

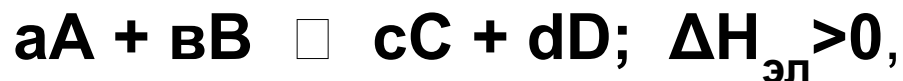
Электролиз веществ

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Электролизом называется окислительно-восстановительное разложение вещества под действием проходящего через него постоянного электрического тока.

Процессы, протекающие при электролизе, по своему направлению **противоположны** процессам, которые имеют место при работе соответствующих гальванических элементов (ГЭ):



где А и В – исходные вещества;

С и Д – конечные вещества;

$\Delta H_{\text{эл}}$ – электрическая энергия;

а, в, с и d – стехиометрические коэффициенты, соответствующие количеству веществ А, В, С и D.

Электролиза возможен при соблюдении **двух условий**:

1. Необходима *электропроводность* вещества, т.е. наличие проводников второго рода (ионов). Подвижность ионов, необходимая для прохождения электрического тока, достигается, главным образом, в жидком состоянии (расплаве или растворе). В этой связи различают *электролиз расплавов* и *электролиз растворов*.

2. Необходима соответствующая поляризация электродов, т.е. определённая разность потенциалов (ΔE).

Минимальная разность потенциалов, при к-рой начинается электролиз вещества, называется его потенциалом или напряжением разложения.

Напряжение разложения превышает разность стандартных термодинамических потенциалов обоих электродов на величину электродной поляризации и омического падения напряжения в электролизере. На практике для достижения необходимой скорости электролиза к электродам прикладывают соответствующее напряжение (более высокое, чем напряжение разложения).

Устройства, в к-рых проводится электролиз, называются *электролизёрами*.

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

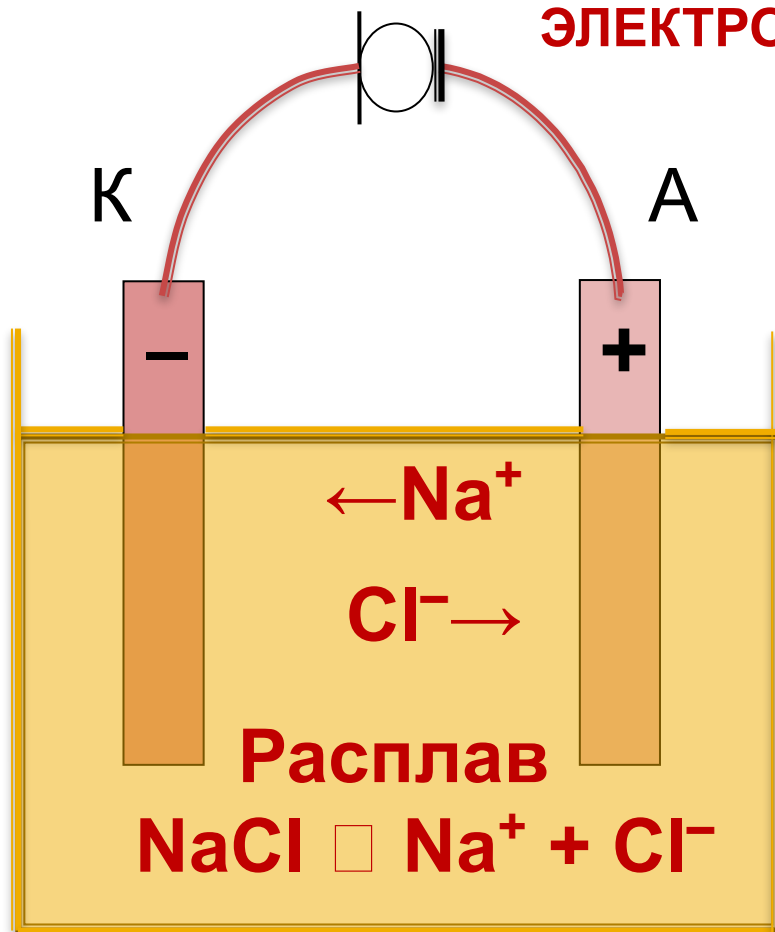
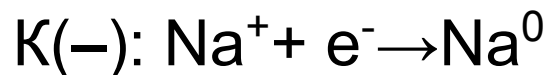


Рис.1. Схема электролиза расплава NaCl.

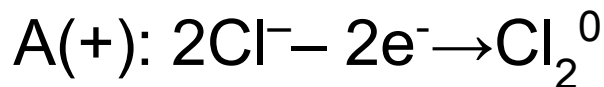
Если напряжение на электродах соответствует напряжению разложения, то на катоде будет происходить восстановление, на аноде — окисление.

на катоде:



$$\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 = -2,71\text{В}$$

на аноде:



$$\varphi_{\text{Cl}^0/\text{Cl}^-}^0 = +1,34\text{В}$$

$$\Delta E > 1,34 - (-2,71) = +4,05\text{В}$$

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

При электролизе растворов наряду с разложением растворённого вещества возможен и электролиз растворителя. Последовательность электрохимических процессов, протекающих на катоде и аноде, зависит от относительной величины потенциалов разложения растворенных веществ и растворителя.

