

ЭЛЕКТРОЛИЗ

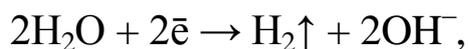
Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. При пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита его ионы движутся к противоположно заряженным электродам, на которых происходит их разрядка. На катоде (–) положительно заряженные ионы (катионы) восстанавливаются электронами, а на аноде (+) анионы окисляются, т.к. анод принимает электроны. Восстановительно-окислительное действие сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита, растворитель, материал анода и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.). Различают электролиз расплавленных электролитов и их растворов. В последнем случае в процессах участвуют молекулы и ионы воды.

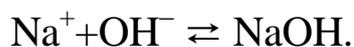
Электролиз расплава, например, NaCl сводится к восстановлению на катоде катиона $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$, а на аноде – к окислению аниона $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2\bar{e}$. Если электролизу подвергается соль кислородосодержащей кислоты, например, Na_2SO_4 то на аноде происходит процесс $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\bar{e} + \text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ выделения кислорода.

При электролизе водных растворов процесс усложняется. Рассмотрим электролиз водного раствора NaCl. В этом случае в растворе кроме гидратированных ионов Na^+ и Cl^- находятся также и молекулы воды. У катода будут находиться катионы натрия и молекулы воды. Для восстановления Na^+ надо приложить потенциал $\varphi_{\text{Na/Na}^+}^0 = -2,71\text{В}$, а для восстановления молекулы воды $\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = -0,83\text{В}$. Из двух катионов с разными потенциалами в первую очередь будет восстанавливаться тот, который является более сильным окислителем, т.е. вода, т.к. она находит-

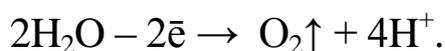
ся ниже в ряду напряжений, чем ион Na^+ . Вода восстанавливается по схеме:



т.е. выделяется водород, а в прикатодном пространстве накапливается щелочь:



На аноде находятся Cl^- , $\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$ и вода, окислительный потенциал которой равен $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$. Окисляться будет более сильный восстановитель, т.е. вода, по схеме:



Однако, выделяющийся атомарный кислород, будучи сильным окислителем, вызывает образование оксидной пленки на поверхности металлического анода, препятствуя передаче электронов. Возникает поляризация анода, и для того, чтобы электролиз не прекратился, повышают анодное напряжение. Это явление называется *перенапряжением*. При повышении напряжения в нашем случае на аноде начинает окисляться ион хлора с выделением молекулярного хлора.

Последовательность процессов, протекающих на катоде при электролизе растворов электролитов

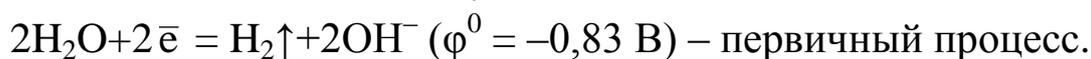
Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем характернее для него ионное состояние и тем труднее восстановить его ионы на катоде.

При практическом проведении электролиза процесс может осложняться различными побочными явлениями. Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется *напряжением разложения*. При обратимом процессе *напряжение разложения* равно ЭДС соответствующего гальванического элемента. Однако, чаще оно оказывается больше ЭДС на величину перенапряжения. Так, при электролизе раствора сульфата цинка на катоде в первую очередь должны были бы разря-

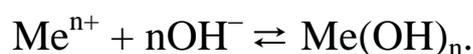
жаться водородные ионы, а затем ионы цинка, т.к. $\varphi^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0 \text{ В}$. А потенциал цинка $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$. Но т.к. перенапряжение водорода на цинке очень велико ($\approx 0,7 \text{ В}$), то фактически в данных условиях наряду с водородом будет выделяться цинк. Выделение таких металлов, как Fe и Pb, которые стоят левее водорода в ряду напряжений, может осуществляться только благодаря тому, что они обладают перенапряжением значительно меньшим, чем перенапряжение водорода на этих металлах, в особенности при высоких плотностях тока. Поэтому потенциал выделения водорода становится большим, чем потенциал выделения этих металлов.

В зависимости от активности металла возможны три случая.

