

# Электролиз

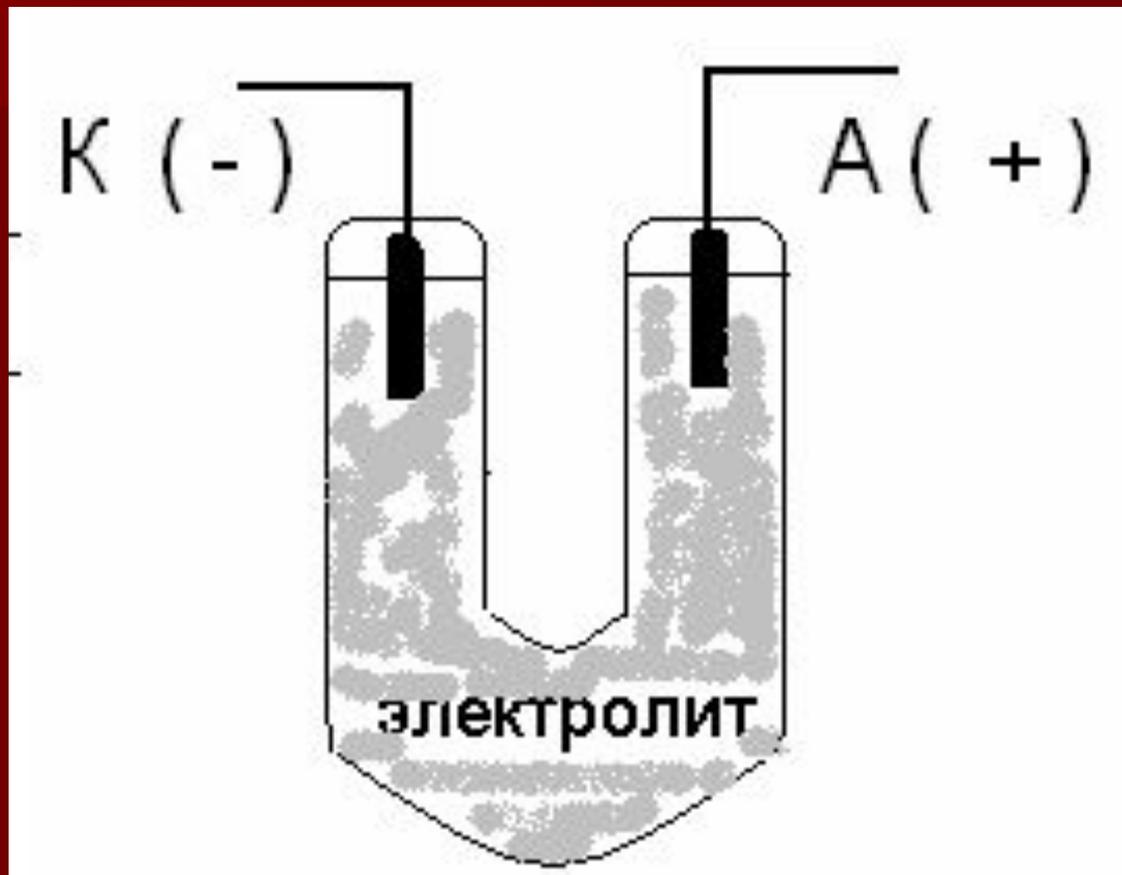
лекция подготовлена  
к.х.н. Востриковой Г.Ю.

- **Электролиз** - это совокупность процессов, которые протекают на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.
- Явление электролиза противоположно работе ГЭ, т.е. протекает процесс преобразования *электрической энергии* в *«химическую»*.



- Для проведения процесса электролиза используют специальные устройства — **электролизеры**.