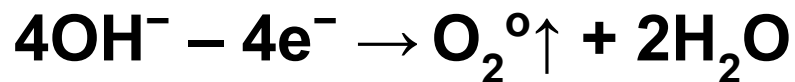
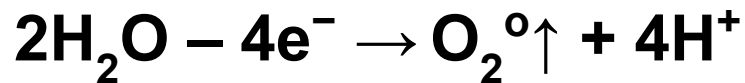
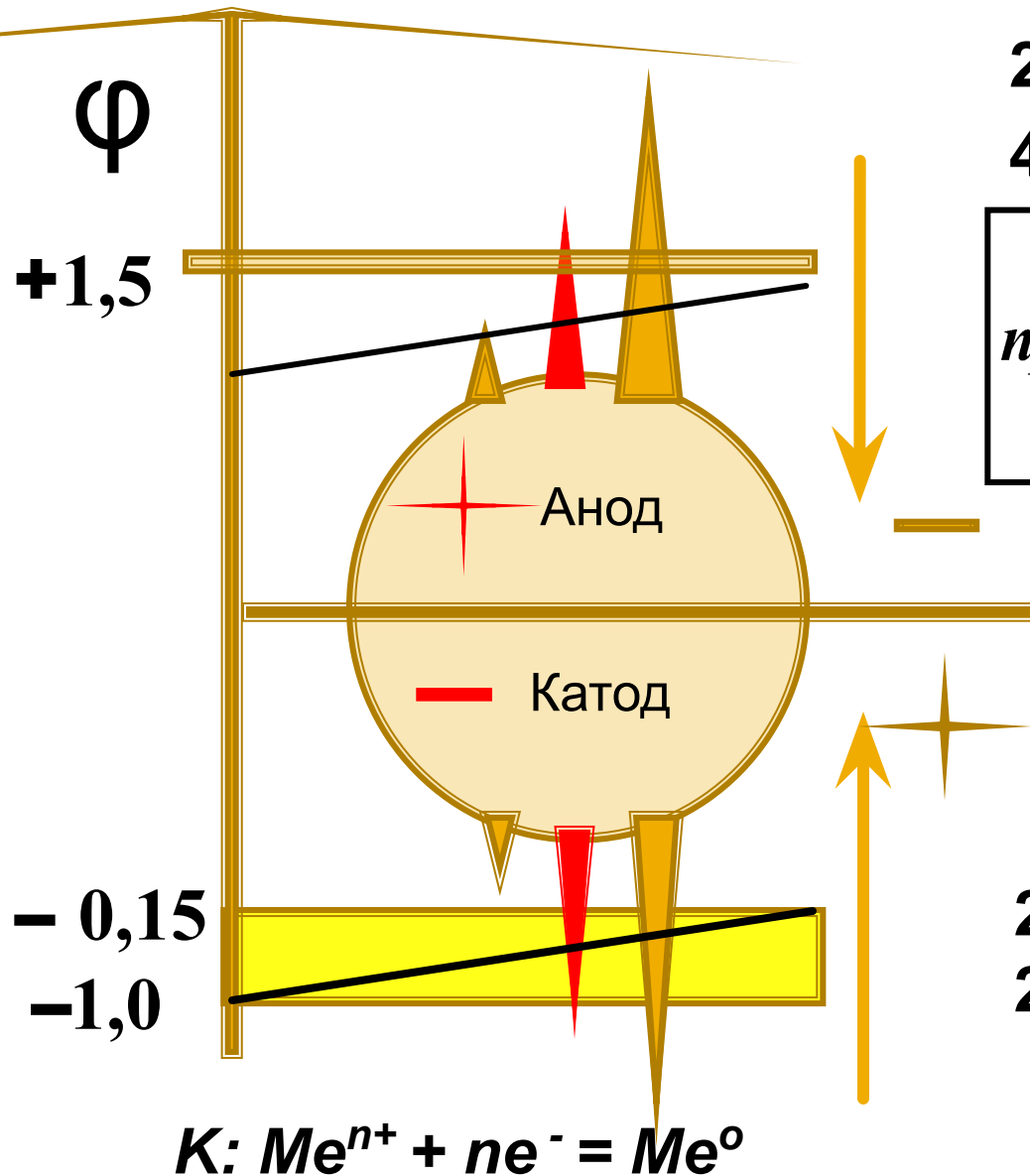
На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее *сильные окислители*, т.е. вещества или ионы с наиболее **положительными** потенциалами.

На аноде сначала окисляются наиболее *сильные восстановители*, т.е. вещества или ионы с наиболее **отрицательными** потенциалами.

solidsnakedesigns
COLLECTIONSIXTEEN: WALLPAPER
earth



«Земля в иллюминаторе»