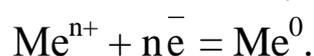
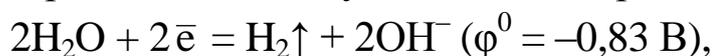
1. Катионы активных металлов (от Li^+ до Al^{3+} включительно), имеющих малую величину стандартного электродного потенциала, на катоде не восстанавливаются, на катоде восстанавливается вода:



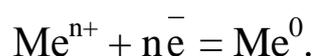
Вторичный процесс, протекающий в приэлектродном пространстве:



2. Катионы металлов средней активности (от Al^{3+} до H^+), имеющих стандартный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, при электролизе на катоде восстанавливаются за счет перенапряжения одновременно с молекулами воды (первичные процессы):



3. Катионы малоактивных металлов (от Cu^{2+} до Au^{3+}), для которых $\varphi^0 > 0 \text{ В}$, при электролизе восстанавливаются на катоде.



Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины потенциала соответствующего металла. Так, например, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала восстанавли-

ливаются катионы серебра $\varphi_{\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$, затем катионы меди $\varphi_{\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ и последними – катионы железа $\varphi_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$.

Таким образом, на катоде в первую очередь разряжается менее активная частица.

Последовательность процессов, протекающих на аноде при электролизе растворов электролитов

На аноде в первую очередь окисляются системы с меньшим электродным потенциалом, т.е. окисляются более активные частицы.

Последовательность разрядки ионов на аноде следующая.

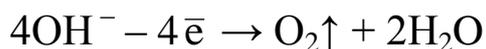
При электролизе водных растворов солей бескислородных кислот в первую очередь на аноде будут окисляться анионы этих кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.), кроме F^- .

При электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 и др.) на аноде будут окисляться ионы кислорода из молекул воды, если $\text{pH} \leq 7$:



Вторичный процесс – образование кислоты.

Если $\text{pH} \geq 7$, происходит окисление OH^- -групп:



Электролиз с инертным и растворимым анодом

Характер реакций, протекающих на аноде также зависит и от вещества анода.

Нерастворимые аноды изготавливают из угля, графита, платины и других благородных металлов. В этом случае разрядка ионов на аноде протекает по указанной выше схеме.

Растворимый анод непосредственно участвует в окислительно-восстановительном процессе и разрушается (окисляется) при электролизе. Например, если электролизу с медным анодом подвергается раствор CuCl_2 , то на аноде в порядке очередности растворяется мед-

ный анод $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, а на катоде восстанавливается тоже медь, т.е. медь переносится с анода на катод. Такой процесс называется *электролитическим рафинированием* меди, т.е. ее очисткой от примесей.

Законы электролиза

Между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, выраженная в двух законах Фарадея.

I закон Фарадея. Массы веществ, выделившихся на электроде при электролизе, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = kQ,$$

где m – масса выделившегося или окисленного вещества, г; k – коэффициент пропорциональности; Q – количество прошедшего электричества (Кулонов).

Формулу можно представить и по-другому:

$$m = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{n \cdot 96500},$$

где A – атомная масса вещества, г/моль; I – сила тока, А; τ – время электролиза, с; n – число отданных или принятых электронов; 96500 – постоянная Фарадея F , Кл/моль.

II закон Фарадея. Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные количества веществ.

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) с инертными электродами?

Решение. Схема электролиза водного раствора записывается следующим образом: $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

(-)К: $\text{Cu}^{2+}; \text{H}_2\text{O}$

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В};$$

$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{восст.})} = -0,83 \text{ В}$$

$$\varphi^0_{\text{Cu}} > \varphi^0_{\text{H}_2\text{O}}$$

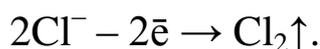
(+)А: $\text{Cl}^-; \text{H}_2\text{O}$

$$\varphi^0_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1,36 \text{ В};$$

$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{окисл.})} = 1,23 \text{ В}$$

$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}} < \varphi^0_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}$$

Следовательно, восстанавливается медь $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ и должна окисляться вода с выделением кислорода. Однако вследствие явления поляризации и перенапряжения окисляться будет Cl^- :



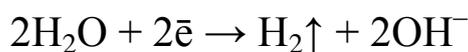
Пример 2. Как протекает электролиз раствора сульфата калия с инертными электродами?

