



Электролиз



УМК «ХИМИЯ»

Тема лекции: **Электролиз**

Лектор – Иванов М.Г.



Цель лекции:

изложение основных понятий электролиза водных растворов и расплав электролитов в рамках современной химической теории

Компетенции, формируемые у студента:

Умения:

- прогнозировать на основе современных представлений о строении атомов и химической связи, реакции, протекающие при электролизе в расплавах и растворах электролитов.



СОДЕРЖАНИЕ

Основные понятия

Электролиз расплавов электролитов

Электролиз водных растворов электролитов

Катодные процессы

Поведение ионов металлов

Перенапряжение

Анодные процессы

Перенапряжение

Поведение анионов

Электролиз с растворимым анодом

Законы электролиза

Литература





Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, которые протекают на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита, под действием постоянного электрического тока, приложенного от внешнего источника.

Основные понятия:

Отрицательный полюс источника постоянного тока присоединяют к электроду, который называют **катодом**;

положительный полюс к электроду, который называют **анодом**.





$$E = -nF/\Delta G$$

$E > 0, \Delta G < 0$ - самопроизвольный процесс протекает в прямом направлении (гальванический элемент).

Если ЭДС будет **отрицательной**, то самопроизвольное протекание ОВР становится **невозможным**.

$E < 0, \Delta G > 0$ - для проведения реакции в прямом направлении необходимо приложить внешнюю ЭДС (электролиз).





Электролиз расплавов электролитов

В простейших бинарных электролитах типа $MeHal$, $MeHal_2$ (Me – металл IA или IIA группы Периодической системы, Hal – галоген) на катоде выделяется свободный металл, а на аноде – (галоген)

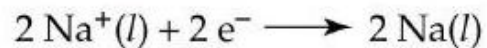
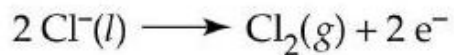
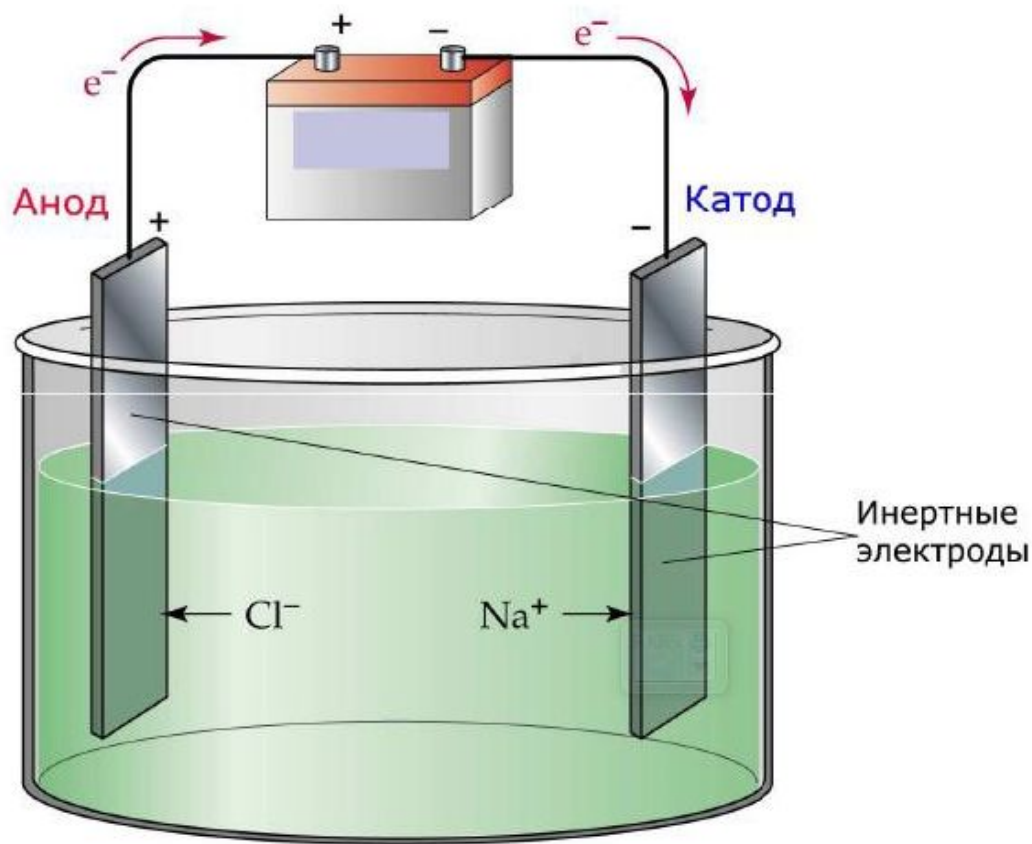
При этом на катоде протекает полуреакция восстановления катиона металла:



на аноде - полуреакция окисления галогенид-аниона:



Схема электролиз расплава NaCl



Электролиз расплава вещества

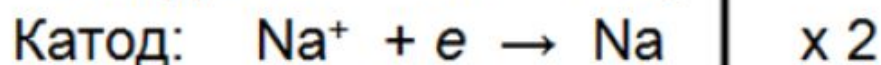
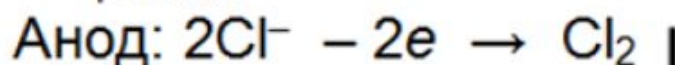
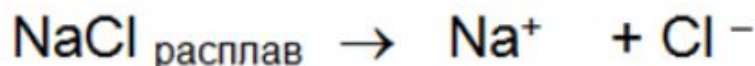


НЕТ КОНКУРЕНЦИИ

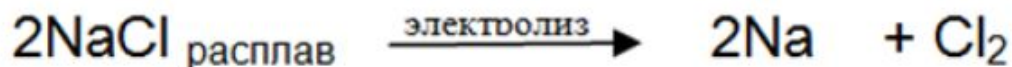
(если расплав одного вещества)

Анод (+) ➡ окисление аниона

Катод (-) ➡ восстановление катиона



Суммарное уравнение электролиза:

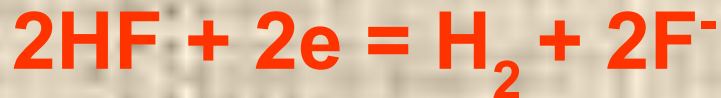
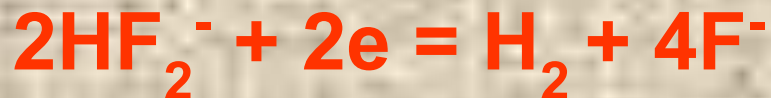




Электролиз расплавов электролитов

При электролизе расплава гидрофторида калия (анод – угольный, катод – никелевый) протекают следующие реакции

На катоде:



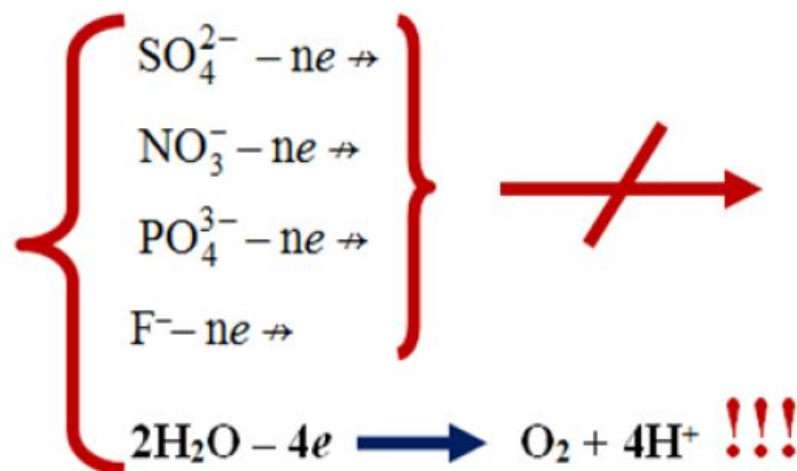
На аноде:



Электролиз растворов с инертными электродами

На аноде

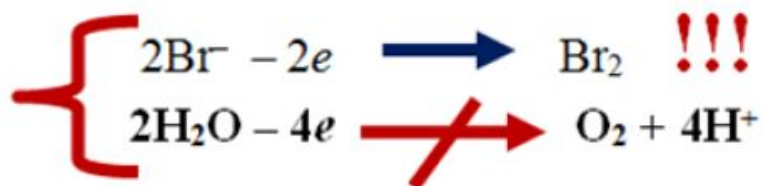
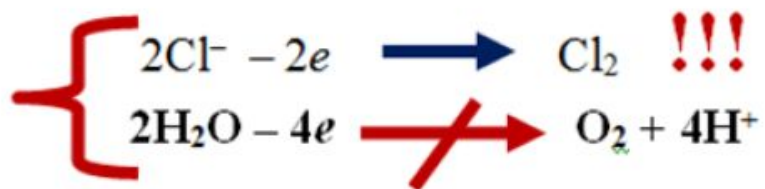
➤ Анионы кислородосодержащих кислот SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др., а также ион F^- не разряжаются, а происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, так как процесс выделения кислорода из воды требует меньшей затраты энергии



Электролиз растворов с инертными электродами

На аноде

➤ Анионы бескислородных кислот в водном растворе разряжаются в первую очередь, а электрохимическое окисление воды с выделением кислорода не происходит.



Электролиз растворов с инертными электродами

На аноде (+)

➤ **анионы карбоновых кислот
по схеме:**





На катоде идет процесс
восстановления окислителя:



(в нейтральной и щелочной средах)



Электролиз растворов с инертными электродами

На катоде (-)

- на катоде восстанавливается вода и выделяется водород, если металл расположен левее марганца,
- восстанавливается металл, если металл расположен правее водорода;
- если металл находится между марганцем и водородом, то в зависимости от pH среды могут восстанавливаться металл и водород.



При электролизе водных растворов все металлы можно разделить на три группы:


1. Металлы, осаждение которых на катоде не сопровождается выделением водорода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов за водородом (медь, серебро, золото и др.).
2. Металлы, осаждение которых на катоде сопровождается выделением водорода. В ряду стандартных потенциалов эти металлы находятся между марганцем и водородом ($-1,0 < E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} < 0$).
3. Металлы, которые в водных растворах не могут быть получены. В эту группу входят щелочные, щелочноземельные металлы, а также магний и алюминий.




Электролиз растворов с инертными электродами

На катоде (-)


Li	Cs	<u>Rb</u>	K	<u>Ba</u>	<u>Sr</u>	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb	2H⁺	Cu	Hg ₂	Ag	Pf	Au
+	+	+	+	2+	2+	2+	+	2+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	2+	2+	+	+	2+	+	2+	2+	+	2+	3+
-3,04	-3,03	-2,98	-2,93	-2,91	-2,89	-2,87	-2,71	-2,37	-1,85	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,45	-0,40	-0,28	-0,26	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	1,18	1,50
Li	Cs	Rb	K	<u>Ba</u>	<u>Sr</u>	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	<u>Cd</u>	Co	Ni	<u>Sn</u>	<u>Pb</u>	H₂	Cu	2Hg	Ag	Pt	Au



~~Me~~; H₂



Me; H₂



Me; ~~H₂~~

**Электролиз
растворов с активным (растворимым)
анодом**

Активный анод - анод из металла средней активности Zn, Cu, Co, Ni, Fe, и др.



**На аноде пойдет реакция окисления
металлического анода**

~~**Анионы и вода**~~



Электролиз с растворимым анодом

Электролиз с растворимым анодом используют для рафинирования некоторых металлов – меди, никеля, серебра, золота, свинца, олова и других, для нанесения защитных и декоративных покрытий на поверхность металлических изделий.

