

## Лекция 4

### Электролиз

**Электролизом** называют протекание окислительно-восстановительных реакций на электродах под действием прохождения электрического тока через **растворы** или **расплавы электролитов**.

При электролизе электрод, соединенный с **отрицательным полюсом** внешнего источника постоянного тока, называется **катодом** (на нем идет **восстановление**), а электрод, соединенный с **положительным полюсом** источника тока, – **анодом** (на нем идет **окисление**).

Электролиз протекает в растворе или расплаве электролита. Молекулы электролита диссоциируют на ионы под влиянием полярных молекул воды или под влиянием нагрева расплава. Поэтому при погружении в электролит электродов, соединенных с источником тока, происходит направленное перемещение ионов:

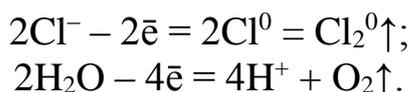
- катионов (положительно заряженных ионов) к катоду,
- анионов (отрицательно заряженных ионов) – к аноду.

Например, при электролизе раствора или расплава хлорида натрия NaCl ионы  $\text{Na}^+$  перемещаются к катоду, а ионы  $\text{Cl}^-$  – к аноду.

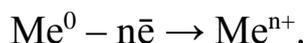
Различают растворимые и нерастворимые аноды.

К **нерастворимым анодам** относятся аноды, изготовленные из **угля, графита или благородных металлов** (золота, платины, палладия и т.п.). В этом случае к анодам перемещаются анионы кислотных остатков, и протекает соответствующий окислительный процесс.

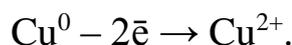
Например:



К **растворимым анодам** относятся аноды, изготовленные из любых металлов, кроме благородных. В этом случае происходит окисление (растворение) самого анода



Например, на медном аноде протекает следующий процесс



Состав продуктов, полученных при электролизе, определяется порядком восстановления катионов на катоде и анионов на аноде.

### **Катодные процессы при электролизе**

Способность положительно заряженных ионов восстанавливаться на катоде определяется величиной их электродного потенциала. Чем больше численное значение величины  $\varphi$ , тем легче происходит восстановление.

При **электролизе расплавов на катоде** сначала восстанавливаются менее активные катионы, стоящие в ряду напряжений правее.

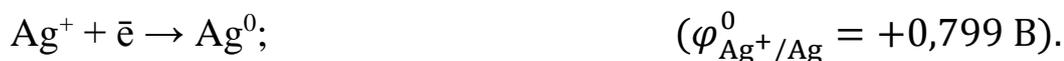
Например:



При **электролизе растворов** последовательность **разряднения ионов на катоде** следующая.

1) Катионы металлов, стоящие в ряду напряжений **правее водорода** и имеющие положительные значения стандартных электродных потенциалов, всегда восстанавливаются из растворов.

Например:



2) Если катионы металлов **занимают в ряду напряжений среднее положение (от марганца до водорода)**, то одновременно с восстановлением катионов металлов протекает процесс восстановления молекул воды с образованием газообразного водорода и ионов  $\text{OH}^-$ . Ионы  $\text{OH}^-$  соединяются с катионами металла с образованием основания.

Например:



**Наиболее вероятно** протекание 1-ого процесса – восстановления катионов металла.

3) Катионы металлов **начала ряда напряжений**, расположенные **левее марганца**, из водных растворов **не восстанавливаются**; их можно восстановить **только из расплавов**. Это связано с большим перенапряжением восстановления указанных металлов.

В водных растворах протекает восстановление молекул воды, а ионы металлов соединяются с ионами  $\text{OH}^-$ .

Например:



Продукты, образующиеся при электролизе на электродах в результате окислительно-восстановительных реакций, называются **первичными продуктами электролиза**. Продукты, образующиеся в растворе у электродов в результате вторичных реакций соединения, называются **вторичными продуктами электролиза**.

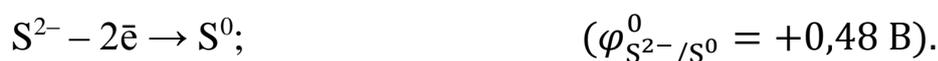
В приведенных примерах вторичными продуктами электролиза являются основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ .

### ***Анодные процессы при электролизе***

На аноде в первую очередь окисляются отрицательно заряженные ионы, которые имеют наименьшее значение электродного потенциала.

Пользуясь рядом стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно приближённо установить порядок окисления анионов на аноде.