Решение. $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

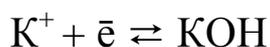
К(-): $\text{K}^+ (-2,92 \text{ В}); \text{H}_2\text{O} (0 \text{ В})$

$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{восст.})} > \varphi^0_{\text{K}^+/\text{K}},$$

следовательно,



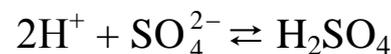
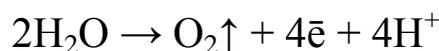
Вторичный процесс



А(+): $\text{SO}_4^{2-}; \text{H}_2\text{O}$

$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{окисл.})} < \varphi^0_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Отсюда



В прикатодном пространстве образуется щелочь, а в прианодном образуется H_2SO_4 . Таким образом, электролиз сульфата калия сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным, ее роль сводится лишь к созданию электропроводящей среды.

Пример 3. Как протекает электролиз сульфата цинка с инертными электродами?

Решение. $\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

К(-): $\text{Zn}^{2+}; \text{H}^+$.

$$\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}, \text{ но}$$

вследствие поляризации

водорода потенциал его

А(+): $\text{SO}_4^{2-}; \text{H}_2\text{O}$,

следовательно,

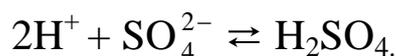


$$\varphi^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{окисл.})} < \varphi^0_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

восстановления $\sim 0,7$ В, т.е. близок к φ_{Zn}^0 , что обуславливает одновременное восстановление H_2 и Zn , т.е.



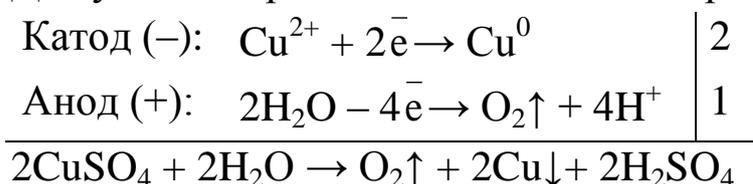
В прианодном пространстве образуется H_2SO_4 :



Пример 4. При электролизе раствора сульфата меди (II) на аноде выделилось 1,4 л (н.у.) газа. Какова масса вещества, выделившегося на катоде?



Для удобства решения запишем электролиз следующим образом:



$M(\text{Cu}) = 64$ г/моль.

По объему выделенного кислорода на аноде найдем массу меди, выделившейся на катоде. Для этого составим пропорцию:



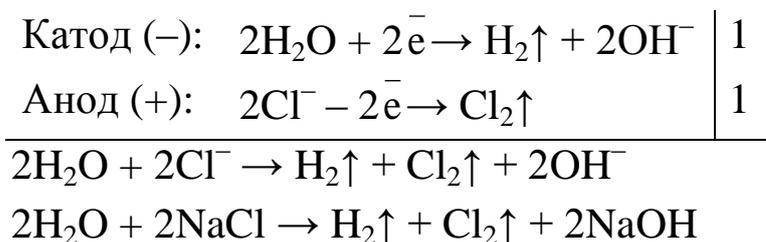
1,4 л ————— х г. Отсюда $x = 8$ г.

Или $v(\text{O}_2) = \frac{1,4}{22,4} = 0,0625$ моль; $v(\text{Cu}) = 2v(\text{O}_2) = 0,125$ моль,

$m(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 64 = 8$ г.

Пример 5. При электролизе 20%-ного (по массе) водного раствора хлорида натрия массой 500 г выделилось 11,2 л (н.у.) водорода. Рассчитайте массовые доли электролитов в растворе.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации имеет вид:



}

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}$, $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$, $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$.

