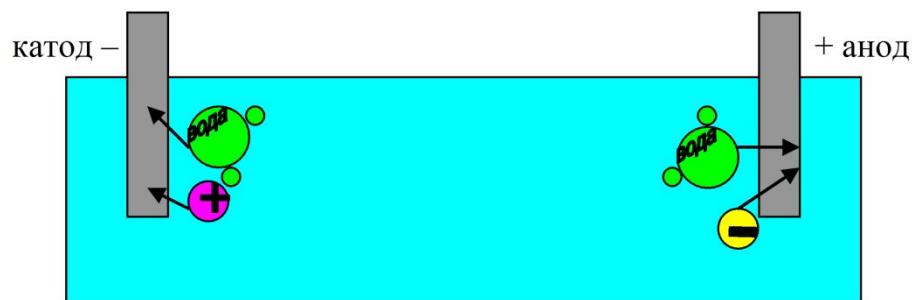


Электролиз



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

Электролизная система состоит из:

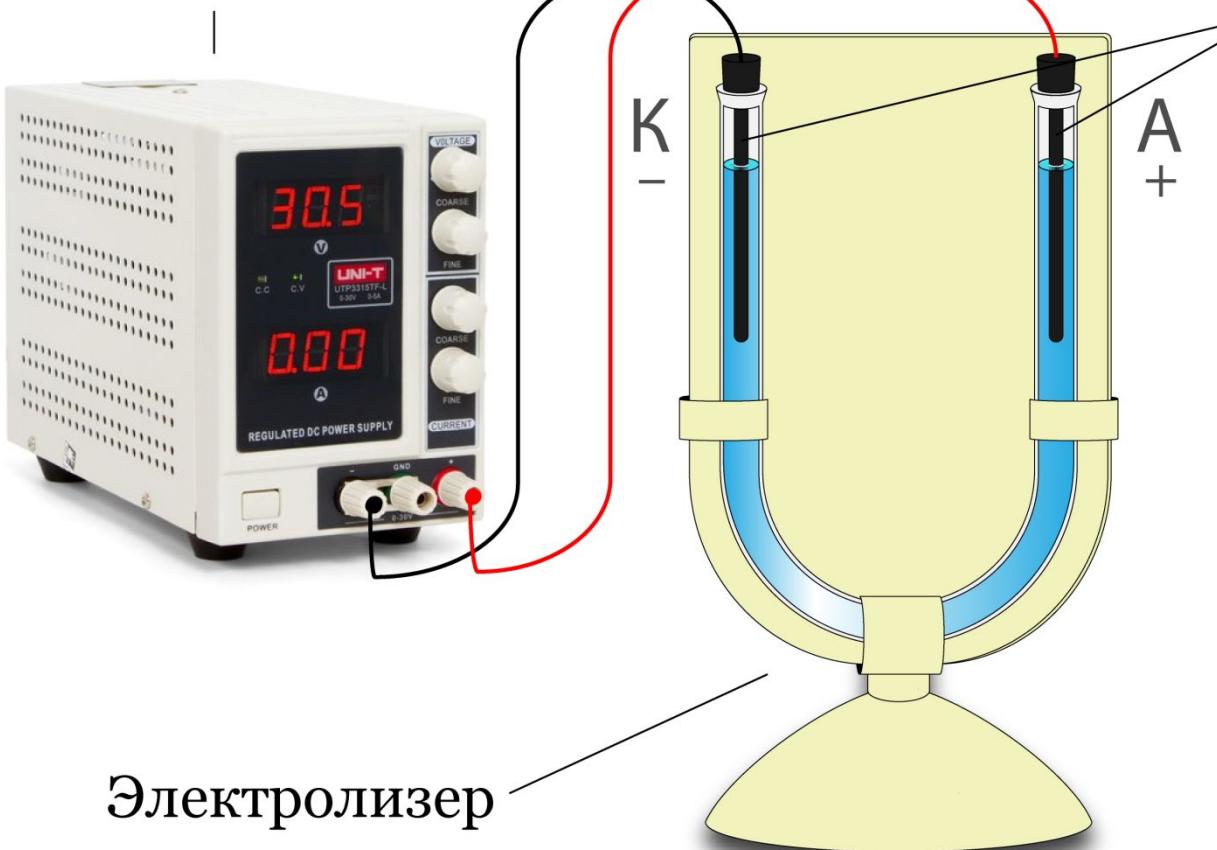
- ✓ электролизер (электролитическая ванна),
- ✓ электроды (инертные или активные),
- ✓ электролит (раствор или расплав),
- ✓ источник постоянного тока.

