

Практическое занятие № 9

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Примеры решения задач

Электролизом называют процессы, происходящие под действием электрического тока подаваемого от внешнего источника на электроды, опущенные в расплав или раствор электролита.

На электроде, соединенном с положительным полюсом постоянного источника тока, протекают реакции окисления. Этот электрод является анодом. Растворимые аноды изготавливают из цветных металлов (цинк, медь, олово и др.) Нерастворимые аноды – из золота, металлов платиновой группы, а также из угля или графита.

На электроде, соединенном с отрицательным полюсом постоянного источника тока, происходят реакции восстановления, этот электрод будет являться катодом.

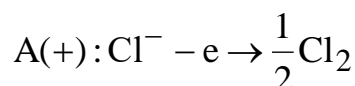
Рассмотрим электродные реакции, происходящие при электролизе расплава хлористого натрия на графитовых электродах.

При плавлении происходит термическая диссоциация соли. Ионный состав электролита будет следующий:

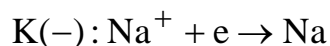


При наложении на электроды напряжения от внешнего источника тока в электролите начнется направленное движение ионов, причем, отрицательно заряженные ионы (анионы) будут перемещаться к аноду, а положительно заряженные ионы (катионы) – к катоду.

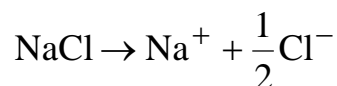
В данном случае к аноду будут притягиваться анионы хлора, и на аноде будет идти процесс их окисления:



К катоду будут притягиваться катионы натрия, и на нем пойдет процесс восстановления:



Суммарная реакция:



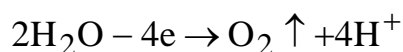
В результате электролиза расплавов солей можно получить металлы в чистом виде.

Последовательность электродных процессов при электролизе растворов.

При электролизе водных растворов солей в состав электролита входят, кроме молекул соли, молекулы растворителя – воды, от частичной

диссоциации которой в электролите находятся ионы водорода и ионы гидроксила. Выбор электродных реакций в этом случае проводят по определенным правилам.

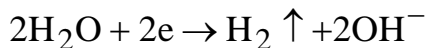
Из числа возможных **анодных процессов в первую очередь** идет процесс с наиболее отрицательным потенциалом. На аноде не окисляются ионы SO_4^{4-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии на нерастворимом аноде идет процесс окисления воды по уравнению:



При наличии в растворе наряду с OH^- – группой ионов галогенов: ионов хлора, брома и йода, в первую очередь на аноде окисляются простые бескислородные анионы йод, бром, хлор. Их потенциал ниже потенциала окисления иона гидроксила и окисления воды.

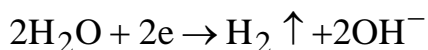
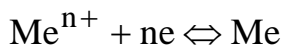
Из числа возможных **катодных процессов в первую очередь** идет процесс с наиболее положительным потенциалом. Для катодного восстановления при электролизе водных растворов солей все элементы таблицы стандартных потенциалов можно разделить на три группы:

а) От лития до алюминия. При электролизе из водных растворов на катоде будет выделяться только водород, и проходить реакция:

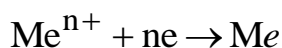


Металл выделяться не будет, так как потенциал водорода будет более положительным, чем потенциал металл;

б) От титана до водорода. В этом случае электролиза солей этих металлов будет выделяться и металл, и водород, так как их потенциалы близки:



в) Металлы, стоящие ниже водорода. Так как их потенциал более положительный, чем потенциал водорода, то на катоде будет выделяться только металл:



Законы электролиза Фарадея

Между количеством превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит, электричества существует связь, которая выражена в двух законах Фарадея.

Первый закон Фарадея.

$$m = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса превращенного вещества, г; $M_{\text{Э}}$ – химический эквивалент вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время, сек; F – число Фарадея, равное 96500 кулонов или 26,8 а·час.

Второй закон Фарадея. Массы прореагировавших на электродах веществ, при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}},$$

где m_1, m_2 – массы веществ, выделившихся на электродах; $M_{\text{Э}1}, M_{\text{Э}2}$ – их химические эквиваленты.