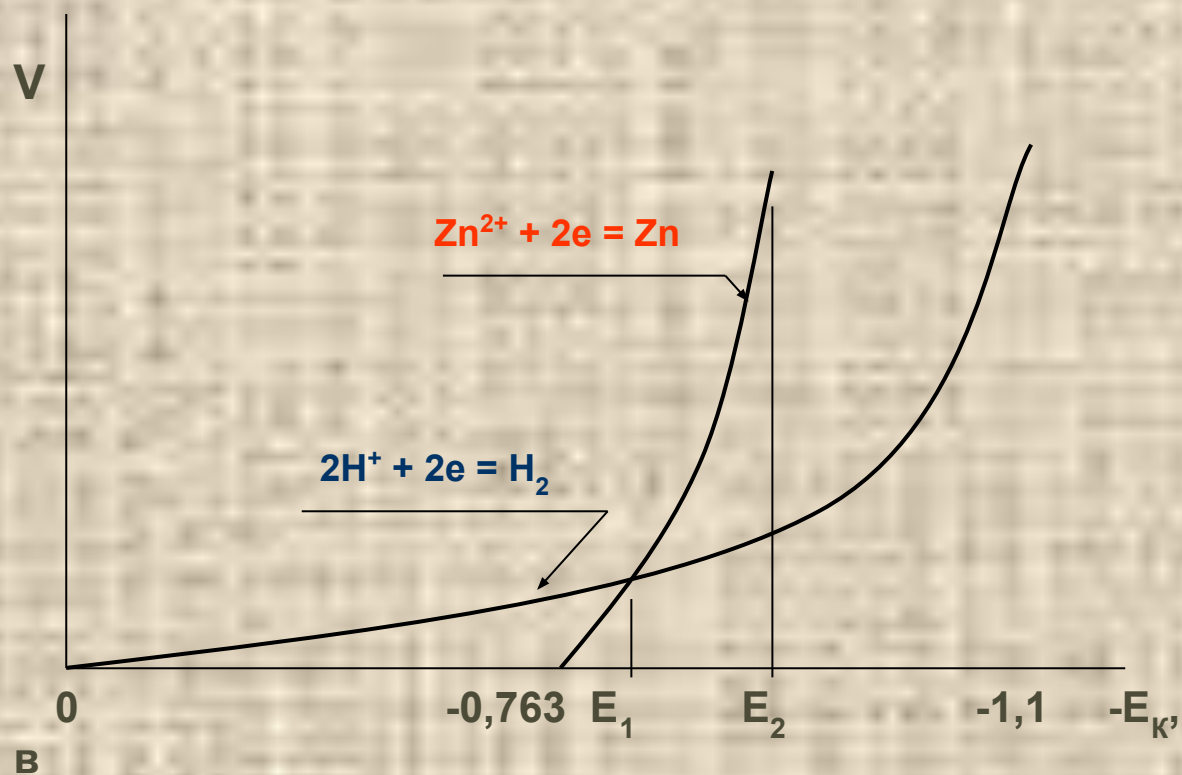
Процесс электролитического рафинирования состоит в анодном растворении загрязненного примесями (чернового) металла и последующем его катодном осаждении.





Катодные процессы

Выделение водорода на катоде происходит с высоким перенапряжением, в то время как перенапряжение при разряде металлов гораздо меньше.



С учетом перенапряжения: $E_{2H^+/H_2} = -1,1$

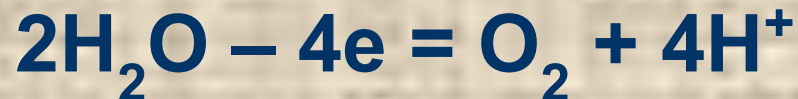




На аноде идет процесс окисления
восстановителя:



Растворимый анод



В кислой и нейтральной среде



Разряд анионов



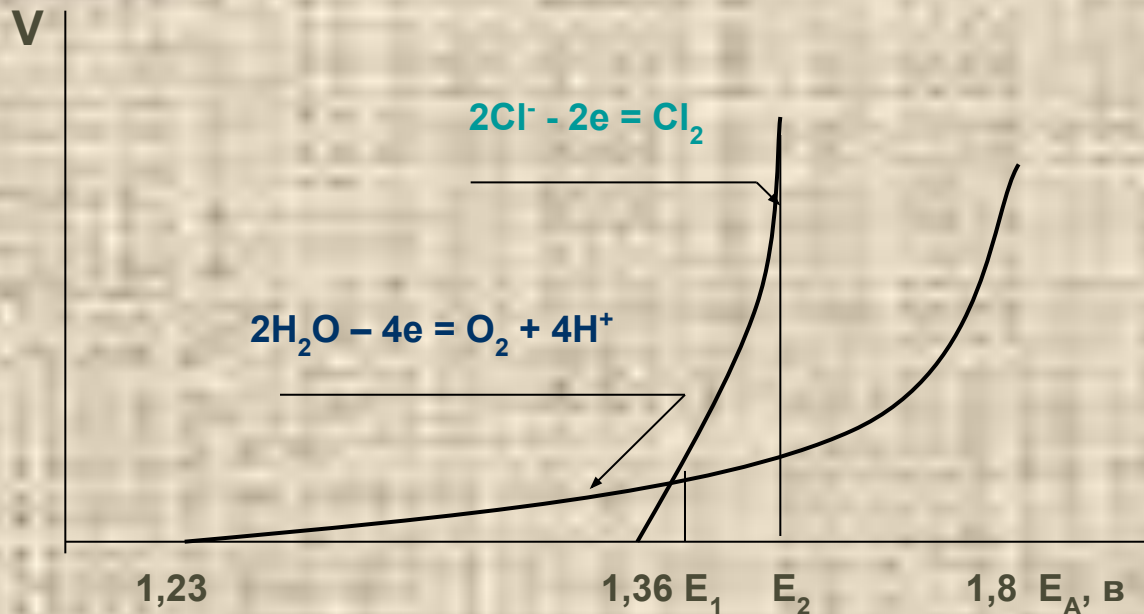
В щелочной среде





Анодные процессы

Выделение кислорода на аноде происходит с высоким перенапряжением, в то время как перенапряжение при разряде хлора гораздо меньше.



С учетом перенапряжения: $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = +1,8\text{В.}$





Анионы кислородсодержащих кислот SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др., в которых центральный атом имеет высшую степень окисления, при электролизе водных растворов не разряжаются.

Ионы галогенов: Cl^- , Br^- , I^- в водном растворе легко разряжаются:



Фтор электролизом водных растворов получить невозможно:

$$E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,87\text{В.}$$

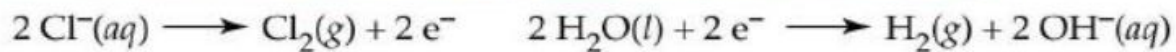
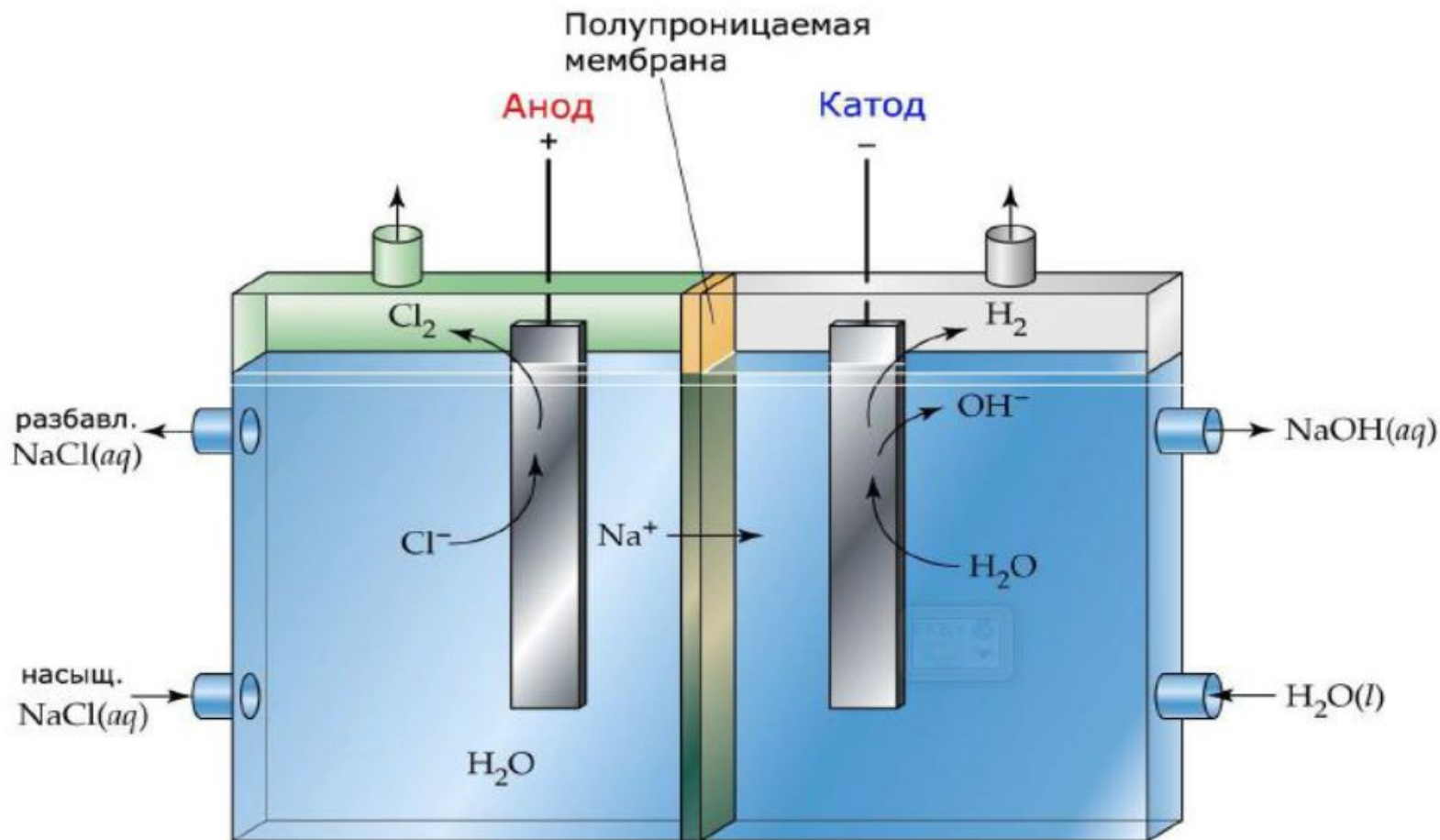




При высоких анодных плотностях тока некоторые анионы могут окисляться до пероксоанионов, например:



Электролиз раствора NaCl





Законы электролиза

[содержание](#)



Установил (1833-1834) законы электролиза, названные его именем.

Фарадей (Faraday) Майкл
(1791-1867).



ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ



1 закон

Масса вещества, прореагировавшего при пропускании постоянного электрического тока, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

2 закон

При постоянном количестве прошедшего электричества массы прореагировавших веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.



I закон. Масса вещества, окисленного на аноде или восстановленного на катоде, пропорциональна количеству прошедшего через раствор или расплав электричества.

$$m = kQ$$

II закон. Массы окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при пропускании одного и того же количества электричества пропорциональны их химическим эквивалентам.

$$M_{(г)} = MI\tau/nF \quad V_{(л)} = 22,4I\tau/nF$$





Число Фарадея F

- это фундаментальная постоянная, равная заряду одного моля электронов.

$$F = e \cdot N_A = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96484,6 \text{ Кл/моль} \approx \approx 96500 \text{ Кл/моль}$$