$$\varphi_{H_2O} = 1,23 - 0,059 pH$$

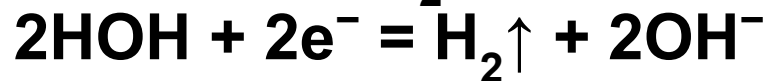
при $pH = 7$ $\varphi_{H_2O} = +0,8 V$

$$\varphi_{H_2O} \approx +1,5 V$$

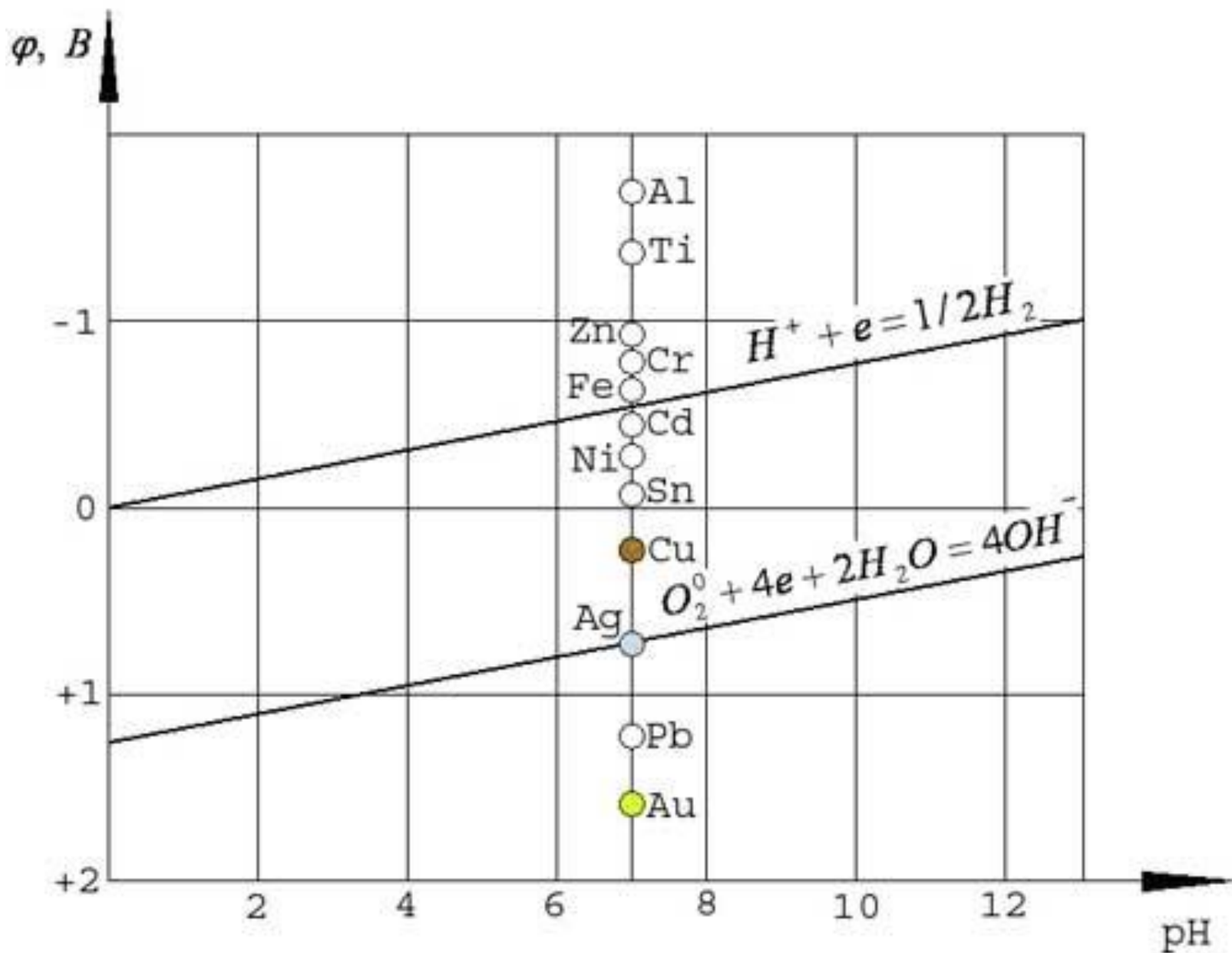
$$0 < pH < 14$$

$$0 < \varphi < -0,826$$

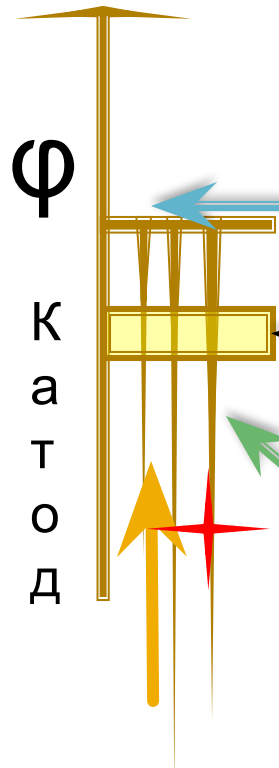
$$(-0,15 V < \varphi < -1 V)$$



$$\varphi_{H_2O} = -0,059 pH$$



Последовательность процессов восстановления на катоде



1. Катионы металлов с потенциалом более положительным, чем потенциал водорода, по схеме:



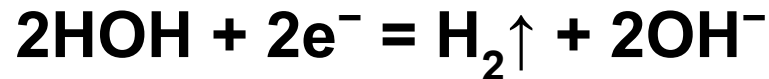
2. Катионы с потенциалом, близким к потенциалу разложения воды. Как правило, протекают два процесса одновременно, но разными скоростями:

восстановление металла и водорода.

3. Катионы с потенциалом меньше **-1В** (более отрицательным, чем у воды) не восстанавливаются.

Происходит восстановление водорода из воды :

$$\varphi_{H_2O} = -0,059 \text{ рН}$$



Такие активные металлы получают только из **расплава**.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

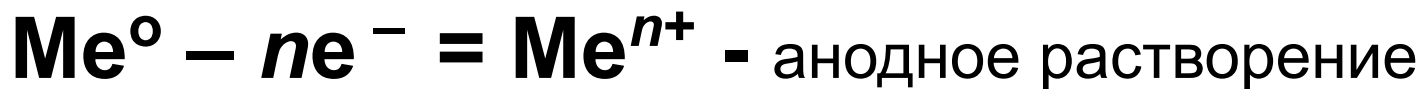
Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, **H₂**, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности



Последовательность процессов окисления на аноде

1. *электролиз с растворимым (активным) анодом.* Если анод выполнен из активного материала: металла с потенциалом более отрицательным, чем потенциалы окисления других веществ, присутствующих в данной системе, в том числе ионов OH^- :



2. *электролиз нерастворимым (инертным) анодом.* Если анод выполнен из неактивного материала (например, Pt, Au, графита и других веществ с большим положительным потенциалом). В этом случае сначала окисляются бескислородные анионы A^{n-} (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.) по схеме:



3. Выделение кислорода при окислении ионов OH^- и воды протекает при отсутствии бескислородных анионов по схеме.

