

## Лекция №8

### Электролиз

*Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролитов.*

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу внешнего источника тока присоединяют катод, а к положительному полюсу – анод, после чего погружают их в электролизер с раствором или расплавом электролита. На поверхности катода ионы, молекулы или атомы присоединяют электроны, т.е. протекает реакция электрохимического восстановления. На аноде (положительном электроде) происходит отдача электронов, т.е. реакция окисления.

Таким образом, *сущность электролиза:*

Катод (–): *восстановление;*

Анод (+): *окисление.*

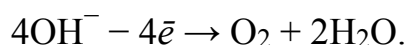
Возможными **анодными процессами** при электролизе являются:

1. Растворение электрохимически активного металла (растворимый анод)

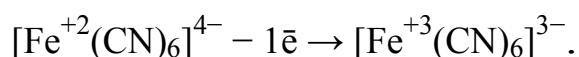
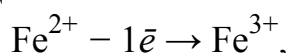


2. Разряд анионов из раствора или расплава электролита на инертном (нерастворимом) аноде.

Примером такого процесса может служить анодное выделение кислорода при электролизе воды:



3. Перемена валентности ионов в сторону увеличения положительного заряда:



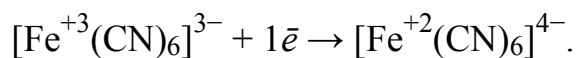
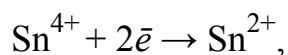
*Из числа возможных анодных процессов в первую очередь идет процесс с наиболее отрицательным потенциалом.*

Возможными **катодными процессами** при электролизе являются:

1. Разряд катионов металла или водорода:



2. Изменение валентности ионов, присутствующих в растворе, в сторону уменьшения их положительного заряда или увеличения отрицательного заряда:



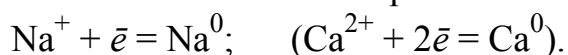
*Из числа возможных катодных процессов, в первую очередь идет процесс с наиболее положительным потенциалом.*

В случае близости потенциалов катодных процессов возможно их одновременное протекание.

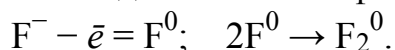
В результате электролиза выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления, которые, в зависимости от условий, могут вступать в реакции с растворителем, материалом электрода и т.п., — так называемые вторичные процессы.

Окислительно-восстановительное действие электрического тока может быть во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей. Меняя напряжение на электродах, можно создать почти любой силы окислители и восстановители, которыми являются электроды электролитической ванны или электролизера.

Например, известно, что ни один самый сильный химический окислитель не может отнять у фторид-иона  $\text{F}^-$  его электрон. Но это возможно при электролизе, например, соли  $\text{NaF}$  ( $\text{CaF}_2$ ). В этом случае на катоде выделяется из ионного состояния металлический натрий или кальций:

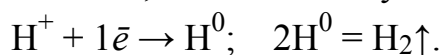


На аноде окисляется фторид-ион, переходя в свободное состояние:

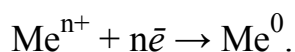


Для составления уравнений электролиза растворов с инертными (угольным, графитовым — С; платиновым — Pt) электродами необходимо знать следующие правила:

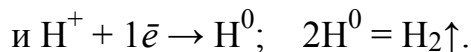
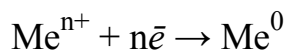
1. Если металл расположен в ряду напряжений металлов до  $\text{Al}$  включительно, то на катоде будет восстанавливаться  $\text{H}^+$ :



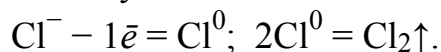
2. Если металл расположен в ряду напряжений металлов правее  $\text{H}_2$  |  $\text{Me}^{n+}$ , то на катоде восстанавливаться будет сам металл:



3. Если металл расположен в ряду напряжений металлов правее  $\text{Al} \mid \rightarrow$ , но левее  $\mid \leftarrow \text{H}_2$ , то на катоде параллельно будут протекать два процесса:



4. Если анион расположен в ряду анионов до  $\rightarrow \mid \text{OH}^-$ , то на аноде окисляться будет сам анион:



5. Если анион расположен в ряду анионов правее  $\mid \rightarrow \text{OH}^-$ , то на аноде окисляться будет  $\text{OH}^-$ :



Ряд анионов:  $\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^- \rightarrow \mid \text{OH}^- \mid \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{F}^-$   
 -----> химическая активность уменьшается.

**Законы электролиза.** Количественно соотношения при электролизе между выделившимся веществом и прошедшим через электролит электричеством выражаются двумя законами Фарадея:

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:

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

где  $m_B$  - масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г.;  $M_{\text{Э}(B)}$  - 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.