

## Лекция «ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ»

### Перечень умений:

- составлять схемы электролиза,
- записывать уравнения катодного и анодного процессов, суммарное уравнение электролиза расплавов и растворов электролитов с инертным и растворимым анодами;
- производить количественные расчеты электролиза на основе закона Фарадея.

### План

1. Основные понятия
2. Поляризация электродов
3. Применение электролиза
4. Виды электролиза
  - 4.1 Электролиз расплава
  - 4.2 Электролиз раствора
5. Расчеты при электролизе

### 1 Основные понятия

Электролизом называется процесс разложения расплавов или растворов электролитов под действием постоянного электрического тока.

⚡ Электролиз - *превращение электрической энергии в химическую*, процесс протекает в электролизере.

*Электролизер* (электролитическая ячейка для электролиза) содержит раствор или расплав электролита (рис. 1), в который погружены два электрода.

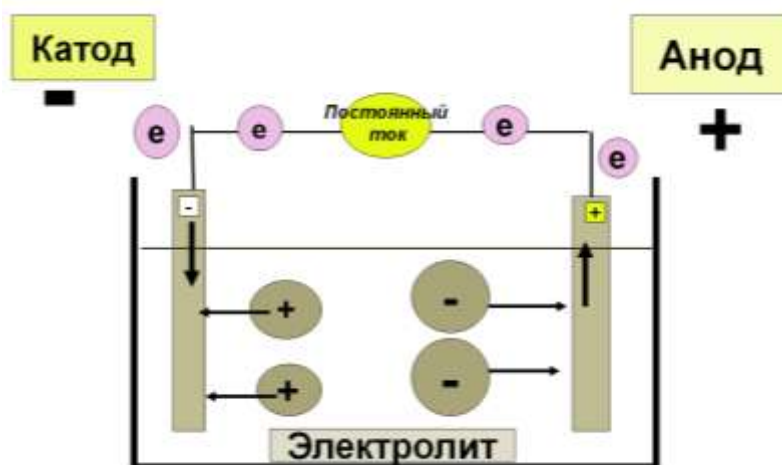


Рис. 1 Схема Электролизера

Окислительно-восстановительные реакции в электролизере, связанные с отдачей или присоединением электронов, происходят на электродах.

Электрод, на котором протекает процесс восстановления (*катод*) в электролизере подключен к отрицательному полюсу, а электрод, на котором протекает процесс окисления (*анод*) подключен к положительному полюсу внешнего источника тока. Электроны с анода уходят во внешнюю цепь.

### Запоминаем!!!

При электролизе **катод(-)** имеет отрицательный заряд, к нему движутся положительно заряженные катионы, которые принимают электроны и **восстанавливаются**.

**Анод (+)** – электрод, который имеет положительный заряд, к нему движутся отрицательно заряженные анионы, они отдают электроны аноду и **окисляются**.

В зависимости от природы **анода** источником этих электронов является:

- анод, который в этом случае является **растворимым (активным)**, т.е. при электролизе материал анода окисляется, обычно в этом случае аноды изготавливают из металлов средней и малой активности
- или анионы из раствора или расплава; в этом случае анод называется **нерастворимым (инертным)**, его изготавливают из инертных материалов: угольные, платиновые, иридиевые

Химические реакции, протекающие при электролизе, зависят от природы электролита, растворителя и материала электродов

## 2. Поляризация электродов

Потенциал электрода, через который проходит ток, отличается от потенциала электрода без тока.

Прохождение электрического тока через ячейку вызывает изменение потенциалов электродов. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении тока через этот электрод называется **поляризацией**.

Поляризация катодного процесса отрицательна, а анодного - положительна.

### Поясним это явление на примере.

Если опустить два инертных электрода, например угольных, в **расплав хлорида** меди  $\text{CuCl}_2$  и приложить к ним внешнее напряжение меньше 1В, то сначала ток проходит через электролит, затем ослабевает и совсем прекращается. **ПОЧЕМУ ЭТО ПРОИСХОДИТ?!**

В расплаве содержатся ионы:  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

При наложении внешнего напряжения

на катоде пойдет процесс восстановления:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ ,

а на аноде - процесс окисления:  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ .

На катоде выделяется медь, а на аноде выделяется хлор.

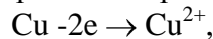
В результате изменяется материал электрода и его потенциал. Между двумя разными электродами, погруженными в электролит, возникает разность потенциалов, т.е. образуется гальванический элемент:

**C, Cu | CuCl<sub>2</sub> | Cl<sub>2</sub>, C.**

В данном гальваническом элементе согласно величинам электродных потенциалов медный электрод будет анодом, хлорный электрод - катодом

$$(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}; E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}) .$$

На аноде в гальваническом элементе будет протекать процесс окисления меди:



на катоде - процесс восстановления хлора:  $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Химические процессы, протекающие в гальваническом элементе, обратные процессам, протекающим при электролизе. Изменение потенциала электрода, обусловленное изменением материала электрода при прохождении тока, называется *химической поляризацией*.