В щелочной среде (при $\text{pH} > 7$):



В нейтральной среде (при $\text{pH} = 7$):



при высоких плотностях тока процесс идёт с перенапряжением **+1,5 В**.

4. Кислородсодержащие анионы AO_m^{n-}

типа (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.), а также ионы F^- , имеют более положительный потенциал, чем потенциал окисления воды и на аноде не окисляются. В их присутствии на аноде протекает реакция выделения кислорода.

Законы электролиза (з-ны Фарадея)

Количественные закономерности, к-рым подчиняются процессы эл-за, установлены в 1833-1834г.г. М. Фарадеем:

- **Кол-во в-ва, участвующего в процессе эл-за, прямо пропорционально кол-ву затраченного электричества.**
- **Массы различных в-в, участвующих в процессе эл-за, прямо пропорциональны их хим. эквивалентам.**

Из з-нов следует, что для эл-за эквивалента (экв. массы) любого в-ва требуется затратить одинаковое кол-во эл-ва. Это – **число Фарадея**:

$$1F = (96487)96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А-час.}$$

Т.о., можно теоретически рассчитать массу в-ва ($m_{\text{теор.}}$) в зав-сти от затраченного кол-ва эл-ва:

$$m_{\text{теор}} = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot Jt$$

Величина, на которую напряжение разложения $E_{\text{разл}}$ отличается от E_0 , наз-ся **перенапряжением (п)** и может быть записана в виде

$$E_{\text{разл.}} = E_0 + \text{п.}$$

На практике масса покрытия ($m_{\text{практ}}$) оказывается ниже теоретически рассчитанной. Объясняется это протеканием разл. побочных процессов, например, восстановление водорода, химическое растворение электродов и др. Для учёта влияния параллельных р-ций используют понятие **выхода по току B_T** , к-рое характеризует ту часть кол-ва эл-ва, что затрачена на основную электродную реакцию, и может быть выражено через соотношение

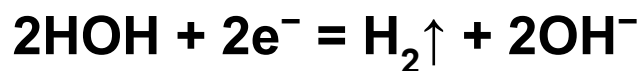
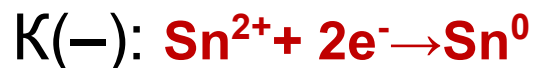
$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Величина выхода по току показывает, насколько правильно и рационально организован процесс электролиза.

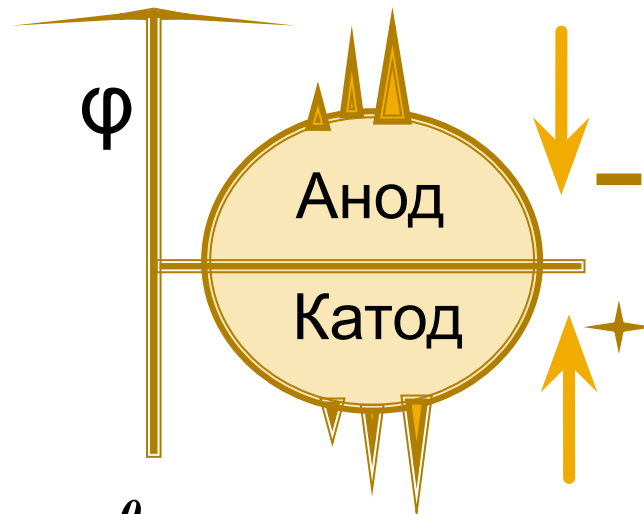
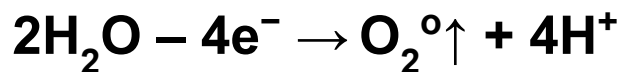
Задача 1. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при эл-зе водного р-ра хлорида олова (+2).

Решение:

на катоде:



на аноде:



$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,136\text{В}$$

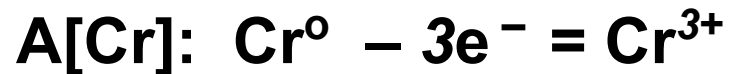
$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2^0}^0 = +1,36\text{В}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,5\text{В}$$

Задача 2. Деталь хромируется в водном р-ре сульфата хрома (+3).
Определить силу тока, если в течение 1 часа на поверхности детали
выделится 1,3г хрома, а выход по току составляет 40%.

Решение:

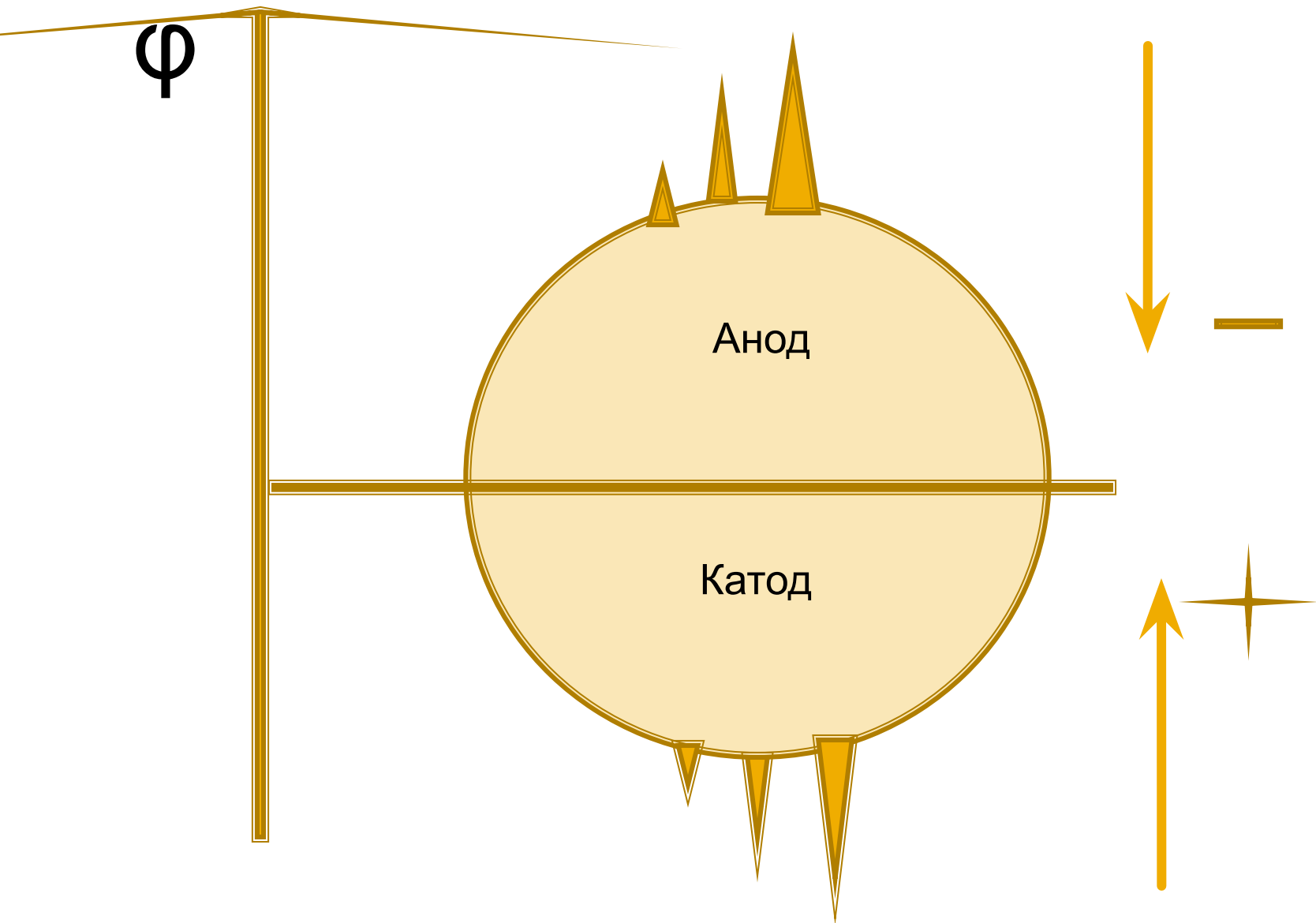


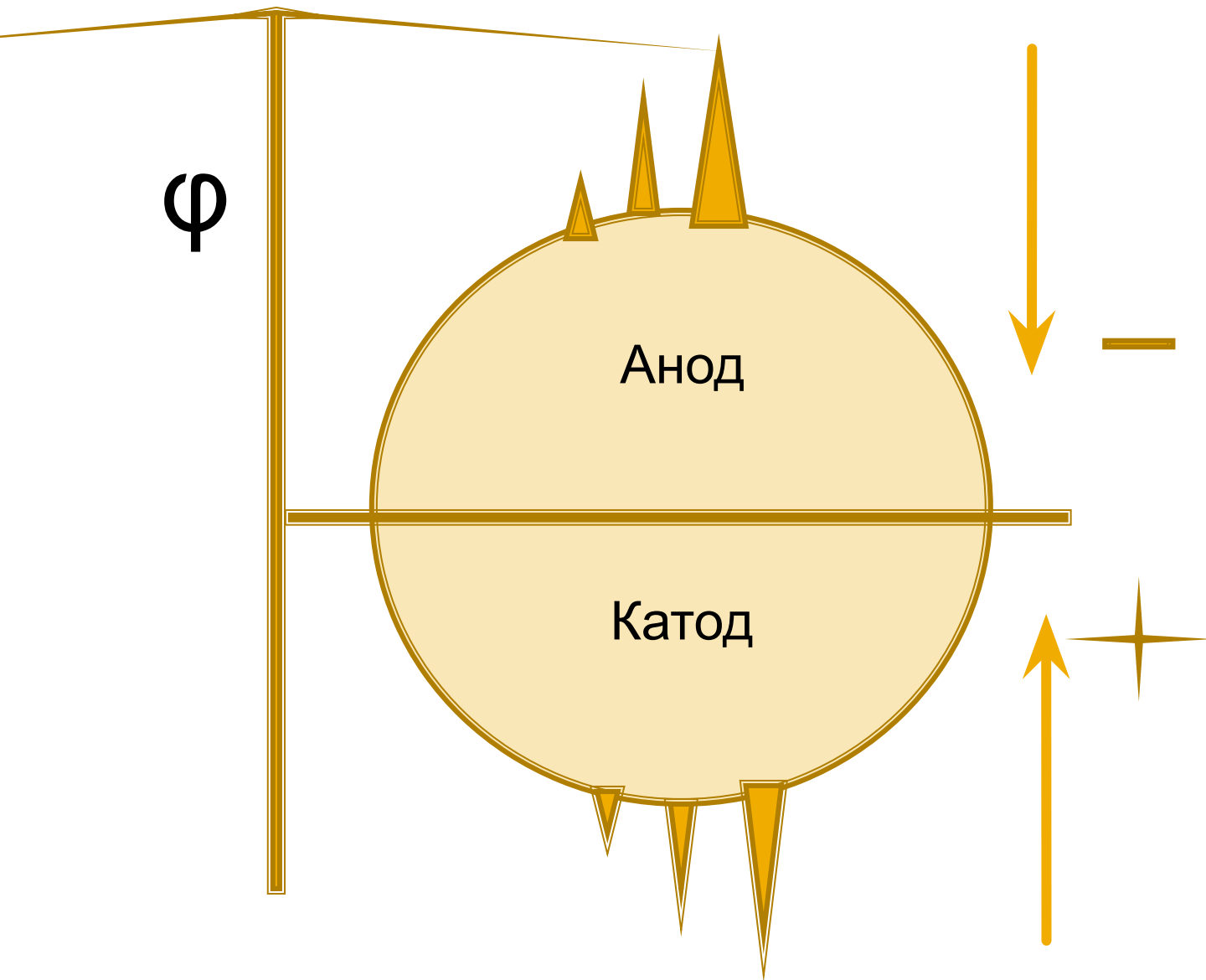
$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{A}{n}$$