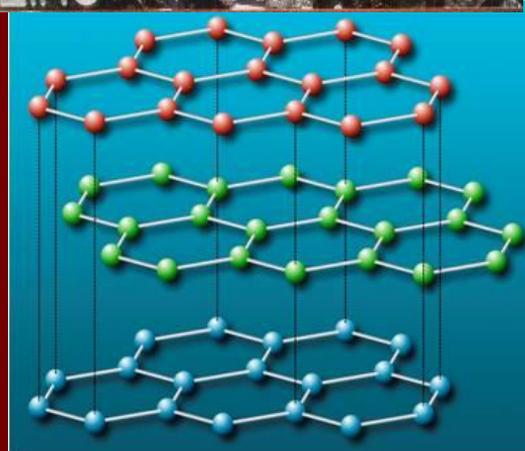
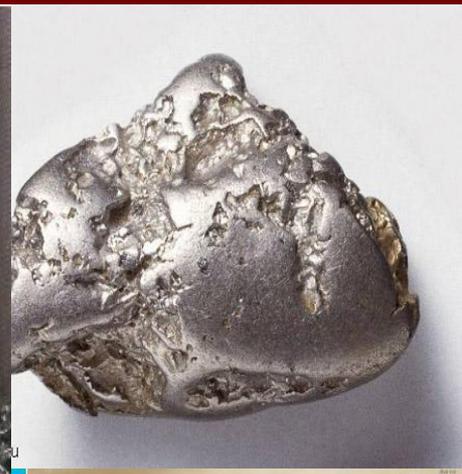
В лабораторных условиях электролизером служит стеклянная ячейка, состоящая из двух электродов и электролита. Электроды подключаются к внешнему источнику тока, но так как процесс электролиза противоположен работе ГЭ, то (-) полюс - **катод**, а (+) - **анод**.



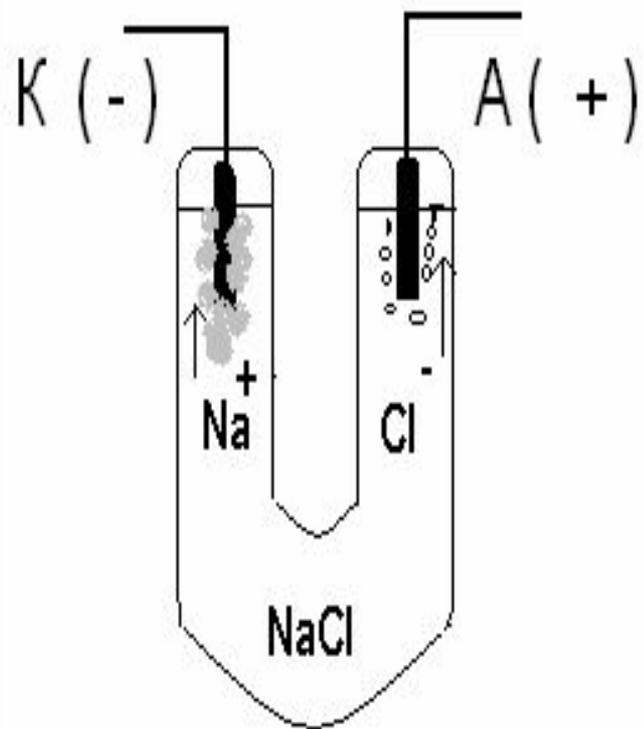
- На отрицательно заряженном электроде - катоде происходит **электрохимическое восстановление** частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде - аноде идет **электрохимическое окисление** частиц (атомов, молекул, анионов).

# АНОДЫ МОГУТ БЫТЬ:

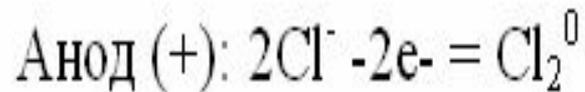
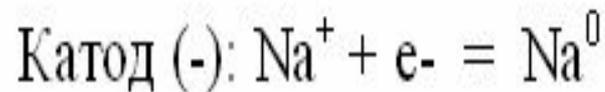
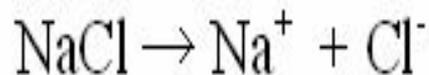
- **растворимые,** активные, когда в процессе электролиза окисляется материал анода (Zn, Fe, Cu);
- **нерастворимые,** инертные, неактивные, которые передают только (e-) - графит, платина.



