

Электролиз

Электролизом называются окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах в растворе или расплаве электролита под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Прибор, в котором проводят электролиз, называют электролизером. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления – присоединения окислителем электронов, поступающих из электрической цепи, а на положительном электроде (аноде) – процесс окисления – переход электронов от восстановителя в электрическую цепь.

Таким образом, *распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента.* Причина этого заключается в том, что процессы, протекающие при электролизе, в принципе обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. При электролизе процессы осуществляются за счёт энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нём химической реакции превращается в электрическую энергию. Для процессов электролиза $\Delta G > 0$, т.е. при стандартных условиях они самопроизвольно не идут.

Электролиз расплавов. Рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия (рис. 1). Это простейший случай электролиза, когда электролит состоит из

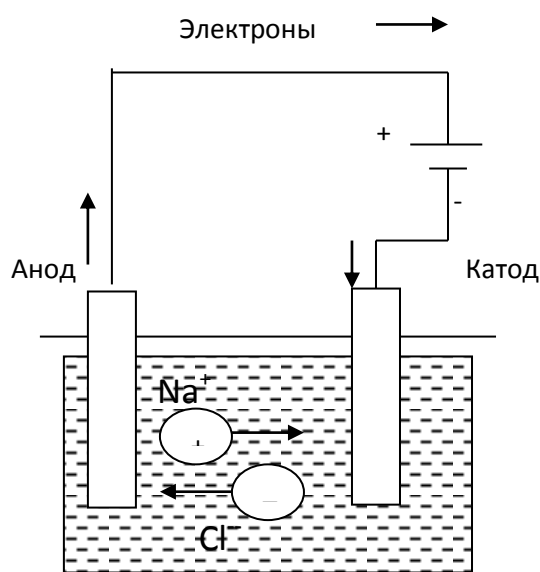


Рис. 1. Схема электролиза расплава хлорида натрия

одного вида катионов (Na^+) и одного вида анионов (Cl^-) и никаких других частиц, могущих участвовать в электролизе, нет. Процесс электролиза расплава NaCl идёт следующим образом. С помощью внешнего источника тока электроны подводятся к одному из электродов, сообщая ему отрицательный заряд. Катионы Na^+ под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами. Этот электрод является катодом, и на нём идёт процесс восстановления катионов Na^+ . Анионы Cl^-

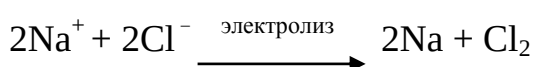
движутся к положительному электроду и, отдав электроны аноду, окисляются. Процесс электролиза наглядно изображают схемой, которая показывает диссоциацию электролита, направление движения ионов, процессы на электродах и выделяющиеся вещества. Схема электролиза расплава хлорида натрия выглядит так:



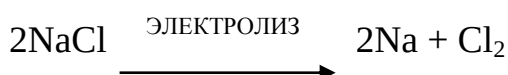
(-) Катод: Na^+ Анод (+): Cl^-



Суммарное уравнение:



или в молекулярном виде



В результате процесса электролиза хлорид натрия разлагается на простые вещества — металлический натрий и газообразный хлор. Ни при каких других условиях, кроме электролиза, разложение хлорида натрия не происходит.

Электролиз расплава хлорида кальция ($t_{\text{пл.}} = 772^\circ\text{C}$) используется в промышленности для получения металлического кальция:



Основной промышленный способ получения алюминия — электролиз расплава оксида алюминия



Температура плавления Al_2O_3 чрезвычайно высока и составляет 2050°C .

В связи с этим в процессе промышленного получения алюминия используют не оксид алюминия, а смесь Al_2O_3 с криолитом Na_3AlF_6 , температура плавления которой существенно ниже (950°C).

При электролизе расплавов солей на катоде всегда осуществляется процесс восстановления ионов металла, независимо от положения данного металла в электрохимическом ряду активности металлов.

Эта реакция является окислительно-восстановительной: на аноде протекает процесс окисления, на катоде — процесс восстановления.

В процессах электролиза растворов электролитов могут участвовать молекулы воды и имеет место поляризация электродов.

Поляризация и перенапряжение. Потенциалы электродов, определённые в растворах электролитов в условиях отсутствия в цепи электрического тока, называются равновесными потенциалами (в стандартных условиях – стандартные электродные потенциалы). При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. *Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:*

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p,$$

где $\Delta\varphi$ - поляризация;

φ_i – потенциал электрода при прохождении тока;

φ_p – равновесный потенциал электрода.

