

# Лабораторная работа

## Электролиз

### Цель работы

Изучение электрохимического процесса – электролиза, катодных и анодных реакций, протекающих на электродах, рассмотрение последовательности восстановления и окисления веществ на электродах при электролизе водных растворов солей; экспериментальное исследование процессов, протекающих на нерастворимых электродах при электролизе водных растворов электролитов.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

### Теоретические положения

Электролизом называют совокупность процессов раздельного окисления и восстановления, осуществляемых на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока от внешнего источника. При электролизе электрическая энергия превращается в химическую.

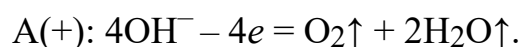
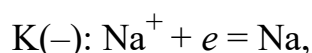
Электролиз проводится в электролизерах, основными составными частями которых являются два электрода и ионный проводник (электролит) между ними. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления, на положительном электроде (аноде) – процесс окисления.

На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители – ионы металлов той электрохимической системы, которой отвечает наиболее положительное значение электродного потенциала. Так, если в электролите находятся ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , то при электролизе на катоде будут восстанавливаться ионы серебра  $\text{Ag}^+$ , затем –  $\text{Ni}^{2+}$  никеля и последними –  $\text{Cd}^{2+}$  кадмия в порядке уменьшения их стандартных электродных потенциалов: Схематически эти процессы на примере расплава NaOH можно представить следующим образом:

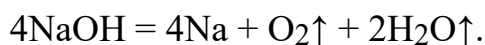
1. Ионный состав электролита:



## 2. Электродные процессы:



## 3. Полное уравнение электролиза:



При электролизе растворов электролитов происходит конкуренция между растворенным веществом и растворителем за участие в электродном процессе. Поэтому состав продуктов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит в первую очередь от концентрации раствора. Рассмотрим процессы электролиза разбавленных водных растворов электролитов, в которых концентрация ионов не превышает 1 моль/л.

Для объяснения электродных процессов, происходящих при электролизе разбавленных растворов, можно руководствоваться следующими правилами:

1) на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы с наиболее высокими значениями  $E^0$ .

Если значение  $E^0$  катиона значительно ниже чем  $-0,41$  В (например,  $-1$  В и менее), то на катоде восстанавливаются молекулы воды с выделением водорода и накоплением в растворе гидроксид-ионов:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ .

При  $E^0$  катиона значительно выше чем  $-0,41$  В (например,  $-0,15$  В и более) на катоде восстанавливаются только ионы металла:  $M^{n+} + ne = M$ .

При промежуточных значениях  $E^0$  катиона происходит восстановление и воды и ионов металла;

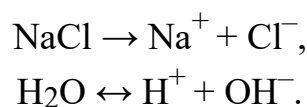
2) на аноде в первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их  $E^0$ , не превышающих  $+1,5$  В.

Кислородсодержащие анионы, характеризующиеся слишком высокими для восстановителей значениями  $E^0$ , в водных растворах не окисляются; вместо них на аноде окисляется вода с выделением кислорода и накоплением в растворе ионов водорода. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы  $\text{OH}^-$ , как и в расплаве  $\text{NaOH}$ .

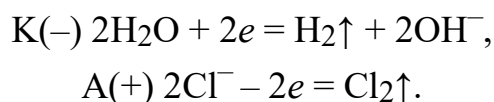
Рассмотрим электролиз растворов хлорида и сульфата натрия.

Электролиз раствора хлорида натрия  $\text{NaCl}$

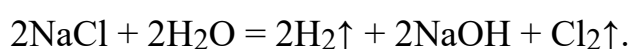
1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:

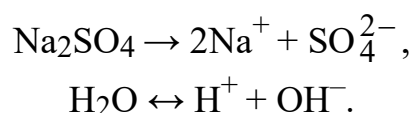


3. Полное уравнение электролиза:

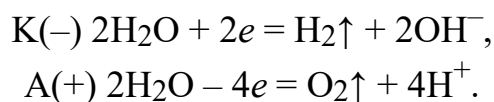


Электролиз раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

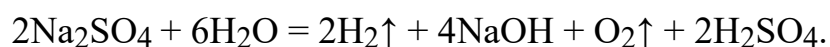
1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:



3. Полное уравнение электролиза:



Если электроды изготовлены из металла, способного окисляться при том напряжении, при котором проводят электролиз, ионы из раствора на аноде окисляются. Источник тока получает электроны от атомов металла, из которых состоит анод. В результате атомы металла, теряя электроны, из анода переходят в виде ионов в раствор: анод растворяется. Ионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются к катоду и восстанавливаются на нем. На катоде происходит отложение металла принесенного с анода. Подобная разновидность электролиза называется электролизом с растворимым анодом. Электролиз с растворимым анодом широко применяется в технике; это электролитическая очистка металлов от примесей, т.е. электрорафинирование

металлов, а также гальваностегия и гальванопластика, являющиеся разновидностями гальванотехники.

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза.

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл (А·с). эта величина называется постоянной Фарадея  $F$ .

Первый и второй законы электролиза вместе описываются следующим выражением:

$$m_B = \frac{M_{\text{Э(В)}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где  $m_B$  – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г.;  $M_{\text{Э(В)}}$  – масса моля эквивалентов, г/моль;  $I$  – ток, А;  $\tau$  – продолжительность электролиза, с;  $F$  – число Фарадея 96500 Кл/моль.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

При электролизе доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} 100,$$

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

Итак, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Последовательность электродных процессов при электролизе растворов определяется значениями потенциалов этих процессов и поляризацией при их протекании.