1) В первую очередь окисляются **анионы бескислородных кислот** ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), за исключением иона фтора. Например:



2) Во вторую очередь окисляются молекулы воды:

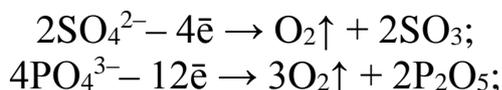


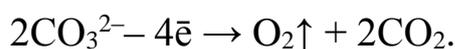
***Анионы кислородсодержащих кислот*** при ***электролизе водных растворов*** участвуют во вторичных процессах соединения с ионами водорода.

Например:

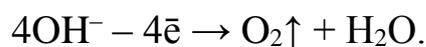


***Анионы кислородсодержащих кислот при электролизе расплавов*** окисляются с образованием кислорода и соответствующего оксида. Например:





3) В третью очередь окисляются анионы  $\text{OH}^-$ :



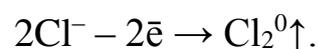
### Примеры различных случаев электролиза

1. Электролиз раствора хлорида меди с нерастворимым анодом.



Катодный процесс (-)

Анодный процесс (+)

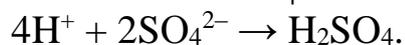
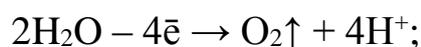
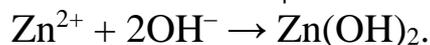
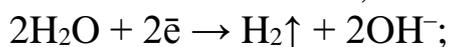


2. Электролиз раствора сульфата цинка с нерастворимым анодом.



Катодный процесс (-)

Анодный процесс (+)



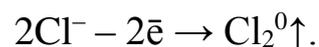
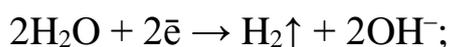
В данном примере вторичными продуктами электролиза являются: образовавшаяся у анода серная кислота и у катода гидроксид цинка. Цинк и кислород, образовавшиеся на электродах, являются первичными продуктами электролиза.

3. Электролиз раствора хлорида натрия с нерастворимым анодом.



Катодный процесс (-)

Анодный процесс (+)

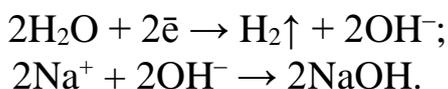


В приведённом примере первичными продуктами электролиза являются газы – водород и хлор, вторичными – гидроксид натрия, образовавшийся у катода.

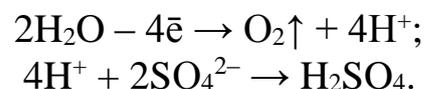
**4.** Электролиз раствора сульфата натрия с нерастворимым анодом.



Катодный процесс (–)



Анодный процесс (+)

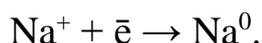


В данном случае, как и при электролизе кислородсодержащих кислот и щелочей, образуется 2 первичных (водород и кислород) и 2 вторичных (щелочь и кислота) продукта.

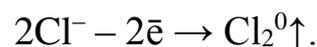
**5.** Электролиз расплава хлорида натрия.



Катодный процесс (–)



Анодный процесс (+)

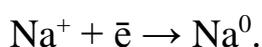


В приведённом примере первичными продуктами электролиза являются газ – хлор и металл – натрий. Вторичных продуктов нет.

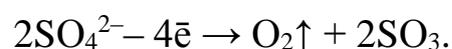
**6.** Электролиз расплава сульфата натрия.



Катодный процесс (–)



Анодный процесс (+)



В данном случае образуются 3 первичных продукта (натрий, кислород и оксид серы (VI)), вторичных продуктов нет.

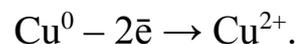
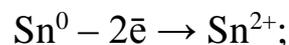
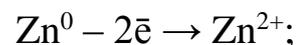
**7.** Примером применения электролиза раствора с растворимым анодом служит рафинирование металлов, т.е. очистка их от примесей. Пример рафинирования меди с примесями Zn, Sn, Ag. Электролитом служит раствор соли меди, анодом – медь, загрязненная примесями, катодом – графит или пластинка из чистой меди. Прилагаемое из внешнего источника напряжение не превышает стандартный электродный потенциал меди ( $\approx 0,4$  В).



Катодный процесс (–)



Анодный процесс (+)



Медь растворяется и окисляется на аноде и восстанавливается и осаждается на катоде.

Для растворения серебра величина используемого напряжения недостаточна, и поэтому оно в нейтральном состоянии остается на дне электролизера в виде рыхлого осадка (в шламе).