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 Ме **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 Ме 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 Мe, расположенные в ряду напряжений **после Н**, восстанавливаются.

Примечание:

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

Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться Ag^+ ($\phi^0 = 0,79$ В), затем Cu^{2+} ($\phi^0 = 0,34$ В) и последними Fe^{2+} ($\phi^0 = -0,44$ 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
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, <i>если pH ≥ 7</i> $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, <i>если pH < 7</i>	<p>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</p> <p>2) $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$ – основная реакция, $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ ($\text{pH} < 7$) – побочная реакция</p>	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}^0$

Анодные процессы в водных растворах

Растворимый анод (<i>Me</i>)	Нерастворимый анод (<i>C, Pt, Au</i>)	
	Кислотные остатки	
	бескислородных кислот	кислородсодержащих кислот, F^-
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, <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	$\varphi^0, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,770
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,854
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498

Катодные процессы в водных растворах

Li... Al	Mn до H	после H
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, <i>если pH ≥ 7</i> $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, <i>если pH < 7</i>	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
$\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{n+}$ анод	$2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, <i>если pH ≤ 7</i> $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, <i>если pH > 7</i>

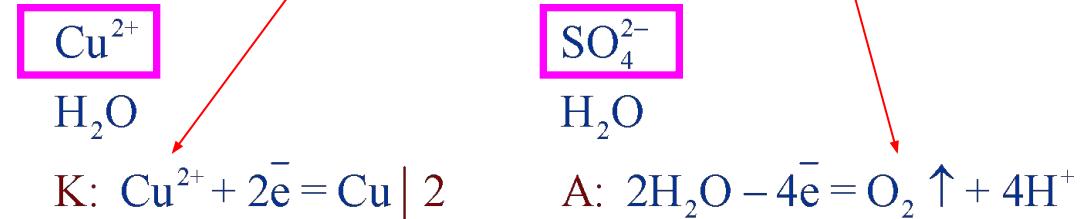
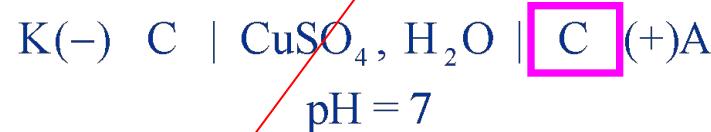
Электрод	Электродные реакции	$\varphi^0, \text{В}$
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,036
H ⁺ / $\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,770
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,854
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+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

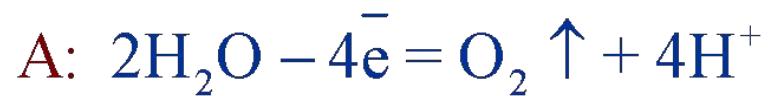
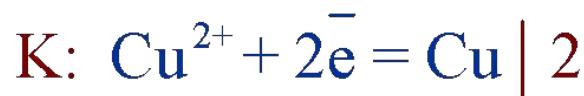
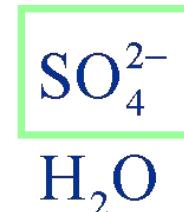
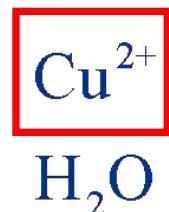


Электролиз раствора CuSO₄ на графитовых электродах

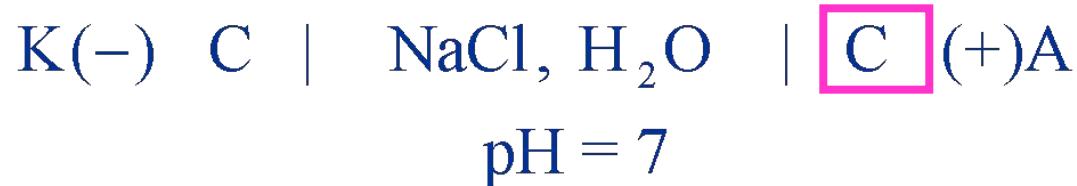
Электролиз раствора CuSO_4
на **инертных** (графитовых) электродах:



$$\text{pH} = 7$$

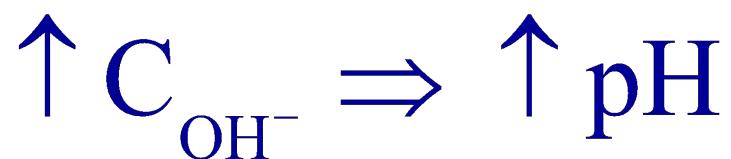
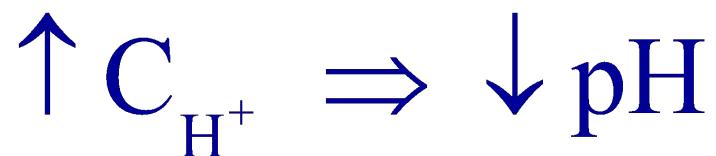


Электролиз раствора NaCl на **инертных** (графитовых) электродах:



Что изменится: K(-) Zn | NaCl, H₂O | C (+)A ?

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



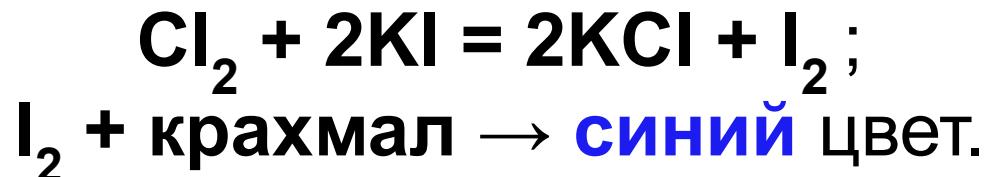
Этот факт используется как экспериментальное доказательство реакций, идущих на электродах.

ЛР 3, опыт № 3

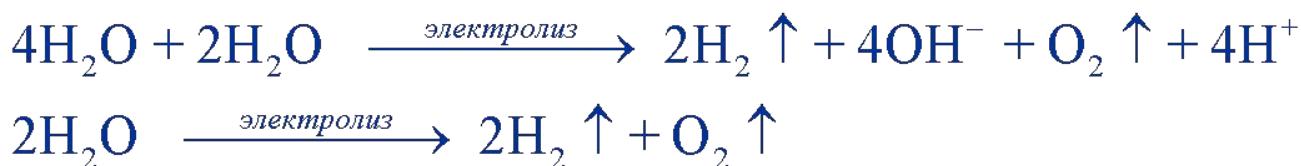
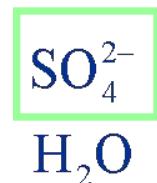
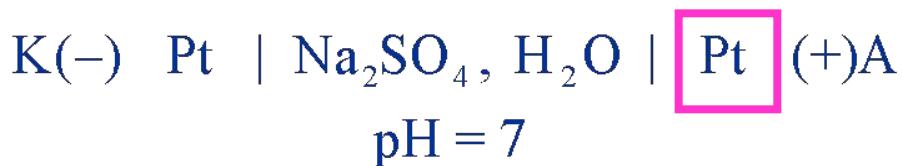
Электролиз NaCl

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:



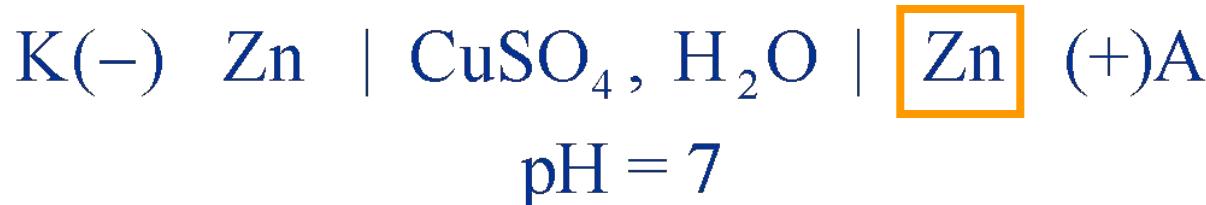
Электролиз раствора Na_2SO_4 на инертных (платиновых) электродах:



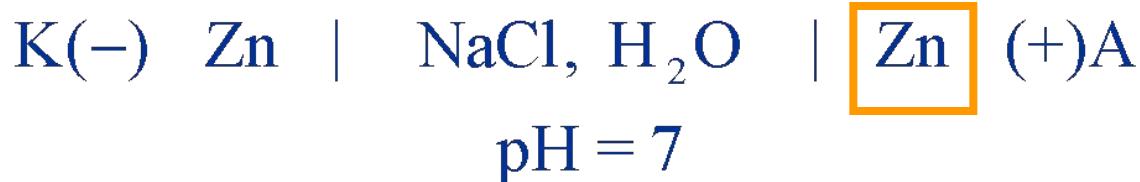
Вторичные процессы:



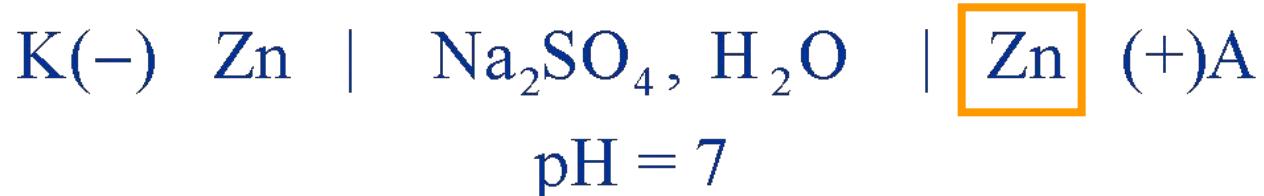
**Электролиз раствора CuSO_4
на **активных** (цинковых) электродах:**



Электролиз раствора NaCl на активных (цинковых) электродах:

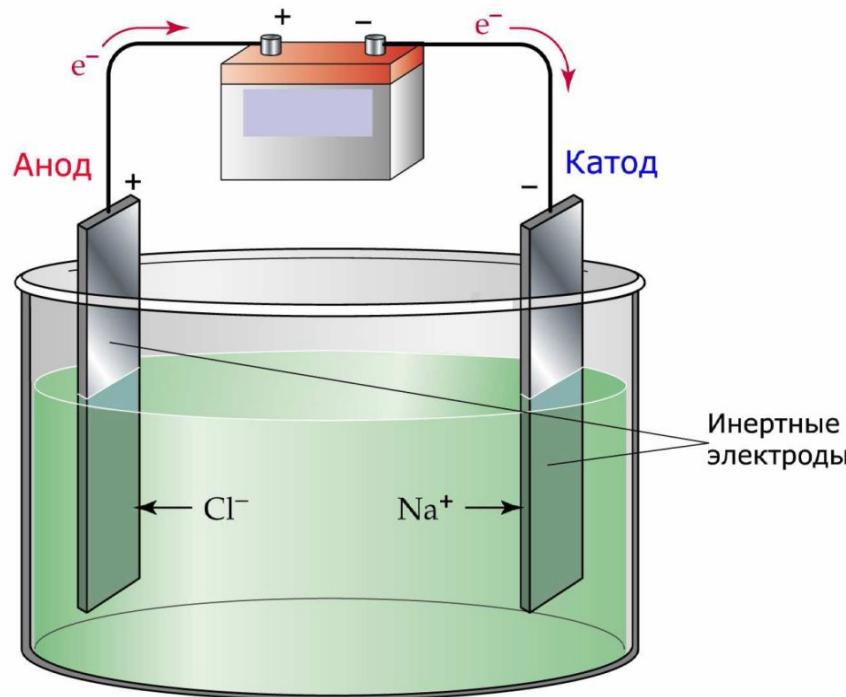


Электролиз раствора Na_2SO_4 на **активных** (цинковых) электродах:



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
тиki процессов
устанавливаются
Фарадея:**

характерис-
электролиза
законами

- ✓ 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 подвергшегося превращению вещества, г;

V – объем 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 объемы веществ, г/моль (л/моль).

!!! $\mathcal{E}(H_2) = 1$ г/моль; $V_{\mathcal{E}}(H_2) = 11,2$ л/моль;
 $\mathcal{E}(O_2) = 8$ г/моль; $V_{\mathcal{E}}(O_2) = 5,6$ л/моль.

Следствия из II закона Фарадея:

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

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

Объединенное уравнение законов Фарадея:

$$\text{или } kVQ = \frac{\Theta \cdot I}{B \cdot F} \cdot \frac{A}{\cdot} \dots \frac{V_\Theta \cdot \dots}{F}$$

где $\Theta = A / B$;

A – атомная масса, г/моль;

B – 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:

$$n_{\text{э}} = \frac{m}{\mathcal{E}}, \quad n_{\text{э}} = \frac{V}{V_{\text{э}}}.$$

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

Однаковые 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 $n\text{F}$ 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.