Когда известна причина изменения потенциала при прохождении тока вместо термина «поляризация», используют термин «*перенапряжение*». Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности тока, протекающего через электрод. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи; поэтому ток относят обычно к единице площади поверхности. *Отношение тока I к площади электрода S называют плотностью тока i :*

$$i = \frac{I}{S}.$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизёра, т.е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации ($\Delta\varphi_k$) потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации ($\Delta\varphi_a$) потенциал анода становится более положительным.

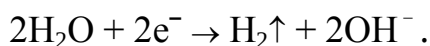
Электролиз растворов электролитов.

При электролизе водных растворов различных солей окислительно-восстановительные процессы на катоде и аноде зависят от окислительной способности катионов металла и характера аниона соли. Для определения результатов электролиза водных растворов существуют следующие правила:

Катодные процессы.

Процесс на катоде зависит от положения металла в электрохимическом ряду металлов.

1. Если катион электролита находится в начале ряда напряжений (по Al включительно), то на катоде идет процесс восстановления воды (выделяется H_2). Катионы металла не восстанавливаются, остаются в растворе.



2. Если катион электролита находится в ряду напряжений между алюминием и водородом, то на катоде восстанавливаются одновременно и ионы металла, и молекулы воды.

3. Если катион электролита находится в ряду напряжений после водорода, то на катоде идет только процесс восстановления ионов металла.



4. Если в растворе находится смесь катионов разных металлов, то первыми восстанавливаются катионы металла, расположенного правее в электрохимическом ряду напряжений.

Анодные процессы.

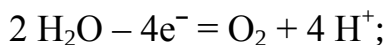
На аноде в первую очередь идут процессы, характеризующиеся наименьшим электродным потенциалом, т.е. в первую очередь окисляются сильные восстановители.

Аноды подразделяют на инертные (нерастворимые) и активные (растворимые). Первые изготавливают из угля, графита, титана, платиновых металлов, имеющих значительный положительный электродный потенциал или покрытых устойчивой защитной плёнкой, служащих только проводниками электронов. Вторые – из металлов, ионы которых присутствуют в растворе электролита – из меди, цинка, серебра, никеля и др.

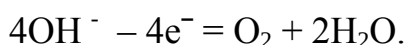
1. На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородосодержащих кислот и их солей, а также HF и ее солей (фторидов) происходит электрохимическое окисление гидроксид-ионов с выделением кислорода.

В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями:

а) в кислой и нейтральной среде

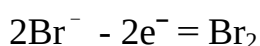


б) в щелочной среде



Процесс на аноде зависит от природы аниона.

2. При электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде идет процесс окисления аниона. Анионы при их достаточной концентрации легко окисляются до соответствующих простых веществ. Молекулы воды не принимают участия в анодном процессе.



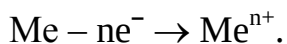
По способности окисляться анионы располагаются в следующем порядке:



восстановительная активность уменьшается

3. Особым случаем электролиза является электролиз с растворимым анодом. Растворимые аноды изготавливают из меди, серебра, цинка, никеля, железа и других металлов.

Растворимый анод при электролизе подвергается окислению:



Образующиеся ионы металла переходят в раствор. Этот процесс требует меньших затрат энергии, чем процесс окисления любых анионов или молекул воды. Поэтому именно этот процесс является основным анодным процессом.

Перешедшие в раствор катионы металла Me^{n+} перемещаются к катоду и могут принять участие в катодном процессе.

Выход по току. Если потенциалы двух или нескольких электродных реакций равны, то эти реакции протекают на электроде одновременно. При этом прошедшее через электрод электричество расходуется на все эти реакции. Доля количества электричества, расходуемая на превращение одного из веществ (B_j), называется *выходом по току этого вещества*:

$$(B_j) \% = (Q_j/Q) \cdot 100,$$

где Q_j – количество электричества, израсходованное на превращение j -го вещества; Q – общее количество электричества, прошедшее через электрод.