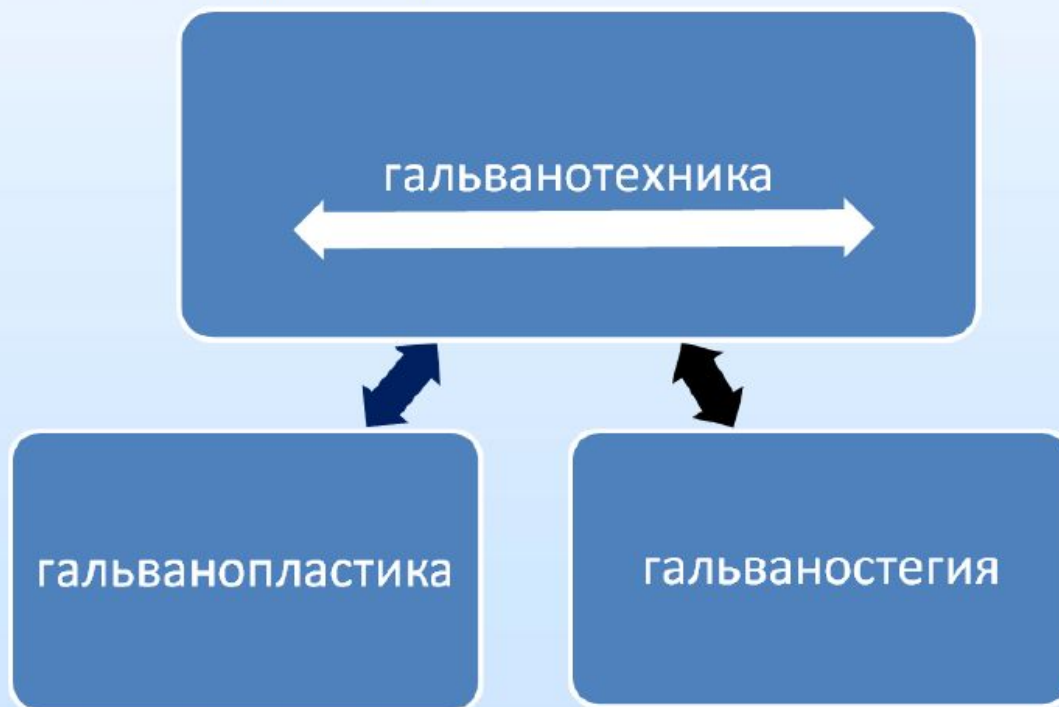
e – заряд одного электрона

N_A – число Авогадро

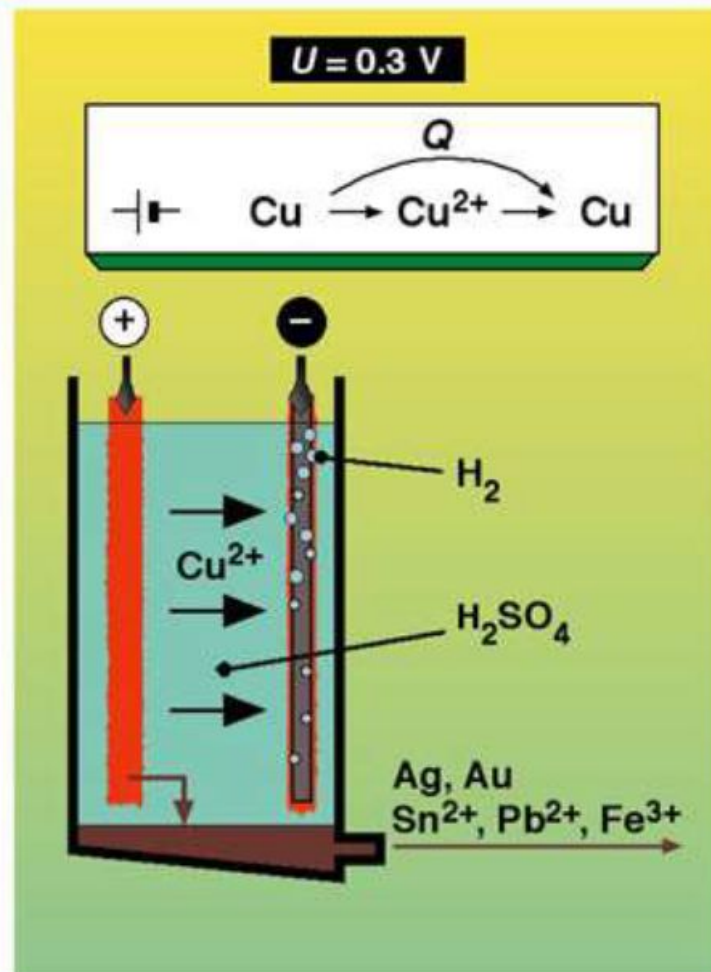
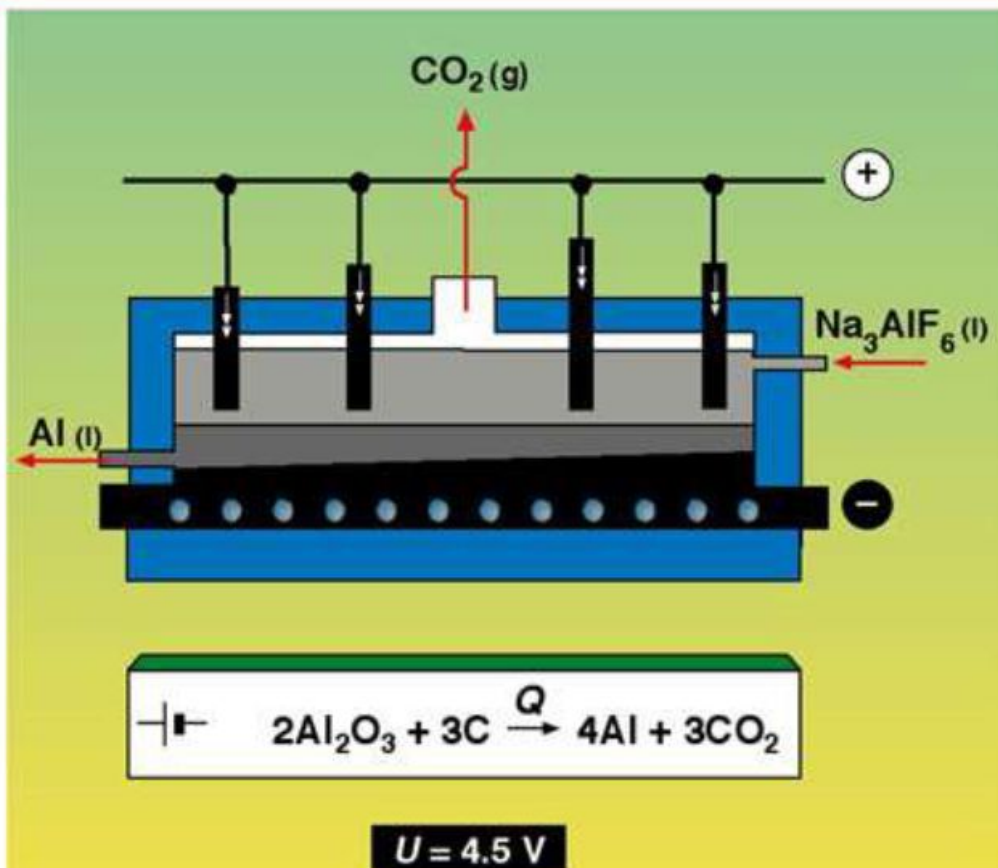


Практическое применение электролиза

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей.



Электролиз в промышленности



Практическое применение электролиза

Гальваностегия (от греч. покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера.

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами.





- 1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2002.
- 2. О.М. Полторац, Л.М. Ковба. «Физико-химические основы неорганической химии». М.: МГУ, 1994.
- 3. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. «Физическая химия». М.: МГУ, 1993.
- 4. А. Джонсон. Термодинамические аспекты в курсе неорганической химии. М.: Мир. 1985.
- 5. Аноганикум. Под ред. Л. Кольдица. М. Мир. 1984. Т.1. 6.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., Химия, 1987.
- 7. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депензе Ж.-К. Основы физической химии. М. Мир. 1972. стр.276-283.
- 8. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. М.:Мир. 1975г. Т.2. стр.90. гл.20., ТЗ.
- 9. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир,1982. Т. 2.
- 10. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. М: Высшая школа, 1987.
- 11. CRC Hand book of Chemistry and Physics. 82 издание. 2001-2002.