# Пример: рассмотрим электролиз расплава – хлорида натрия NaCl.



При плавлении происходит диссоциация соли:



- На **катоде** - идет процесс **восстановления** катионов **Na<sup>+</sup>** электронами внешнего источника тока. Одновременно на **аноде** протекает **окисление** анионов **Cl<sup>-</sup>** за счет энергии внешнего источника тока.
- **Суммарная реакция электролиза:**
- $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2, \quad \Delta G > 0$
- Процессы электролиза расплавов солей и щелочей используются для промышленного получения ряда активных металлов от **Li.....до.....Al.**

# Растворы электролитов

- В случае *электролиза растворов электролита* следует учитывать, что кроме ионов электролита **MeA** → **Me(+)** + **A(-)**,

имеются продукты диссоциации воды:

- **H<sub>2</sub>O** → **H(+)** + **OH(-)**,
- которые при прохождении тока получают направленное движение к электродам и могут окисляться или восстанавливаться.
- **К (-):** ← ← Me<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O
- **А (+):** ← ← A<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O
- Между ними происходит своеобразное «соперничество».

- В водных растворах процессы осложняются за счет конкуренции воды, электродной поляризации (перенапряжение) и вторичных процессов.
- Электродная поляризация - это изменение электродного потенциала на электродах под действием электрического тока (на катоде  $E$  становится более отрицательное, а на аноде более положительное).

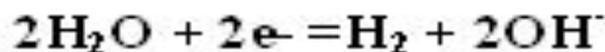
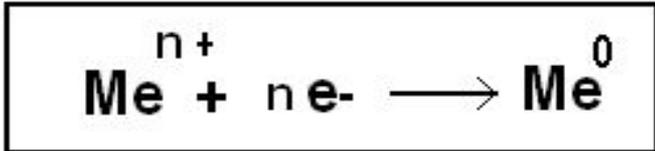
- **Перенапряжением электрода** называют разность между фактическим и теоретическим электродными потенциалами.  
Перенапряжение металлов настолько мало, что им пренебрегают. Велико перенапряжение водорода и кислорода.
- **Вторичные процессы** – это процессы адсорбции, диффузии, т.е. соединения ионов в молекулы.

# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ:

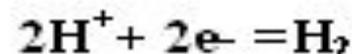
- На электродах в первую очередь протекают те процессы, которые требуют меньшей затраты энергии:
- на **катоде** сначала восстанавливаются те *катионы*, потенциал которых **наибольший**;
- на **аноде** – *анионы*, потенциал которых **наименьший**.

# Рассмотрим восстановление катионов из водных растворах на К (-):

Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	H <sup>0</sup> <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Au <sup>+</sup>
Катионы металлов от Li <sup>+</sup> до Al <sup>3+</sup> не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются ионы H <sup>+</sup> воды с образованием водорода	Катионы этих металлов восстанавливаются одновременно с ионами H <sup>+</sup> (воды)		Катионы данных металлов восстанавливаются практически полностью