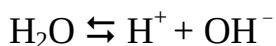
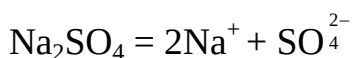
Закон Фарадея. Теоретическое соотношение между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, окисленного или восстановленного на электроде, определяется законом Фарадея, согласно которому *масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, а также масса веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через электролит электричества и молярным массам эквивалентов веществ*: $m = M_3 It/F$,

где m – масса электролита, подвергшаяся химическому превращению,

или масса веществ – продуктов электролиза, выделившихся на электродах, г; M_3 – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея – 96500 Кл/моль.

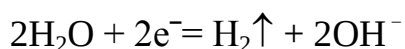
Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора сульфата натрия с угольным (инертным) анодом?

Решение.



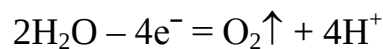
(-) К

$\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$

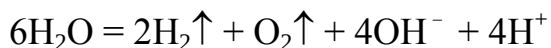


А (+)

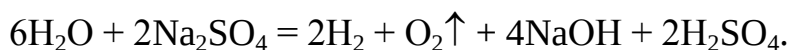
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O} (\text{OH}^-)$



Суммарное уравнение:



или в молекулярной форме



В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и ионы OH^- , т.е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счёт образования серной кислоты. Если катодное и анодное пространство не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду, и уравнение примет вид



Итак, электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, а растворённая соль остаётся неизменной.

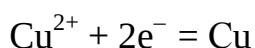
Пример 2. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с угольным анодом?

Решение.



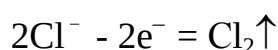
(-) К

Cu^{2+} , H_2O (H^+)

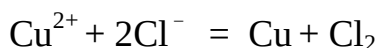


А (+)

Cl^- , H_2O (OH^-)



Суммарное уравнение:



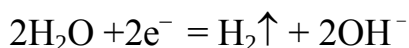
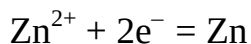
или в молекулярной форме: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$.

Пример 3. Как протекает процесс электролиза раствора сульфата цинка с инертным анодом?

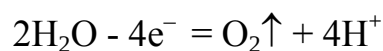
Решение.



(-) К



(+) А



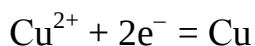
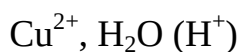
Суммарное уравнение реакции в данном примере написать нельзя, т.к. неизвестно, какая часть общего количества электричества идет на восстановление воды, а какая – на восстановление ионов цинка.

Пример 4. Как протекает электролиз водного раствора сульфата меди (II) с активным анодом?

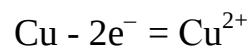
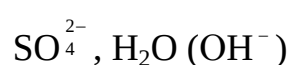
Решение.



(-) К



А (Cu) (+)

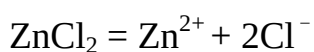


Ионы меди перемещаются от анода к катоду и восстанавливаются до чистой меди. Суммарное уравнение электролиза с растворимым анодом написать нельзя.

Концентрация CuSO_4 в растворе при этом останется постоянной. Этот процесс применяется для электролитической очистки меди (электролитическое рафинирование).

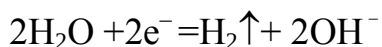
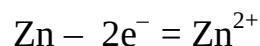
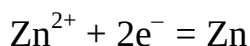
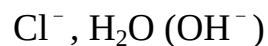
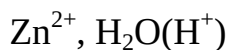
Пример 5. Как протекает электролиз водного раствора хлорида цинка с активным анодом?

Решение.



(-) К

А (Zn) (+)



Пример 6. Определите массу цинка, которая выделится на катоде при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 часа при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 50%.

Решение. В соответствии с законом Фарадея определим массу цинка, который выделился бы, если бы на катоде протекал один процесс:

$$m = \frac{M_z \cdot I \cdot t}{F} = \frac{32,7 \cdot 26,8 \cdot 3600}{96500} = 32,7 \text{ г}$$

Выход цинка по току равен

$$B = \frac{Q_j}{Q} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{Zn}}}{m} \cdot 100\%$$

Отсюда масса выделившегося цинка составляет:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{m \cdot B}{100\%} = \frac{32,7 \cdot 50\%}{100\%} = 16,35 \text{ г}$$

Применение электролиза. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы он не применялся. В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных ЭС. Электролизом солей получают различные металлы: Cu, Zn, Cd, Ni, Mn и др. металлы. Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия). Электролизом воды получают O₂, H₂, Cl₂ и щёлочи из раствора хлорида натрия. Электролиз используют для зарядки аккумуляторов