ЭДС гальванического элемента, направлена против ЭДС внешнего источника тока, носит название *ЭДС поляризации*.

Величина поляризации в случае электролиза расплава хлорида меди может быть вычислена из величин стандартных потенциалов меди и хлора:

$$E = E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,36 - 0,34 = 1,02\text{В}.$$

Электролиз идет только тогда, когда внешнее напряжение будет превышать ЭДС поляризации. Поэтому электролиз расплава хлорида меди протекает при внешнем напряжении, превышающем 1,02 В.

Наименьшее напряжение, при котором возможен электролиз, называется *напряжением разложения U*:

$$U = E_a - E_k,$$

где  $E_a$  - потенциал разряда анодного процесса,  $E_k$  - потенциал разряда катодного процесса.

*Потенциал разряда* - минимальный потенциал, при повышении которого начинается устойчивое протекание электродного процесса данной природы.

Скорость электрохимической реакции зависит от значения потенциала. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии:

- а) подвод реагентов к электроду;
- б) собственно электрохимическая реакция, которая может включать в себя и химические реакции;
- в) отвод продуктов реакции от электрода.

Если все эти стадии протекают мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока равен равновесному (обратимому) потенциалу электродного процесса. Если все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию, то и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. поляризация.

Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса.

Соответственно в зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или *концентрационная, или электрохимическая* поляризация, которую еще называют перенапряжением.

*Химическая поляризация* возникает при использовании инертных электродов. Какими бы ни были инертные электроды (Pt, C, керамика), все они прекрасно адсорбируют газы. В электролизере образуется гальванический элемент (см. пример выше) Электродвижущая сила возникшего гальванического элемента направлена против внешнего напряжения и ослабляет его

Данный вид поляризации называется химическим по той причине, что электроды как бы меняют свою химическую природу

Поляризация играет отрицательную роль, так как она приводит к перерасходу электроэнергии. С химической поляризацией борются химическим путем. В раствор добавляют вещества, которые очищают электроды от поглощённых газов.

*Концентрационная поляризация* обычно происходит на активном аноде. Активный анод – анод участвующий в процессе окисления.

### **Рассмотрим на примере!**

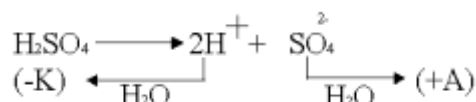
Электролиз раствора серной кислоты, на активном аноде (например: серебряном)

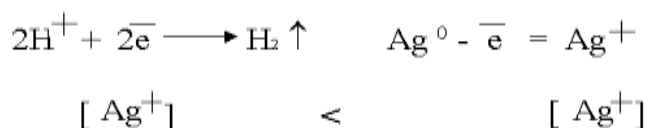
В растворе кислоты происходит процесс диссоциации и под действием тока катионы идут к катоду и восстанавливаются, анионы идут к аноду, но так как

$E^0_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}} = 2,01 \text{ В} > E^0_{Ag/Ag^+} = 0,8 \text{ В}$ , то (*Вспоминаем ЭХ Ряд напряжения металлов, чем меньше значение электродного потенциала, тем активнее металл и он легче окисляется*), на аноде окисление, следовательно значение потенциала должно быть

наименьшим. Будет окисляться серебро.  $Ag^0 - e^- = Ag^+$

Запишем процесс;





В силу диффузии ионы серебра от анода стремятся к катоду, где они начнут восстанавливаться как более сильные окислители. Поскольку диффузия в жидкостях медленная, концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в анодном пространстве намного выше чем в катодном. Вследствие этого в электролизере возникает концентрационный гальванический элемент. ЭДС возникшего концентрационного элемента также направлена против внешнего напряжения и ослабляет его. С концентрационной поляризацией бороться гораздо легче, чем с химической. Ее устраняют перемешиванием раствора.

**Перенапряжением** электрода называют разность между фактическим и теоретическим электродными потенциалами

Перенапряжение процессов катодного выделения и анодного растворения металлов, а также анодного окисления галогенов мало, и им обычно пренебрегают в ориентировочных расчетах.

Перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде - величина довольно большая. Она зависит от материала электрода, состояния его поверхности, плотности тока. Так, перенапряжение выделения водорода на электроде – катализаторе из платины, покрытой платиновой чернью, равно 0 В, а на гладкой платине около - 0,09 В, на угольном электроде приблизительно -0,6 В.