в нейтрал. и щелочн



в кислых средах

## Рассмотрим окисление анионов из водных растворах на А (+):

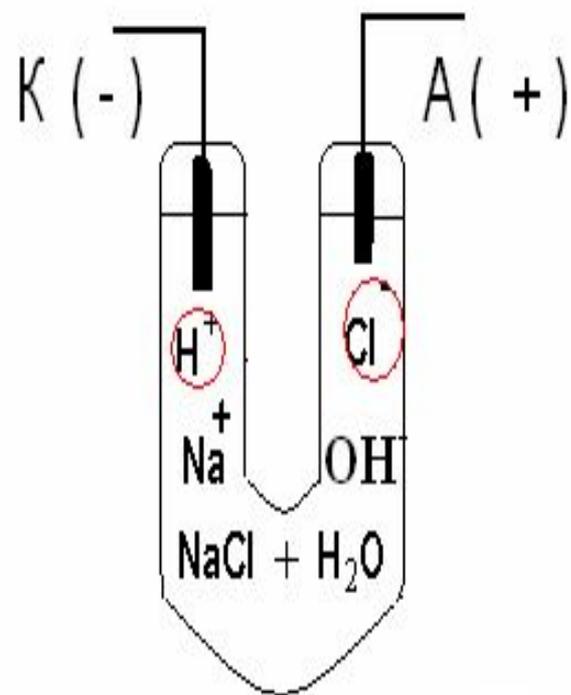
$S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-$	$OH^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}$ и $F^-$ - фторид анионы
Разряжаются на аноде легко	<b>Не</b> разряжаются на аноде, так как происходит окисление иона $OH^-$ воды
$A (+): 2Cl^- - 2e^- = Cl_2$	$A (+): 2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ нейтрал. и кислая среды  $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$ щелочн среда

При рассмотрении процессов, протекающих на электродах при электролизе, необходимо помнить, что потенциалы водородного и кислородного электродов зависят от реакции среды (**pH**).

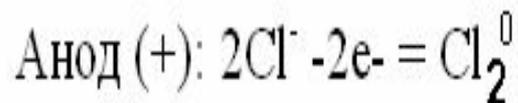
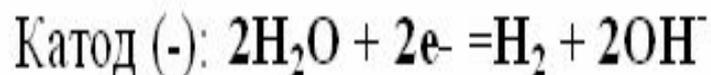
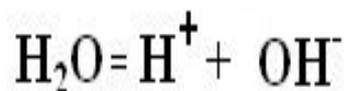
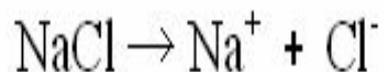
- Потенциалы водородного и кислородного электродов
- при различных значениях **pH** среды
- (T = 298 K, p = 101 кПа)

pH	0	7	14
$E_{\text{водородного электрода}}, \text{ В}$	0,00	-0,41	-0,83
$E_{\text{кислородного электрода}}, \text{ В}$	+1,23	+0,82	+0,40

# Пример: рассмотрим электролиз **водного раствора** – хлорида натрия NaCl



Диссоциация соли и воды:



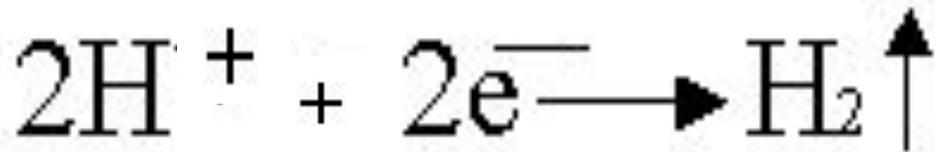
На аноде окисляются анионы  $\text{Cl}^-$ , а не кислород из молекул воды, так как электродный потенциал хлора равен +1,36 В. Это значение меньше, чем у кислорода, и следовательно, хлор отдает электроны легче, чем кислород

- $E_{\text{кислорода}} = +1,8 \text{ В.}$









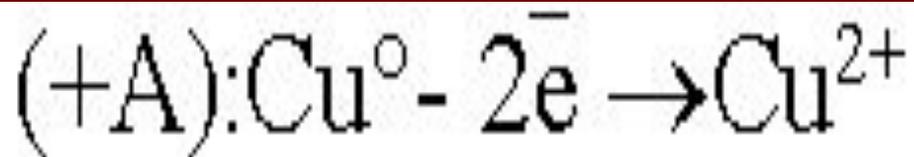
На аноде могут окисляться три вещества:  
анионы электролита, молекулы воды и сам активный анод.

$$E^{\circ}_{\text{SO}_4^{2-}} = +2,08\text{В}$$

$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = +1,41\text{В}$$

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

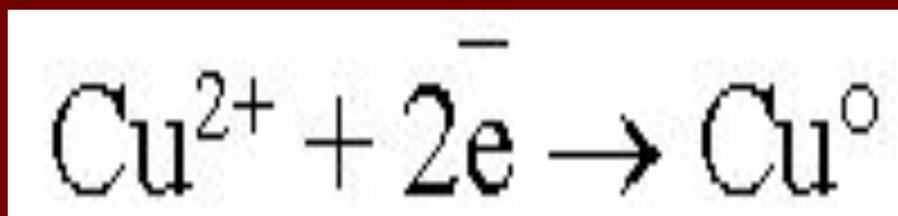
По соотношению потенциалов активный анод будет окисляться в первую очередь:



- В силу диффузии ионы меди из анодного пространства, где их концентрация высока, будут перемещаться к катоду.



