **активного** анода (**любой Me**, кроме **Au** и **Pt**) окисляется материал анода вне зависимости от характера частиц, находящихся у электрода.

Инертные электроды (**C**, **Pt**, **Au**) в процессе электролиза химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

При использовании **инертного** анода на нем идут процессы окисления.

1. Простые анионы (Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-}) окисляются без участия кислорода.

2. Сложные **кислородсодержащие** анионы и анион F^- из водных растворов не окисляются. Происходит выделение O_2 из молекул H_2O или ионов OH^- .

Катодные процессы в водных растворах

Li... Al	Mn до H	после H
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ <p style="text-align: center;"><i>если pH ≥ 7</i></p> $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ <p style="text-align: center;"><i>если pH < 7</i></p>	<p>1) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – <i>основная реакция,</i> $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH ≥ 7) – <i>побочная реакция</i></p> <p>2) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – <i>основная реакция,</i> $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ (pH < 7) – <i>побочная реакция</i></p>	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$

Анодные процессы в водных растворах

Растворимый анод (Me)	Нерастворимый анод (C, Pt, Au)	
	<i>Кислотные остатки</i>	
	<i>бескислородных кислот</i>	<i>кислородсодержащих кислот, F⁻</i>
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, <i>если pH ≤ 7</i> $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, <i>если pH > 7</i>

!!!

Катодный процесс:

зависит только от активности катиона металла.

Анодный процесс:

зависит в первую очередь от материала анода;
если анод нерастворимый – зависит от кислотного остатка.

При записи **схемы электролиза** указывается материал электродов, заряды электродов. **Отрицательный** электрод (**катод**) принято изображать **слева**, **положительный** (**анод**) – **справа**. Вертикальная черта обозначает границу раздела фаз «электрод – раствор». Указывается состав раствора электролита, значение pH.

Если в исходных данных не указано значение pH водного раствора соли, раствор считается нейтральным (pH = 7).

Электрод	Электродные реакции	ϕ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
H⁺/½H₂	H⁺ + e⁻ = ½ H₂	0,000
Cu²⁺/Cu	Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,770
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498

Катодные процессы в водных растворах

Li...Al	Mn до H	после H
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, если $\text{pH} \geq 7$ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, если $\text{pH} < 7$	1) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – основная реакция, $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($\text{pH} \geq 7$) – побочная реакция 2) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – основная реакция, $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ ($\text{pH} < 7$) – побочная реакция	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$

Анодные процессы в водных растворах

Растворимый анод (любой Me)	Нерастворимый анод (C, Pt, Au)	
	Кислотные остатки	
	бескислородных кислот	кислородсодержащих кислот, F ⁻
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$ анод	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, если $\text{pH} \leq 7$ $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если $\text{pH} > 7$

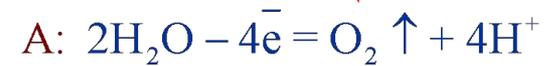
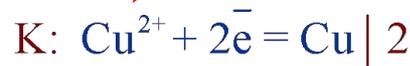
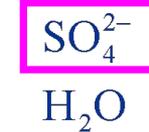
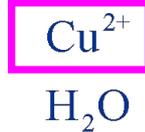
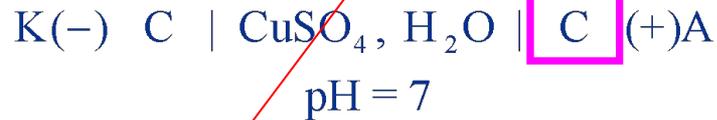
Электрод	Электродные реакции	$\varphi^0, \text{В}$
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
H⁺/½H₂	H⁺ + e⁻ = ½ H₂	0,000
Cu²⁺/Cu	Cu²⁺ + 2e⁻ = Cu	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,770
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498

Катодные процессы в водных растворах

Li... Al	Mn до H	после H
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, если pH ≥ 7 $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, если pH < 7	1) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – основная реакция, $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH ≥ 7) – побочная реакция 2) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – основная реакция, $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ (pH < 7) – побочная реакция	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$