**Методом электролиза** производится покрытие одного металла другим (**гальваностегия**), и наносятся металлические покрытия на неметаллические полупроводниковые подложки (**гальванопластика**).

**Количество веществ, образующихся при электролизе на электродах**, можно рассчитать, пользуясь двумя **законами электролиза, установленными Фарадеем** в 1833 г.:

1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

Для **расчета массы вещества  $m$** , выделившейся на электроде, используют математическое выражение **обобщенного закона Фарадея**

$$m = \frac{m_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t = K \cdot I \cdot t ;$$

где  $m_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса вещества);

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время проведения электролиза, с;

$M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$n$  – число отданных или принятых электронов;

$K$  – электрохимический эквивалент вещества.

Для расчета объема газа  $V$ , выделившегося на электроде используют видоизмененное уравнение закона Фарадея

$$V = \frac{V_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot t,$$

где  $V_{\text{э}}$  – молярный объем эквивалента газа.

Практический расход тока при электролизе вследствие протекания побочных процессов (взаимодействие полученных веществ с электродом или электролитом) меньше его количества, рассчитанного согласно закону Фарадея. Следовательно, практическая масса полученных веществ отличается от теоретически рассчитанной.

Отношение массы практически полученного вещества к теоретически рассчитанной массе, выраженное в процентах, называется *выходом вещества по току*  $\eta$ .

$$\eta = \frac{m(\text{практ})}{m(\text{теорет})} \cdot 100 \% = \frac{m(\text{практ}) \cdot 96500}{m_{\text{э}} \cdot I \cdot t} \cdot 100 \% .$$

### Примеры решения типовых задач

**Пример 1.** Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч при силе тока 4 А?

*Решение.* Молярная масса эквивалента меди в  $\text{CuSO}_4$  равна  $63,54/2 = 31,77$  г/моль, время электролиза  $t = 60 \cdot 60 = 3600$  с. Тогда

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г}.$$

**Пример 2.** Сколько времени надо проводить электролиз при силе тока 8 А, чтобы из раствора  $\text{AgNO}_3$  выделить 5,3935 г серебра?

*Решение.* Из закона Фарадея следует, что

$$t = \frac{5,3935 \cdot 96500}{107,87 \cdot 8} = 603 \text{ с} = 10 \text{ мин } 3 \text{ с},$$

где  $m = 5,3935$  г;  
 $m_{\text{э}}(\text{Ag}) = 107,87$  г/моль;  
 $I = 8$  А.

**Пример 3.** Вычислить эквивалент металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачена 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

*Решение.* Из закона Фарадея следует, что

$$m_{\text{э}} = \frac{11,742 \cdot 96500}{3880} = 29,35 \text{ г/моль},$$

где  $It = Q = 3880 \text{ Кл}$ .

**Пример 4.** На сколько граммов уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $\text{AgNO}_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 33 мин 20 с?

*Решение.* Из закона Фарадея следует, что

$$m = \frac{107,87 \cdot 2 \cdot 2000}{96500} = 4,47 \text{ г},$$

где  $m_{\text{э}}(\text{Ag}) = 107,87 \text{ г/моль}$ ;

$I = 2 \text{ А}$ ;

$t = 33 \cdot 60 + 20 = 2000 \text{ с}$ .

**Пример 5.** Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 дм<sup>3</sup> водорода, измеренного при нормальных условиях?

*Решение.* Из закона Фарадея следует, что

$$I = \frac{V \cdot 96500}{V_{\text{э}} \cdot t}.$$

Молярный объем эквивалента водорода при нормальных условиях равен  $22,4/2 = 11,2 \text{ дм}^3$ .

$$I = \frac{1,4 \cdot 96500}{11,2 \cdot 6025} = 2 \text{ А},$$

где 6025 с составляет 1 ч 40 мин 25 с.

**Пример 6.** Сколько граммов гидроксида калия образовалось у катода при электролизе раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , если на аноде выделилось 11,2 дм<sup>3</sup> кислорода, измеренного при н.у.?

*Решение.* Молярный объем эквивалента кислорода (н.у.)  $22,4/4 = 5,6$  дм<sup>3</sup>. Следовательно, 11,2 дм<sup>3</sup> занимают 2 эквивалента кислорода. Столько же, т.е. 2 эквивалента, КОН образовалось у катода или  $56,11 \cdot 2 = 112,22$  г ( $56,11$  г –  $m_{\text{э}}(\text{KOH})$ ).