Когда  $\text{Cu}^{2+}$  достигнет катода, то по соотношению потенциалов меди и водорода, начнется восстановление ионов меди



# ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- **Законы Фарадея**
- Законы Фарадея являются количественными законами электролиза.
- 
- ***Первый закон Фарадея:***
- Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества



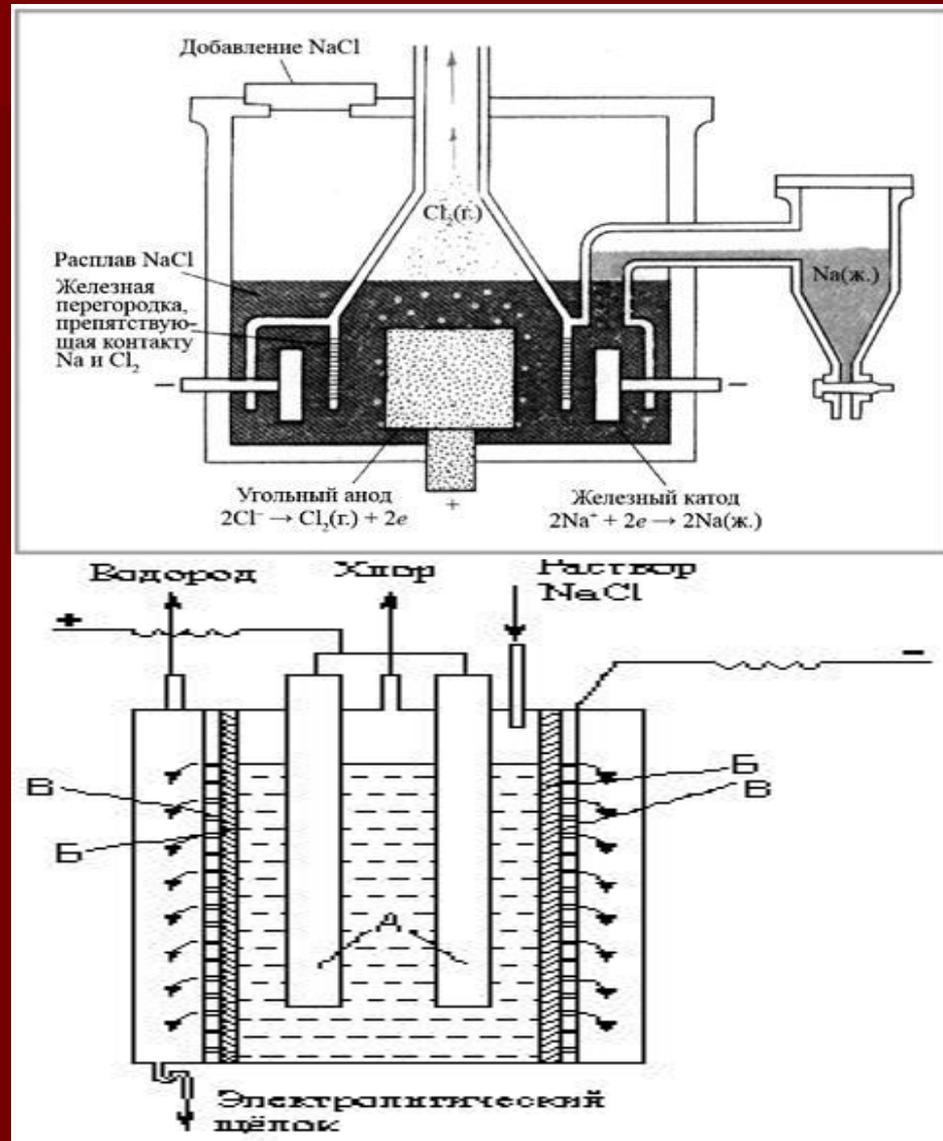
- ***Второй закон Фарадея:***
- При прохождении через расплав или раствор электролита 96500 Кл электричества на электродах выделяется 1 моль эквивалента вещества.
- - электрохимический эквивалент вещества.