Анодные процессы в водных растворах

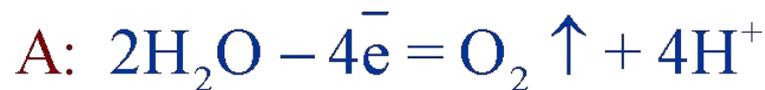
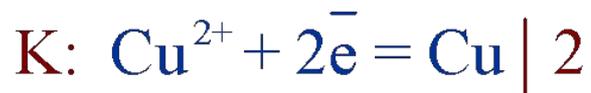
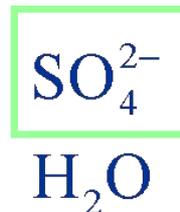
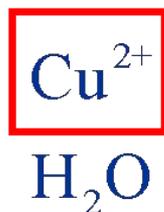
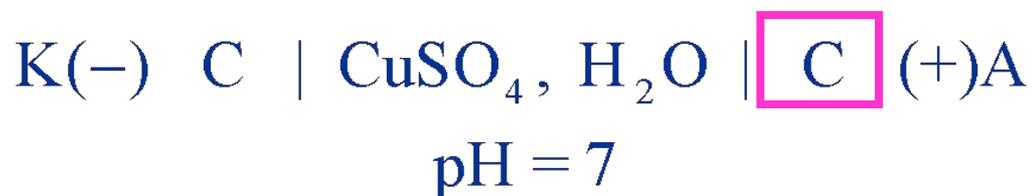
Растворимый анод (любой Me)	Нерастворимый анод (C, Pt, Au)	
	Кислотные остатки	
	бескислородных кислот	кислородсодержащих кислот, F ⁻
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$ анод	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, если pH ≤ 7 $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если pH > 7



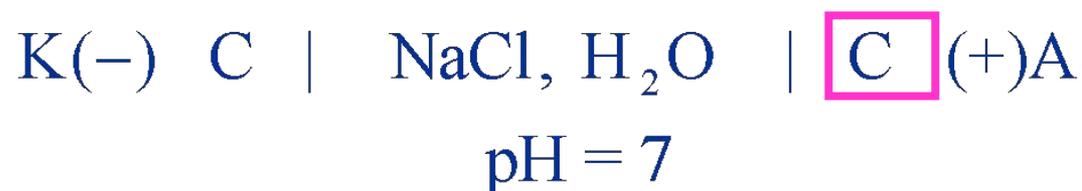
Электролиз раствора CuSO₄ на графитовых электродах



Электролиз раствора CuSO_4 на **инертных** (графитовых) электродах:

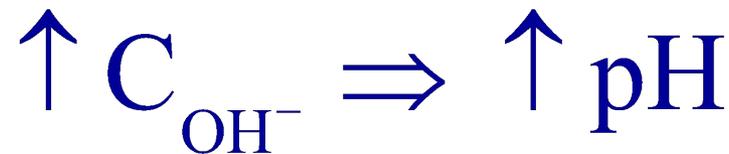
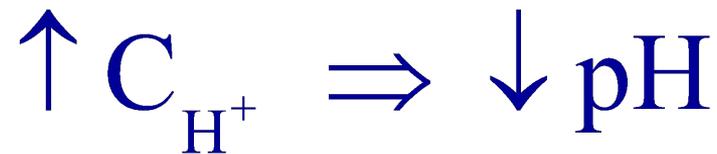


Электролиз раствора **NaCl** на **инертных** (графитовых) электродах:



Что изменится: $\text{K}(-) \text{ Zn} \mid \text{NaCl, H}_2\text{O} \mid \text{C} (+)\text{A} ?$

В результате реакций, идущих у электродов, возможно **изменение pH раствора** у этих электродов:



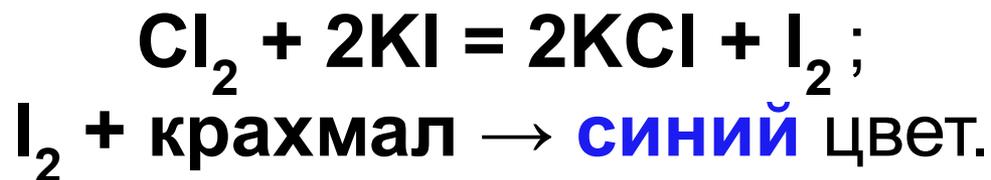
Этот факт используется как экспериментальное доказательство реакций, идущих на электродах.