Исходная масса NaCl в растворе до электролиза составляет

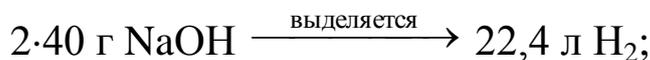
$$m(\text{NaCl})_{\text{исх.}} = 0,2 \cdot 500 = 100 \text{ г.}$$

По объему выделенного водорода найдем массу NaCl , вступившего в реакцию, и массу полученного NaOH . Для этого составим пропорцию:



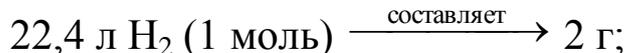
$$x \text{ г} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 11,2 \text{ л H}_2. \text{ Отсюда } x = 58,5 \text{ г NaCl.}$$

Масса NaCl , оставшегося после реакции, равна $100 - 58,5 = 41,5$ г. Масса NaOH составляет

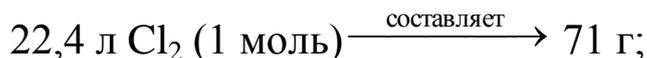


$$x \text{ г} \xrightarrow{\quad\quad\quad} 11,2 \text{ л H}_2. \text{ Отсюда } x = 40 \text{ г NaOH.}$$

Найдем массу полученного раствора. Масса раствора уменьшилась на массу выделенных газов. В реакции выделилось $11,2 \text{ л H}_2$ и $11,2 \text{ л Cl}_2$. Найдем массы газов:



$$11,2 \text{ л } (0,5 \text{ моль}) \xrightarrow{\quad\quad\quad} x \text{ г. Отсюда } x = 1 \text{ г H}_2.$$



$$11,2 \text{ л } (0,5 \text{ моль}) \xrightarrow{\quad\quad\quad} x \text{ г. Отсюда } x = 35,5 \text{ г Cl}_2.$$

Масса раствора после электролиза $m_{\text{р-ра}} = 500 - 1 - 35,5 = 463,5 \text{ г}$.

Теперь рассчитаем массовые доли NaCl и NaOH :

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{41,5}{463,5} \cdot 100\% = 9\%,$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{40}{463,5} \cdot 100\% = 8,6\%.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте схему электролиза водного раствора и расплава нитрата серебра: а) с угольным анодом; б) с серебряным анодом.
2. Опишите процессы, протекающие при электролизе водного раствора: а) хлорида никеля (+2); б) гидроксида калия; в) карбоната натрия.
3. При полном электролизе 300 г водного раствора NaCl на электродах в сумме получено 22,4 л (н.у.) газов. Какова массовая доля исходного раствора? (Ответ: 19,5 %).
4. Имеется 500 г раствора, содержащего 12,8 г смеси нитратов меди (II) и серебра (I). Раствор подвергли полному электролизу и получили 5,34 г смеси металлов. Найдите массовые доли нитратов в смеси. (Ответ: 0,68 %; 1,88 %).
5. Раствор NaOH ($V = 500$ мл, $\omega = 4,6\%$; $\rho = 1,05$ г/мл) подвергли электролизу до тех пор, пока массовая доля гидроксида натрия не стала равной 10 %. Определите объемы газов, выделенных на электродах. (Ответ: 176,4 л O_2 ; 352,8 л H_2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков А.В. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учеб. пособ. – М.: МГУ, ЛКИ, 2015. – 472с. – ISBN 978-5-19-010989-4.
2. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Задачи по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 272с. – ISBN 5-7864-0143-X, 5-94368-004-7.
3. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560. – ISBN 5-7107-2553-6.
4. Шиманович И.Е., Павлович М.Л. и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Минск: «Полымя», 1996. – 528с.
5. Егоров А.С. и др. Химия. Пособие-репетитор. 29-е изд. – Ростов-н/Д: Феникс, 2010. – 762с.
6. Пенина В.И., Афанасьева О.Ю., Лаврентьева О.В. Общая химия для поступающих в вузы: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 2015. – 116с.
7. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособ. для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 24-е стереотипное – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
8. Романцева Л.М. и др. Сборник задач по общей химии. – М.: Высш. шк., 1997.
9. Окислительно-восстановительные процессы: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, О.Ю. Калмыкова. И.М. Кондратюк. – Самара: СамГТУ, 2006. – 52 с. – ISBN 5-7964-0799-6.
10. Самоучитель решения задач по общей химии: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Медовщикова. – Самара: СамГТУ, 2010. – 260 с.
11. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 404 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1495-8.

12. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 234 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1479-2.