Минимальное напряжение электрического тока, приложенное к электродам электролизера, называется его потенциалом разложения. Однако на практике, чтобы начался электролиз, к электродам приходится прикладывать напряжение, заметно превышающее потенциал разложения вещества.

Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения называется электрохимической поляризацией или просто поляризацией.

Поляризацию можно осуществить включением электрода в цепь постоянного тока. Для этого необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов – изучаемого и вспомогательного. Включая ее в цепь постоянного тока, можно сделать изучаемый электрод катодом или анодом. Такой способ поляризации называется поляризацией от внешнего источника электрической энергии. Поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, поэтому различают катодную и анодную поляризации  $\Delta E_k$  и  $\Delta E_a$ . Изменение потенциала при прохождении тока также называется перенапряжением. Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному восстановлению водорода (водородное перенапряжение). Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция; в) отвод продуктов реакции от электрода. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением). В зависимости от типа замедленной стадии поляризация может быть снижена перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов, площади поверхности электродов.

### **Задания для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Электролиз» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Что называют электролизом? При каких условиях возможен электролиз?

3.2. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?

3.3. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?

### **Оборудование и реактивы**

Оборудование: устройство выпрямительное ВСА-5К-У3 (источник постоянного тока), электрохимическая установка для изучения электролиза (электролизер): U-образный сосуд, нерастворимые угольные электроды. Реактивы: растворы солей сульфата меди, сульфата натрия, иодида калия, фенолфталеина, лакмуса, крахмала.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- познакомиться с описанием и применением выпрямительного устройства ВСА-5К-У3;
- провести эксперимент в соответствии с его описанием и соблюдением техники безопасности.
- составить схемы электролиза растворов солей с указанием продуктов электролиза и объяснением электродных процессов.

### **Методика и порядок выполнения работы**

1. Познакомьтесь с описанием устройства выпрямительного ВСА-5К-У3.

**Назначение выпрямителя.** Выпрямитель используется в качестве источника постоянного (выпрямленного) тока.

**Устройство выпрямителя.** Несущей конструкцией выпрямителя служит шасси, на котором смонтированы регулируемый трансформатор, кремниевые диоды, предохранитель в цепи переменного (входной) и в цепи постоянного подключения тока (выходной), клемма « $\approx 220$ » для подключения напряжения питания и клемма «+» «-» для подключения нагрузки, совмещенный переключатель для включения напряжения питания и переключения ступеней.

Для доступа к присоединительным клеммам и предохранителям в кожухе имеются закрывающиеся люки.

К шасси крепится передняя панель, на которой размещены амперметр и вольтметр в выходной цепи, и световой индикатор, сигнализирующий о включенном состоянии выпрямителя.

**Принцип работы выпрямителя.** Выпрямитель обеспечивает плавную регулировку выпрямленного напряжения. Включение напряжения питания и переключения ступеней производится совмещенным переключателем, а регулирование напряжения в пределах каждой ступени осуществляется вращением ручки регулятора напряжения.

**Указание мер безопасности.** Не допускается эксплуатация выпрямителя при токе нагрузки выше 12 А. Запрещается снимать кожух, открывать люки при включенном состоянии в сеть выпрямителя. Перед вводом в эксплуатацию выпрямитель обязательно заземлить.

2. Проведите опыты по электролизу водных растворов солей (опыт №1, опыт №2, опыт №3).

### **Опыт №1. Электролиз раствора сульфата меди**

В электролизер налейте 0,5 М раствор сульфата меди. Опустите в оба колена электролизера угольные электроды, присоедините их к источнику постоянного тока и пропускайте ток в течение 5–10 мин. К раствору на анодном участке добавьте раствор лакмуса. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах. Промойте электроды и электролизер дистиллированной водой.

### **Опыт №2. Электролиз раствора сульфата натрия**

В электролизер налейте 0,5 М раствор сульфата натрия, прибавьте в оба колена сосуда 3–4 капли раствора лакмуса и пропускайте ток в течение 5–10 мин. Как изменится окраска раствора на катодном и анодном участках? Какие газы выделяются на электродах? Напишите уравнения электродных процессов.

### **Опыт №3. Электролиз раствора иодида калия**

В электролизер налейте 0,5 М раствор иодида калия, прибавьте в оба колена сосуда по 3–4 капли раствора фенолфталеина. Пропускайте ток в течение 5–10 мин. Наблюдайте выделение пузырьков газа и окрашивание раствора у катода. К раствору в анодной части прибавьте 2 капли раствора крахмала. Отметьте наблюдения. Составьте уравнения химических реакций, протекающих на электродах.

## Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение;
- г) порядок выполнения работы;
- д) **схемы электролиза растворов иодида калия, сульфата меди,**

**сульфата натрия;**

**е) выводы.**

## Контрольные вопросы и задачи

1. Какие электроды при электролизе называются катодом и анодом? Какие процессы протекают на этих электродах при электролизе?

2. Чем отличается электролиз водных растворов электролитов от электролиза их расплавов?

3. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе разбавленных растворов: а) хлорида магния; б) сульфата магния; в) нитрата калия на угольных электродах.

4. Составьте схемы электролиза водного раствора хлорида цинка если: а) анод цинковый; б) анод угольный.

5. Почему для электролиза не применяется переменный ток?

6. При электролизе, каких водных растворов ( $KCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $ZnSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) происходит разложение воды?

7. Приведите обобщенную формулировку законов Фарадея для процесса электролиза и его математическое выражение.