ЛР 3, опыт № 3

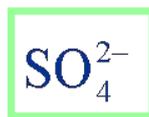
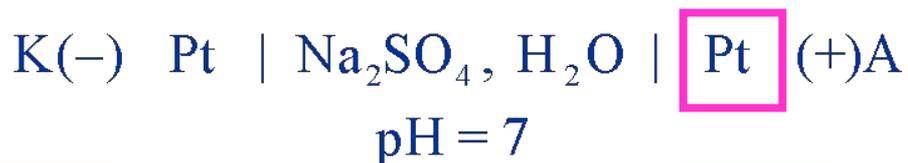
Электролиз NaCl

На **катоде** выделяется газ H_2 и образуется щелочь **NaOH**. Увеличение C_{OH^-} обусловило изменение окраски фенолфталеина в **малиновый** цвет.

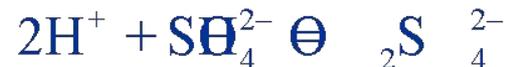
На **аноде** выделяется газ Cl_2 . Качественная реакция на молекулярный хлор:



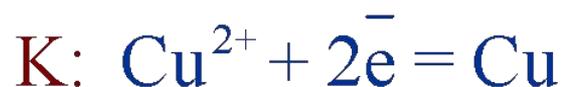
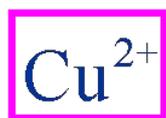
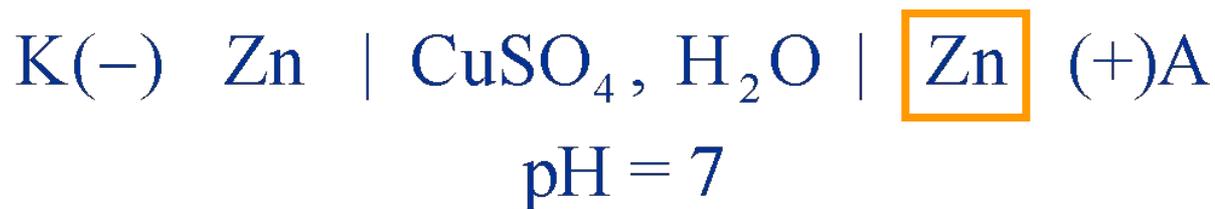
Электролиз раствора Na_2SO_4 на инертных (платиновых) электродах:



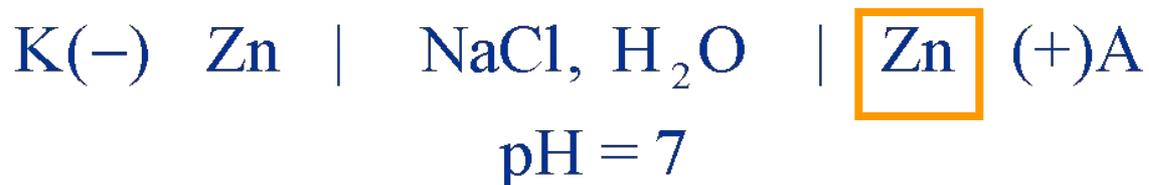
Вторичные процессы:



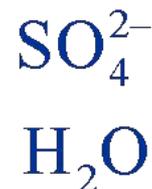
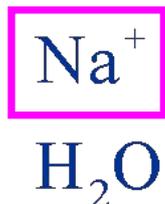
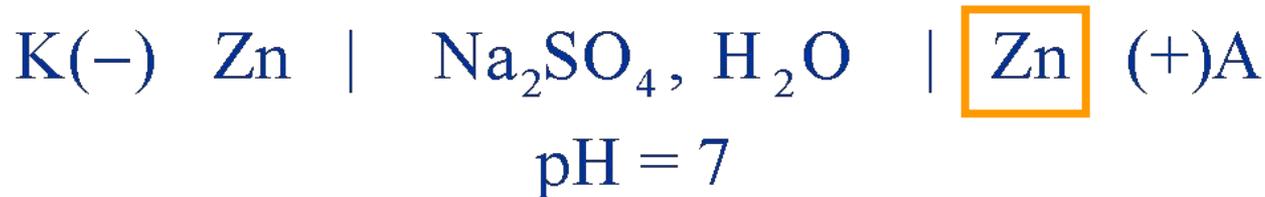
Электролиз раствора CuSO_4
на **активных** (цинковых) электродах:



Электролиз раствора NaCl на **активных** (цинковых) электродах:

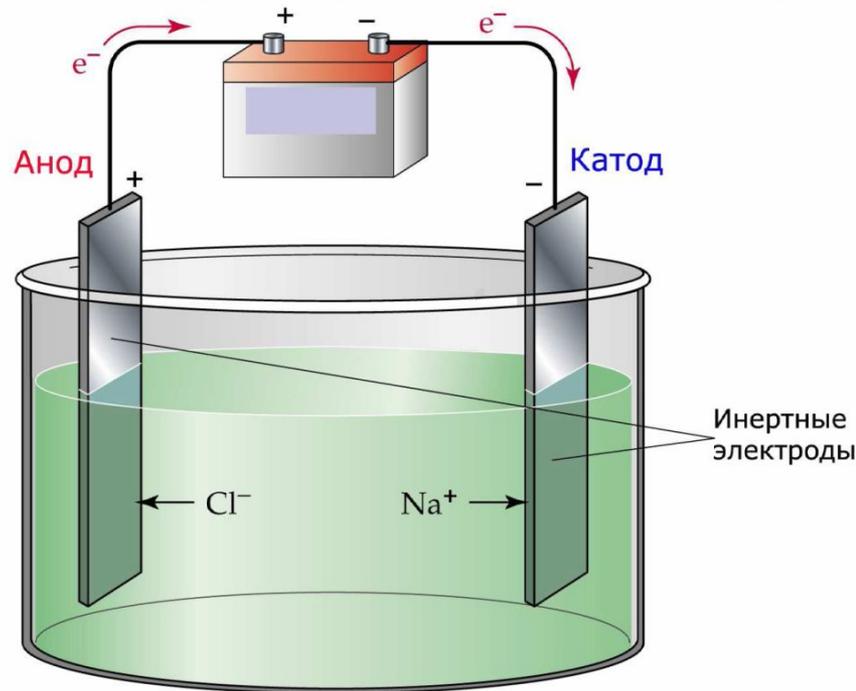


Электролиз раствора Na_2SO_4
на **активных** (цинковых) электродах:



Электролиз расплавов электролитов

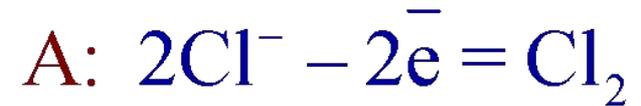
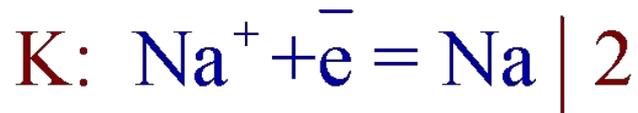
Вследствие термохимической диссоциации электролита, в системе находятся один вид катионов и анионов, они претерпевают превращения на электродах.



Электролиз расплава NaCl



расплав



Количественные характеристики процессов устанавливаются **характеристики электролиза** **законами**

Фарадея:

- ✓ **I закон Фарадея;**
- ✓ **II закон Фарадея.**

I закон Фарадея

Масса или объём вещества, претерпевшего изменение на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор или расплав электролита электричества:

$$m = k \cdot Q \quad \text{или} \quad V = k \cdot Q ,$$

где m – масса образовавшегося или подвергнувшегося превращению вещества, г;

V – объём вещества, выделившегося на электродах, л;

k – электрохимический эквивалент вещества (коэффициент пропорциональности), г/Кл или л/Кл;

$Q = I \cdot \tau$ – количество электричества, Кл (ампер·секунда);

I – сила тока, А;

τ – время прохождения тока, с.

II закон Фарадея

При прохождении одинакового количества электричества через растворы (расплавы) электролитов массы (объемы) выделяющихся веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2}; \quad \frac{V_1}{V_{\mathcal{E}_1}} = \frac{V_2}{V_{\mathcal{E}_2}}; \quad \frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{V_2}{V_{\mathcal{E}_2}}$$

где m_1 , m_2 и V_1 , V_2 – массы и объемы веществ, выделившихся на электродах, г (л);

\mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и $V_{\mathcal{E}_1}$, $V_{\mathcal{E}_2}$ – эквивалентные массы и эквивалентные объёмы веществ, г/моль (л/моль).

!!!