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

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

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

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

Для этого потребовалось $0,05 \text{ F}$ зарядов электричества, т.е. $Q = n_e \cdot F = 0,05 \cdot 96500 = 4825 \text{ Кл.}$

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 B_T

Показателем эффективности электролиза является величина выхода по току:

$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad \text{где } \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{практ}}}.$$

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

$$B_T < 100\%$$

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 ($E_{поляр}$)**.

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 **Ме** 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** ($E_{разл}$):

$$E_{разл} + \text{↑↑} \quad \begin{matrix} \text{поляр} \\ \text{к} \\ \text{а} \end{matrix}$$

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

3. Гальванотехника:

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

4. Электрохимическая обработка металлов и сплавов.

Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности Ме-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.

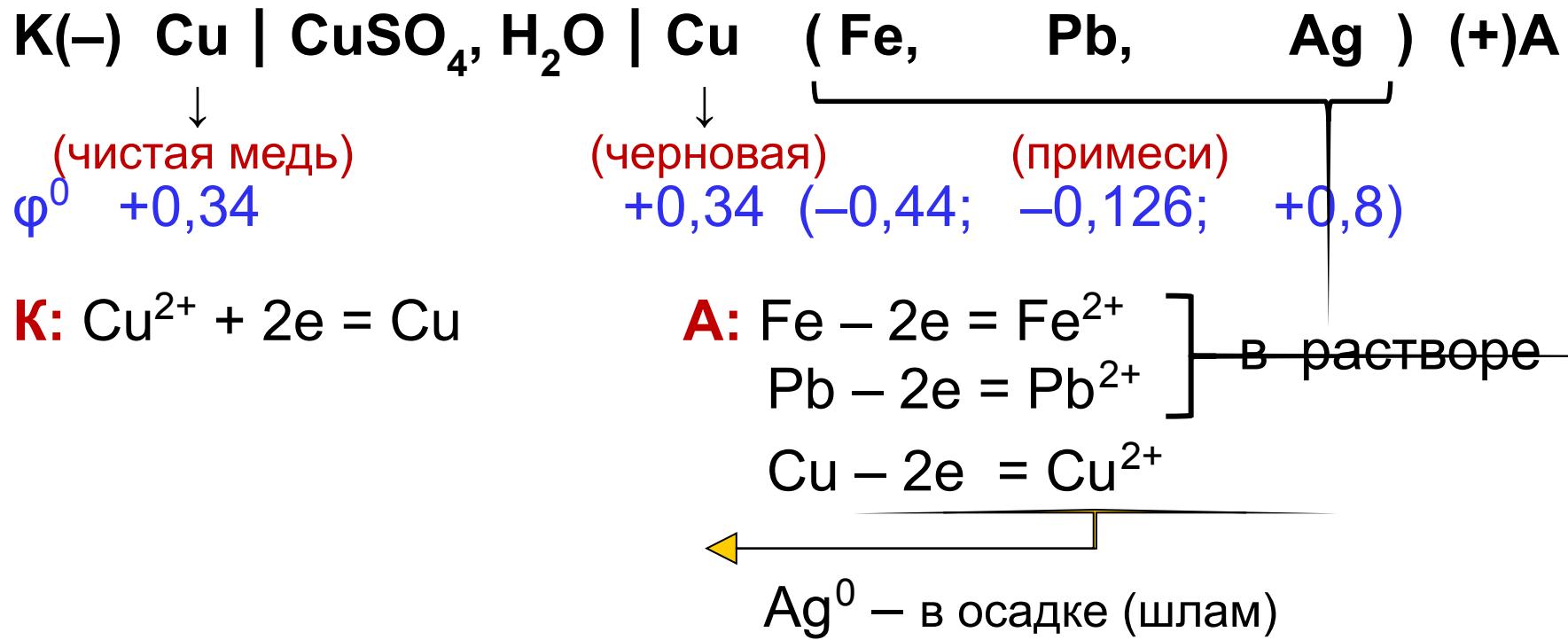
ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ

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.

Ме	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 Ni^{2+} (т.к. Ni оседает на катоде), поэтому для пополнения р-ра ионами Ni^{2+} 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 Ме-го покрытия.**

Покрываемое изделие должно быть катодом.

Используют растворимые аноды и электролит, содержащий ионы металла покрытия.