$$m_{\text{теор}} = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot It$$

$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

$$I = \frac{m_{\text{теор}} \cdot F \cdot n}{A \cdot t} = \frac{1,3 \cdot 26,8 \cdot 3}{0,4 \cdot 52 \cdot 1} = 5,025 \text{ A}$$

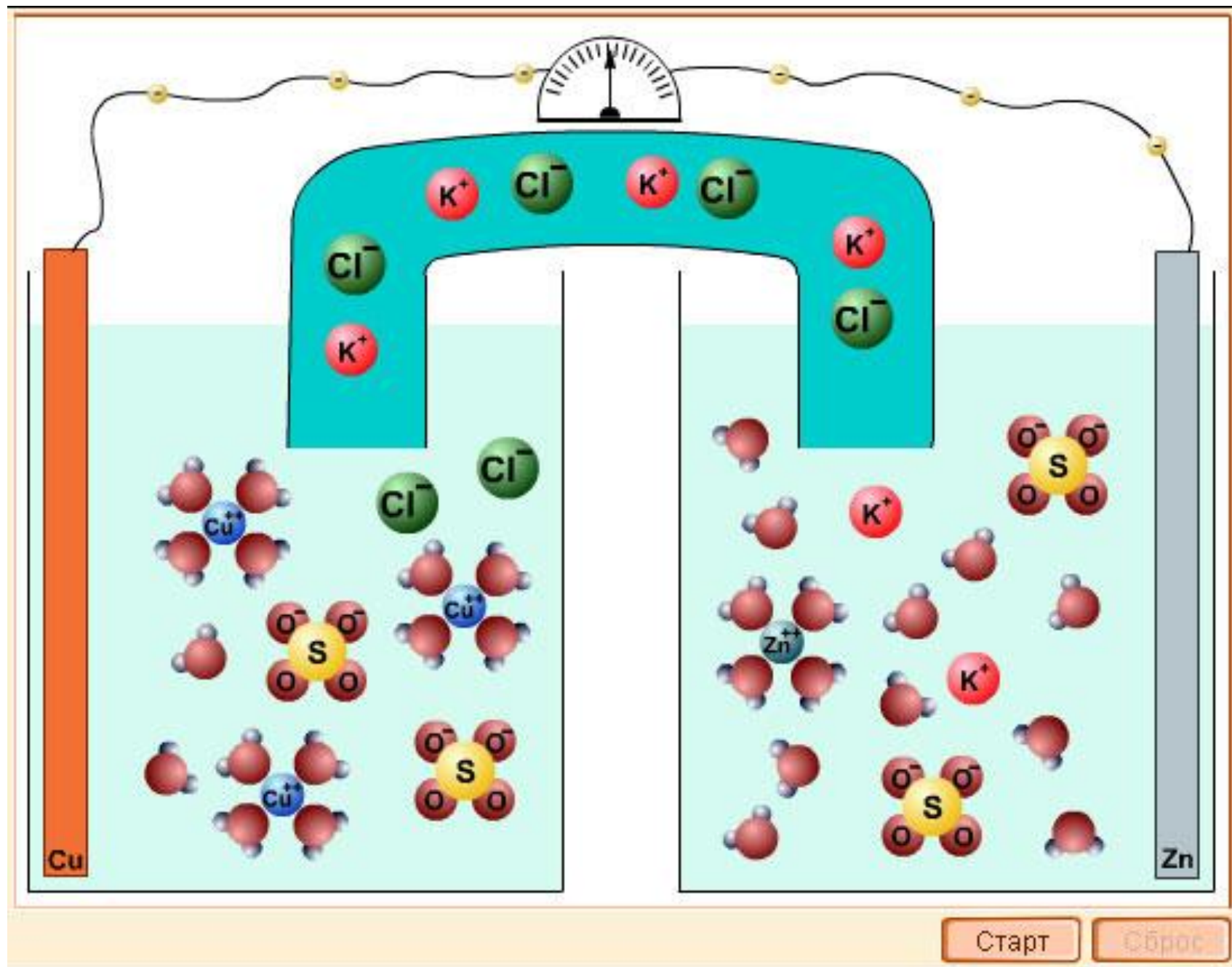


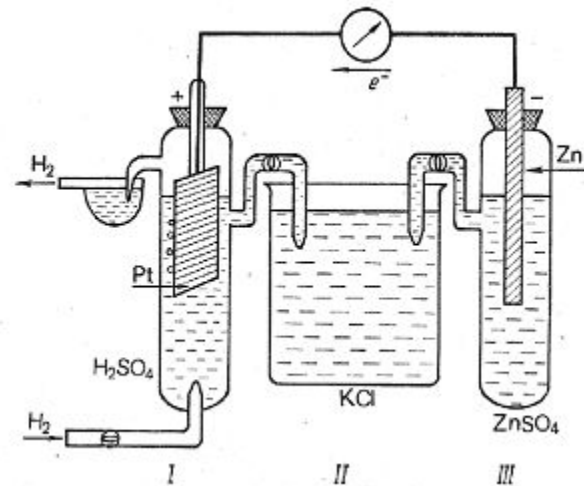
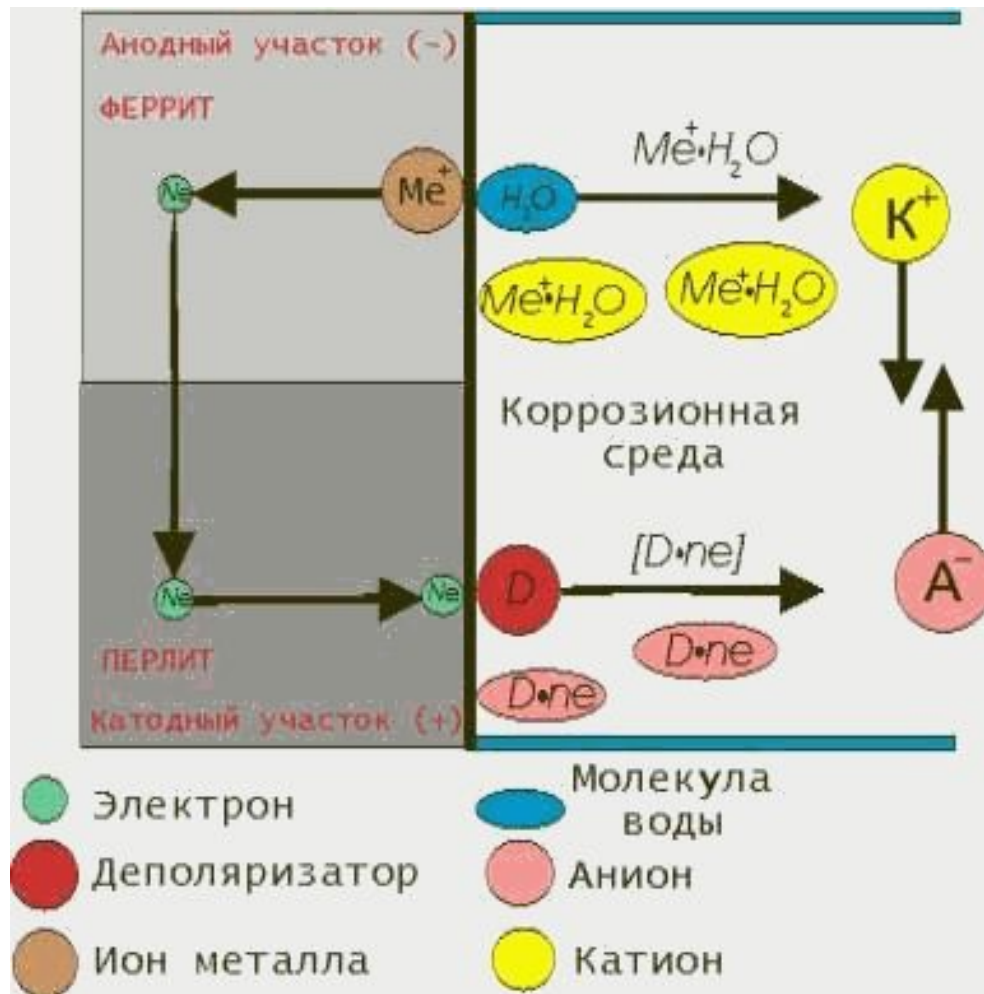






| Электрод | Электродная реакция | E° , В | Электрод | Электродная реакция | E° , В |
|----------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|--|-----------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ + e = Li | -3,04 | Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ + 2e = Ni | -0,24 |
| Rb ⁺ /Rb | Rb ⁺ + e = Rb | -2,92 | Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ + 2e = Sn | -0,136 |
| K ⁺ /K | K ⁺ + e = K | -2,92 | Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ + 2e = Pb | -0,126 |
| Ba ²⁺ /Ba | Ba ²⁺ + 2e = Ba | -2,90 | Fe ³⁺ /Fe | Fe ³⁺ + 3e = Fe | -0,036 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ + 2e = Ca | -2,87 | H ⁺ /H ₂ , Pt | H ⁺ + e = 1/2 H ₂ | 0,000 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ + e = Na | -2,713 | Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ + 2e = Cu | +0,337 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ + 2e = Mg | -2,38 | Cu ⁺ /Cu | Cu ⁺ + e = Cu | +0,52 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ + 3e = Al | -1,66 | Hg ₂ ²⁺ /Hg | Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg | +0,798 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ + 2e = Mn | -1,18 | Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ + e = Ag | +0,799 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ + 2e = Zn | -0,763 | Hg ²⁺ /Hg | Hg ²⁺ + 2e = Hg | +0,854 |
| Cr ³⁺ /Cr | Cr ³⁺ + 3e = Cr | -0,74 | Br ⁻ /Br ₂ , Pt | Br ₂ + 2e = 2Br ⁻ | +1,066 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ + 2e = Fe | -0,44 | Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt | Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻ | +1,359 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ + 2e = Cd | -0,402 | Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ + 3e = Au | +1,50 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ + 2e = Co | -0,27 | | | |





СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЯДА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ
В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25 °С

| Электрод | Электродная р-ция | E^0 , В |
|---|--|-----------|
| Li^+ ; Li | $\text{Li}^+ + e = \text{Li}$ | - 3,045 |
| K^+ ; K | $\text{K}^+ + e = \text{K}$ | - 2,925 |
| Ba^{2+} ; Ba | $\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$ | - 2,92 |
| Na^+ ; Na | $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ | - 2,714 |
| Mg^{2+} ; Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$ | - 2,356 |
| Al^{3+} ; Al | $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$ | - 1,67 |
| Ti^{2+} ; Ti | $\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$ | - 1,63 |
| Mn^{2+} ; Mn | $\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$ | - 1,18 |
| OH^- ; H_2 ; Pt | $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (газ) | - 0,828 |
| Zn^{2+} ; Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$ | - 0,763 |
| I^- ; I ₂ ; I ₂ | $\text{I}_2 + e = \text{I} + \text{I}^-$ | - 0,74 |
| Br^- ; IBr; I ₂ | $\text{I} + \text{Br} + e = \text{I} + \text{Br}^-$ | - 0,658 |
| Cl^- ; ICl; I ₂ | $\text{I} + \text{Cl} + e = \text{I} + \text{Cl}^-$ | - 0,557 |
| Fe^{2+} ; Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$ | - 0,440 |
| Cr^{3+} ; Cr^{2+} ; Pt | $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$ | - 0,424 |
| Cd^{2+} ; Cd | $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$ | - 0,402 |
| SO_4^{2-} ; PbSO_4 ; Pb | $\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ | - 0,351 |
| Ti^+ ; Ti | $\text{Ti}^+ + e = \text{Ti}$ | - 0,336 |
| Ni^{2+} ; Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$ | - 0,257 |
| H^+ ; CO_2 ; HCOOH; Pt | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$ | - 0,16 |
| I^- ; AgI; Ag | $\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$ | - 0,152 |
| Pb^{2+} ; Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ | - 0,125 |
| H^+ ; H_2 ; Pt | $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ (газ) | 0,000 |
| UO_2^{2+} ; UO_2^+ ; Pt | $\text{UO}_2^{2+} + e = \text{UO}_2^+$ | 0,05 |
| H^+ ; HCOOH; CH_2O ; Pt | $\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | 0,056 |
| Br^- ; AgBr; Ag | $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$ | 0,071 |
| Cu^{2+} ; Cu^+ ; Pt | $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ | 0,159 |
| Cl^- ; AgCl; Ag | $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | 0,222 |
| H^+ ; CH_2O ; CH_3OH ; Pt | $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$ | 0,232 |
| H^+ ; UO_2^{2+} ; U^{4+} ; Pt | $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,27 |
| Cu^{2+} ; Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ | 0,340 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; Pt | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 0,361 |
| Cu^+ ; Cu | $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$ | 0,520 |
| I_2 ; I^- ; Pt | $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ | 0,535 |
| I_3^- ; I^- ; Pt | $\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$ | 0,536 |
| H^+ ; CH_3OH ; CH_4 ; Pt | $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 0,59 |
| SO_4^{2-} ; Hg_2SO_4 ; Hg | $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$ | 0,615 |
| Fe^{3+} ; Fe^{2+} ; Pt | $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ | 0,771 |
| Hg^{2+} ; Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$ | 0,796 |
| Ag^+ ; Ag | $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ | 0,799 |
| Hg_2^{2+} ; Hg_2^{+} ; Pt | $2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$ | 0,911 |
| Br^- ; Br_2 ; Pt | $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$ | 1,065 |
| H^+ ; O_2 ; Pt | $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,229 |
| H^+ ; MnO_2 ; Mn^{2+} ; Pt | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,23 |
| Ti^{3+} ; Ti^+ ; Pt | $\text{Ti}^{3+} + 2e = \text{Ti}^+$ | 1,25 |
| Cl^- ; Cl_2 ; Pt | $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ | 1,358 |
| H^+ ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Cr^{3+} ; Pt | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,36 |
| H^+ ; Pb^{2+} ; PbO_2 ; Pt | $\text{PbO}_2(\text{a}) + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,468 |
| H^+ ; MnO_4^- ; Mn^{2+} ; Pt | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,51 |
| Au^{3+} ; Au | $\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$ | 1,52 |
| H^+ ; SO_4^{2-} ; PbSO_4 ; PbO_2 ; Pt | $\text{PbO}_2(\text{a}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,698 |
| H^+ ; MnO_4^- ; MnO_2 ; Pt | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,70 |
| Ce^{4+} ; Ce^{3+} ; Pt | $\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$ | 1,72 |
| Au^+ ; Au | $\text{Au}^+ + e = \text{Au}$ | 1,83 |
| H^+ ; F_2 ; Pt | $\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HF}(\text{aq})$ | 3,053 |

Законы электролиза. 3-ны Фарадея

Количественные закономерности, которым подчиняются процессы электролиза, установлены в 1833-1834г.г. М. Фарадеем:

- Количество вещества, участвующего в процессе электролиза, прямо пропорционально количеству затраченного электричества.
- Массы различных веществ, участвующих в процессе электролиза, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Из законов электролиза следует, что для электрохимического превращения эквивалента (эквивалентной массы) любого вещества требуется затратить одинаковое количество электричества. Эта величина F называется **числом Фарадея** и равна 96487Кл, или округленно 96500Кл. В технике её часто выражают в ампер-часах: **$1F = 96500Кл = 26,8 \text{ А-час}$** , таким образом, можно теоретически рассчитать массу гальванического покрытия ($m_{теор.}$) в зависимости от

затраченного количества электричества. На практике же масса осаждаемого покрытия ($m_{практ.}$) оказывается несколько меньше теоретически рассчитанной. Объясняется это наличием параллельных (побочных) процессов, например, восстановление водорода, химическое растворение электродов и др. для учёта влияния параллельных реакций используется понятие **выхода по току B_r** , которое характеризует ту часть количества электричества, которая затрачена на основную электродную реакцию, и может быть выражено через соотношение

$$B_r = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}} \cdot 100\%$$

Величина выхода по току показывает, насколько правильно и рационально организован процесс электролиза.