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\text{H}_2) &= 1 \text{ г/моль}; & V_{\mathcal{E}}(\text{H}_2) &= 11,2 \text{ л/моль}; \\ \mathcal{E}(\text{O}_2) &= 8 \text{ г/моль}; & V_{\mathcal{E}}(\text{O}_2) &= 5,6 \text{ л/моль}. \end{aligned}$$

Следствия из II закона Фарадея:

При прохождении через электролит количества электричества $Q=F$ масса превращенного вещества $m=\mathcal{E}$ (или $V=V_{\mathcal{E}}$). Тогда $\mathcal{E} = k \cdot F$ или $V_{\mathcal{E}} = k \cdot F$, откуда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}}{F}.$$

Объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = k \cdot Q = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{A}{V} \cdot \frac{V_{\mathcal{E}}}{F} \cdot I \cdot t$$

где $\mathcal{E} = A / V$;

A – атомная масса, г/моль;

V – валентность элемента в соединении;

F = 96500 Кл = 26,8 А·ч – постоянная Фарадея (заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов).

Количество вещества эквивалента $n_{\text{Э}}$ (или число эквивалентов в-ва) определяется:

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{\text{Э}}, \quad n_{\text{Э}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}}.$$

Из II закона Фарадея получаем: $n_{\text{Э}1} = n_{\text{Э}2}$.

Одинаковые количества электричества преобразуют на электродах одинаковое число эквивалентов любых веществ.

При прохождении количества электричества **1F** выделяется **1 моль эквивалентов** любых веществ. След-но, для получения $n_{\text{Э}}$ моль эквивалентов необходимо **nF** зарядов электричества.

Пример. При электролизе раствора AgNO_3 на аноде выделилось 0,28 л O_2 . Сколько серебра выделилось на катоде и какое количество электричества для этого потребовалось?

Решение.

$V(\text{O}_2) = 0,28$ л, $V_{\text{э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль, след-но, на аноде выделилось $n_{\text{э}} = V / V_{\text{э}} = 0,28 / 5,6 = 0,05$ моль эквивалентов O_2 .

Согласно II закону Фарадея на катоде восстановилось столько же эквивалентов серебра, т.е. масса выделившегося металла составила:

$m_{\text{Ag}} = n_{\text{э}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Ag}} = 0,05 \cdot 108 = 5,4$ г, где

$\mathcal{E}_{\text{Ag}} = A / n = 108 / 1 = 108$ г/моль.

Для этого потребовалось $0,05F$ зарядов электричества, т.е.

$Q = n_{\text{э}} \cdot F = 0,05 \cdot 96500 = 4825$ Кл.

Массы выделившихся при электролизе веществ зависят от количества прошедшего электричества и эквивалентов этих веществ и не зависят от давления, температуры и концентрации электролита.

Выход по току V_T

Показателем эффективности электролиза является величина выхода по току:

$$V_T = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{факт}}} \cdot 100\%$$

$Q_{\text{факт}} > Q_{\text{теор}}$ из-за явления поляризации и перенапряжения.

$$V_T < 100\%$$

В реальных электролизных системах накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (наблюдается явление **химической поляризации**). В результате между электродами возникает разность потенциалов, направленная против внешней ЭДС (**внутренний гальванический элемент**). Катод становится анодом, анод – катодом. Процессы на электродах идут в противоположных электролизу направлениях. ЭДС внутреннего гальванического элемента называется **ЭДС поляризации** ($E_{\text{поляр}}$).

Для преодоления поляризации на электроды извне подается избыточное напряжение, называемое **перенапряжением** (η – «эта»):

η_k – перенапряжение выделения в-ва на **катоде**;

η_a – перенапряжение выделения в-ва на **аноде**.

Перенапряжение зависит от:

- природы выделяемого вещества,
- материала электрода,
- плотности тока и др. факторов.

Перенапряжение **Me** при их выделении на катоде невелико, им обычно пренебрегают. Велики перенапряжения при выделении газов, особенно **H₂** и **O₂**.

Минимальная разность потенциалов, при которой процесс электролиза становится возможным, называется **ЭДС разложения электролита** ($E_{\text{разл}}$):

$E_{\text{разл}} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}}$ потенциал

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

1. Электрохимическое производство химических продуктов:

- получение Cl_2 и NaOH (электролиз водного р-ра NaCl);
- получение H_2 и O_2 (электролиз воды) и т.д.

2. Электрометаллургия:

- **электроэкстракция** – выделение Me из р-ра электрохимическим путем. Руду или концентрат растворяют, затем ведется электролиз с нерастворимыми анодами.
- **получение щелочных и щелочноземельных Me и Al** электролизом расплавов;
- **электрорафинирование Me** – электролизная очистка металлов от примесей. Процесс состоит в анодном растворении загрязненного металла и в последующем его катодном осаждении.