Электродные процессы при электролизе зависят от природы электролита, от того, находится ли электролит в виде расплава или используется его раствор, и от материала электродов.

### 3. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства. В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях.

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Основной промышленный способ получения алюминия – электролиз расплава оксида алюминия (рис.1):  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{расплав}]{\text{электролиз}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$

Температура плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чрезвычайно высока и составляет  $2050^\circ\text{C}$ . В связи с этим в процессе промышленного получения алюминия используют не оксид алюминия, а смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с криолитом  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , температура плавления которой существенно ниже ( $950^\circ\text{C}$ ).

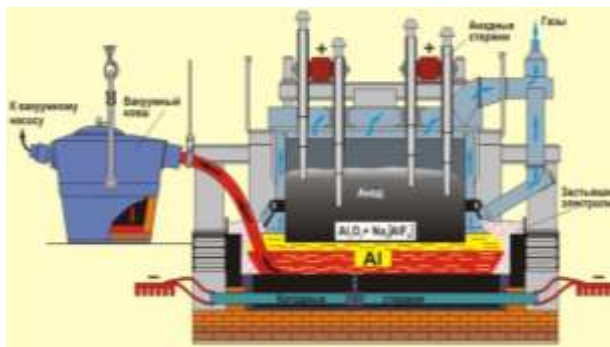


Рис.1 Схема электролиза расплава алюминия под слоем криолита.

Электролиз используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, золота, серебра, свинца, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл. На аноде растворяется основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, выпадают из анода в виде шлама.

Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия). При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом - или металл покрытия, или нерастворимый электрод. Получение гальванопокрытий, улучшающих свойства основного металла *гальваностегия*

## 4. Виды электролиза

### 4.1. Электролиз расплава

Рассмотрим электролиз расплава хлористого натрия. При высоких температурах кристаллическая решетка соли разрушается и образуется расплав, в котором ионы могут свободно перемещаться. Если в расплавленную соль погрузить два графитовых электрода и подключить к полюсам источник тока, то катионы  $Na^+$  будут перемещаться к катоду, а анионы  $Cl^-$  - к аноду.

*На катоде:* катионы  $Na^+$  присоединяют к себе электроны (восстанавливаются), образуя металлический натрий:  $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$

*Анод* выступает по отношению к анионам хлора как окислитель - отбирает у них электроны:  $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$ .

Уравнение электролиза:  $2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na + Cl_2$ .

### 4.2. Электролиз раствора

Частицы, способные восстанавливаться на катоде, являются окислителями, при наличии нескольких таких частиц раньше других восстанавливаются те, которые являются более *сильными окислителями*, т.е. частицы с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

В процессе катодного восстановления водных растворов катионы растворенных веществ конкурируют с молекулами растворителя –  $H_2O$  или (что термодинамически эквивалентно) с образующимися при диссоциации воды ионами водорода  $H^+$ .

ОВ-потенциал, характеризующий окислительные свойства воды при заданной величине pH, можно определить исходя как из ОВ-системы  $2H_2O/H_2$ , так и системы  $2H^+/H_2$ .

Стандартные значения потенциалов этих систем равны:  $E_{2H_2O/H_2}^0 = -0,83 \text{ В}$ ,  $E_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ В}$ . Они характеризуют окислительные свойства воды при pH = 14 и pH = 0 соответственно, при pH=7  $E_{2H_2O/H_2}^0 = E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41 \text{ В}$

**Процессы на катоде**, зависят от активности катионов металла, так как идет реакция восстановления, то реагируют наиболее сильные окислители (с наиболее положительным потенциалом).

С учетом сказанного все окислители – катионы металлов можно разделить на три группы:

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят правее водорода, к ним относятся ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Au^+$ , платиновых металлов.
2. Вместо катионов металлов, которые стоят левее водорода (от  $Li^+$  до  $Al^{3+}$  включительно), будут восстанавливаться молекулы воды  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ , а в кислой среде - ионы водорода  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ .
3. Металлы, расположенные между алюминием и водородом, будут восстанавливаться одновременно с молекулами воды.

#### Схема катодных процессов:

																
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
$Li^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Hg^{2+}$	$Pt^{2+}$	$Au^{3+}$
Только:						Одновременно:						Только:				
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$						$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$						$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$				
						$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$										

#### Процессы на аноде.

В этом случае, надо учитывать, из какого материала сделаны электроды. **Нерастворимые** (инертные) электроды (графит, платина) не участвуют в анодном процессе из-за высокого значения электродного потенциала, в то время как **растворимые** (активные) электроды участвуют в этом процессе, если потенциал металлического электрода имеет более отрицательное значение.