$$m = M_{\text{э}} I t / F$$

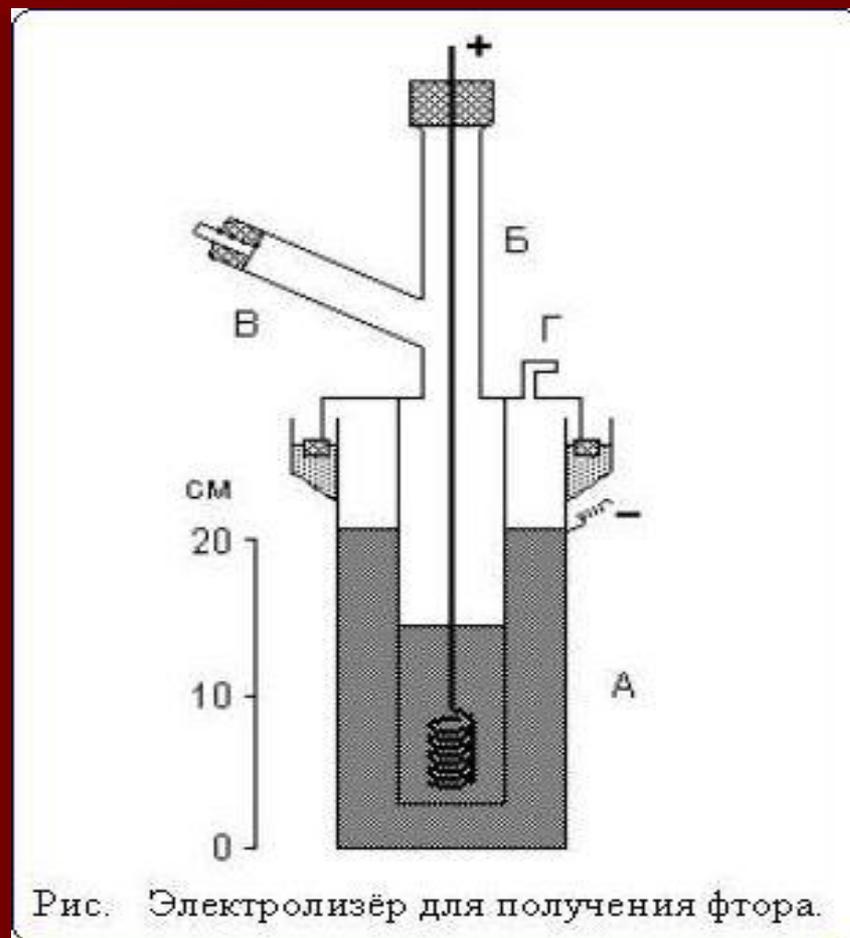
- - объединённый закон Фарадея.

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- Широко используется в различных областях промышленности.
- В **химической промышленности** распространены электролиз раствора NaCl с получением газообразного **хлора на аноде**, **водорода на катоде** и **раствора щелочи** в катодном пространстве.



- Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси  $\text{HF}$  и  $\text{NaF}$ , водород и кислород из воды.



- В металлургии получают металлы, стоящие правее алюминия (из водных растворов), а также электролиз используют для очистки металлов (рафинирование). В таких процессах **анодом** служит **очищаемый металл**. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. На катоде выделяется  $\text{Me}$  с более (+)  $E$ , а примеси остаются в растворе.