3. Гальванотехника:

- **гальваностегия** – нанесение Me-х покрытий;
- **гальванопластика** – получение изделий путем электролиза.

4. Электрохимическая обработка металлов и сплавов.

Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности Me-х изделий используют Э/Х способы обработки: электрохимическая размерная обработка, электролитическое травление, электролитическое полирование, анодирование.

5. Электрохимические преобразователи информации –

хемотроны – электрохимические диоды. Позволяют осуществить восприятие, хранение, переработку, воспроизведение и передачу информации и могут функционировать в качестве элементов или блоков вычислительных и управляющих устройств.

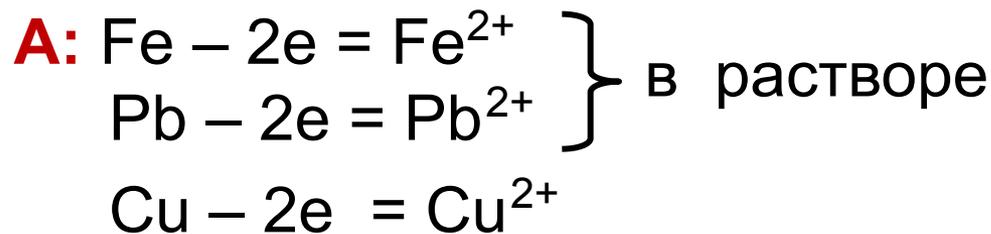
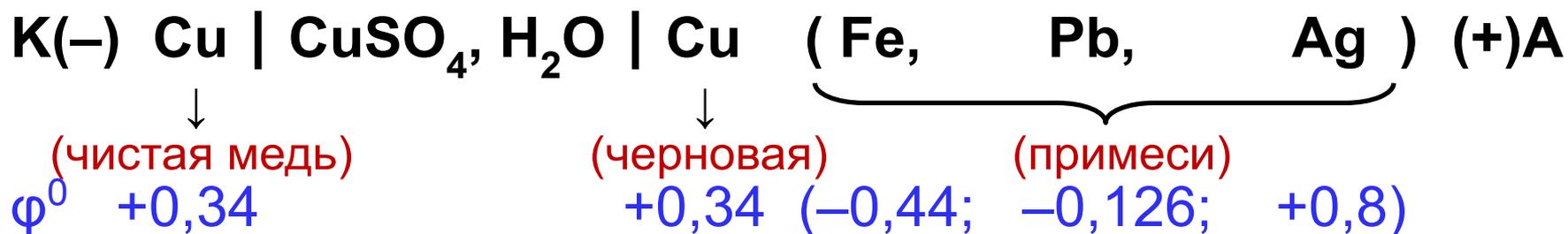
ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ

Пример. Получение электролитически чистой меди.

Одним из преимуществ меди, как проводникового материала, является её малое удельное сопротивление. **НО** удельная проводимость меди (σ) весьма чувствительна к наличию примесей.

Me	Содержание примеси, %	$\downarrow\sigma$ (удельная проводимость)
Cu	0,5% Zn, Cd, Ag	на 5%
	0,5% Ni, Sn, Al	на 25 - 40%
	0,5% Si, Fe, Be	на 55%

Электрорафинирование меди



Вместе с окислением медного анода окисляются примеси более активных Me, чем Cu. **Окисление идет тем быстрее, чем меньше φ Me.** Ионы Fe^{2+} и Pb^{2+} остаются в р-ре, на катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} . Примеси менее активных Me (Ag) не окисляются (составляют **электролизный шлам**).

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

Пример. Э/Х система для получения **никелевого** покрытия на стальной подложке (**Fe – сталь**):



Железный катод покрывается Ni. Р-р истощается ионами Ni²⁺ (т.к. Ni оседает на катоде), поэтому для пополнения р-ра ионами Ni²⁺ нужно брать растворимый Ni-вый анод. На практике pH подбирается индивидуально, поэтому в схеме его не пишем.

!!!

Приведенная выше схема является модельной схемой получения любого Me-го покрытия.

- Покрываемое изделие должно быть катодом.
- Используют растворимые аноды и электролит, содержащий ионы металла покрытия.