*Нерастворимые (инертные) электроды.* На аноде идет реакция окисления, поэтому в первую очередь должны реагировать сильные восстановители.

1. В первую очередь окисляются простые анионы ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^-$ ).
2. Вместо кислородосодержащих кислотных анионов ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) на аноде окисляются молекулы воды:  $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$
3. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы  $OH^-$ :  $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$ .

#### Схема анодных процессов:

$I^-$	$Br^-$	$Cl^-$	$OH^-$	$F^-$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$CO_3^{2-}$
$2I^- - 2e^- \rightarrow 2I \rightarrow I_2$			$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$				

*Растворимые (активные электроды)*

При использовании растворимых анодов (*Cu, Zn, Ag, Ni*) электроны отдают атомы металлов:  $Me^0 - ne = Me^{n+}$ , образующиеся при этом катионы металлов  $Me^{n+}$  переходят в раствор.

### 🚩 ПРИМЕР

Рассмотрим электролиз раствора бромида натрия. В растворе NaBr, кроме ионов  $Na^+$  и  $Br^-$  имеются молекулы воды, которые могут участвовать в электродном процессе.

На катоде молекулы воды могут присоединять электроны:  $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

На аноде молекулы воды могут отдавать электроны:  $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2$

И так, при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы:

на катоде:  $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$ ,  $E_{Na^+/Na}^0 = -2,1В$ ;

Поскольку раствор и NaBr имеет  $pH = 7$ , т.е.  $[H^+] = 10^{-7}$ , то электродный потенциал, для процесса восстановления ионов водорода будет отличаться от равновесного:  $E_{H^+/H_2} = -0,059 pH = 0,059 \cdot 7 = -0,413 В$ .

В первую очередь осуществляется тот процесс, который требует минимальной затраты энергии.

На катоде при электролизе раствора NaCl протекает следующий процесс:  $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$  (с наиболее положительным потенциалом)

На аноде при электролизе раствора NaCl могут протекать следующие процессы:

$2Br^- - 2e^- = Br_2$ ,  $E_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,08В$ ,

$H_2O - 2e^- = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ ,  $E_{O_2/H_2O} = 1,23 В$

Следовательно, в первую очередь будет окисляться бромид-ион (с наименьшим значением потенциала).

Суммарный процесс электролиза раствора хлористого натрия выглядит так:

$2H_2O + 2NaBr \xrightarrow{\text{элек}} H_2 + 2NaOH + Br_2$

## 5. Расчеты при электролизе

Соотношение между количеством электричества  $q$ , прошедшим через электролит, и массой вещества, выделившегося при этом на электродах, выражают законы Фарадея.

*Первый закон Фарадея:* масса вещества  $m$ , выделившаяся на электродах, пропорциональна количеству электричества  $Q$ , прошедшему через электролит, т.е.  $m = k \cdot Q$

*Второй закон Фарадея* раскрывает физический смысл  $k$  – коэффициента пропорциональности. Установлено, что если через раствор электролита проходит 1 фарадей электричества ( $F = 96500$  Кл), то при этом выделяется электрохимический эквивалент вещества, равный отношению молярной массы эквивалента ( $M_{\text{э}}$ ) к постоянной Фарадея,

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

Объединяя оба выражения, получим расчетную формулу:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot Q}{F}$$

Часто задача формулируется так, что приходится использовать закон Ома:

$$Q = I \cdot t$$

где  $I$  - сила тока в амперах,  $t$  - время в секундах.

При вычислении объемов выделившихся газов уравнение законов Фарадея имеет вид:

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

где  $V$  - объем выделившегося газа, л;  $V_{\text{э}}$  - эквивалентный объем л/моль

Исходя из законов Фарадея, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока

✚ Пример.

Опишите электролиз раствора сульфата меди (II) при применении анода: 1) из графита; 2) из меди.

Решение. В первом случае схемы электродных процессов и уравнение электролиза следующие:  $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

К-:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ .

А+:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ;

Вторичный процесс:

$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ,

пространстве образуется кислая среда

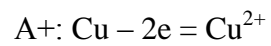
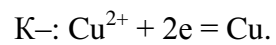
Суммарное уравнение:

$2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из общего уравнения следует, что образуется медь (на катоде), кислород (на аноде) и серная кислота (в растворе).

Во втором случае:





Видно, что в данном случае новых веществ не образуется; происходит перенос меди с анода на катод: на аноде медь окисляется (переходит в раствор), а на катоде восстанавливается (осаждается). Такие процессы используются при очистке металлов от примесей, нанесении металлических покрытий и т.д.