Выход по току

Выход вещества по току – это отношение фактически полученного при электролизе количества вещества к теоретическим рассчитанному количеству его:

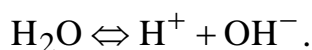
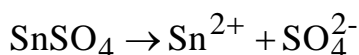
$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{практ.}}$ – масса вещества, практически полученная при электролизе, г;
 $m_{\text{теор.}}$ – масса вещества, теоретически рассчитанная по формуле, г.

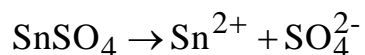
Пример 1.

Напишите уравнение процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе водного раствора сернокислого олова.

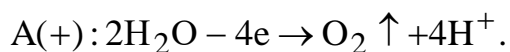
Ионный состав электролита:



Графитовый анод является нерастворимым, поэтому он не будет $\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ участвовать в анодной электродной реакции.



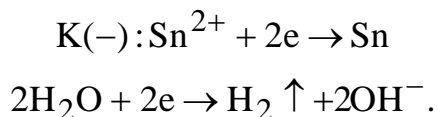
Распределение ионов по электродам будет следующим: к аноду перемещаются анионы SO_4^{2-} и OH^- от диссоциации воды. Так как SO_4^{2-} на аноде не окисляются, то будет идти выделение кислорода за счет электрохимического окисления воды:



К катоду будут перемещаться H^+ и Sn^{2+} . По таблице стандартных потенциалов находим значения потенциалов этих ионов:

$$E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,136\text{В},$$
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41\text{В (в нейтральной среде)}.$$

На катоде, так как потенциалы олова и водорода имеют близкие значения (вторая группа окислителей), будет происходить процесс выделения и олова, и водорода:



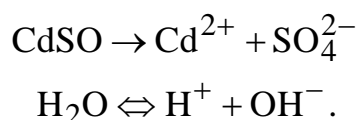
Электролиз с растворимым анодом

При электролизе водных растворов с растворимым анодом необходимо учитывать металл анода, так как он будет принимать участие в электродной реакции. Если потенциал металла отрицательнее потенциала гидроксо – группы, то на аноде будет идти растворение металла. В случае, когда величины потенциалов металла и гидроксо – группы близки, процесс растворения металла может проходить одновременно с выделением кислорода.

Пример 2.

Напишите уравнения процессов, протекающих на кадмиевых электродах, при электролизе водного раствора сернокислого кадмия и рассчитайте выход вещества по току на катоде, если при прохождении через электролит 1 фарадея электричества выделилось 28 г металла.

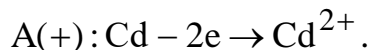
Ионный состав электролита:



При распределении ионов по электродам надо учитывать, что кадмиевый анод относится к растворимым электродам. К кадмиевому аноду будут перемещаться отрицательно заряженные сульфат – ионы и ионы гидроксила. То есть на аноде будут присутствовать три частицы: Cd , SO_4^{2-} , OH^- . Анион SO_4^{2-} на аноде не окисляются, поэтому остаются две частицы Cd и OH^- . Находим их потенциалы в приложении и выбираем частицу с более отрицательным потенциалом, которая будет окисляться на аноде в первую очередь.

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,403\text{В}, \quad E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = +0,81\text{В (в нейтральной среде)}.$$

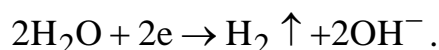
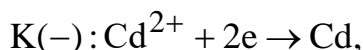
Сравнивая эти два потенциала видим, что более отрицательный потенциал у кадмия, то есть кадмиевый анод будет растворяться:



К катоду из раствора будут перемещаться положительно заряженные ионы водорода и ионы кадмия с соответствующими потенциалами:

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,403\text{В}, \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,411\text{В (в нейтральной среде)}.$$

Так как их потенциал близки, и кадмий относится ко второй группе окислителей таблицы стандартных потенциалов, то на катоде будут происходить два восстановительных процесса:



Выход металла по току рассчитываем по формуле:

$$V_{\text{T}} = (m_{\text{пр}} / m_{\text{T}}) \cdot 100\%.$$

Массу теоретически выделившегося кадмия рассчитывают по первому закону Фарадея:

$$m = (M_{\text{Э}}(\text{Cd}) \cdot Q) / F,$$

где Q – количество электричества, прошедшие через электролит, равное 1 Фарадею или 96500 кулон; F – число Фарадея, равное 96500 кулонов; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента кадмия, которую рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{Э}}(\text{Cd}) = A(\text{Cd}) / \nu(\text{Cd}) = 112 / 2 = 56 \text{ г/моль}.$$

Тогда масса кадмия теоретически будет равна:

$$m = 56 \cdot 96500 / 96500 = 56 \text{ г}.$$

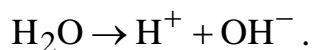
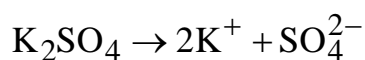
Выход кадмия по току:

$$V_{\text{T}} = 28 \cdot 100\% / 56 = 50\%.$$

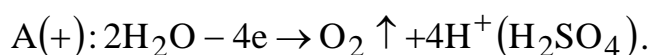
Пример 3.

Сколько граммов едкого калия (KOH) образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода измеренного при н.у.? Напишите уравнения электродных процессов. Электроды инертные.

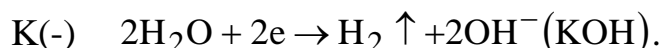
Ионный состав электролита:



Под действием приложенного напряжения к положительно заряженному аноду будет притягиваться отрицательно заряженные анионы SO_4^{2-} и OH^- из воды; к катоду – катионы калия и водорода. На аноде пойдет процесс окисления воды, так как анионы SO_4^{2-} окисляться не будут:



На катоде пойдет процесс восстановления воды, так как потенциал калия $-2,92$ В более отрицательный, чем водорода ($-0,41$ В), и из раствора K^+ восстанавливаться не будет:



По второму закону Фарадея можно записать:

$$\frac{v(O_2)}{m(KOH)} = \frac{v(M_{\text{Э}}(O_2))}{M_{\text{Э}}(KOH)},$$

то есть число эквивалентов вещества, выделившегося при электролизе у одного электрода, равно числу эквивалентов вещества, выделившегося у другого электрода.

Объем эквивалента кислорода при н.у. равен $5,6$ л, эквивалент едкого калия можно рассчитать по формуле:

$$M_{\text{Э}}(KOH) = M(KOH)/n(OH^-); \quad M_{\text{Э}}(KOH) = 56/1 = 56 \text{ г/моль}.$$

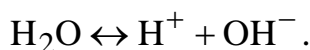
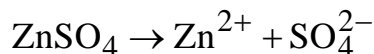
Тогда масса образовавшегося около катода едкого калия будет равна:

$$m(KOH) = (v(O_2) \cdot M_{\text{Э}}(KOH))/M_{\text{Э}}(O_2) = (11,2 \cdot 56)/5,6 = 112 \text{ г}.$$

Пример 4.

Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата цинка с цинковым анодом.

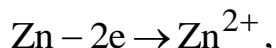
Ионный состав электролита:



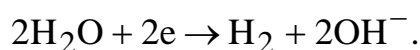
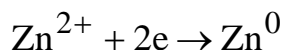
К цинковому аноду будут притягиваться отрицательно заряженные частицы из раствора: SO_4^{2-} и ионы гидроксила OH^- , образующиеся при диссоциации воды так же необходимо учесть потенциал самого анода, так как цинковый анод растворимый.

$$E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 \text{ В}, \quad E^0_{OH^-/O_2} = +0,81 \text{ В}.$$

Так как ионы SO_4^{2-} не окисляются на аноде и потенциал цинка более отрицательный, чем потенциал окисления OH^- из воды, то на цинковом аноде происходит только процесс растворения цинка:



Так как цинк относится ко второй группе окислителей – его потенциал близок потенциалу восстановления водорода $E_{2H/H_2} = -0,41$ (в нейтральной среде), на катоде будут протекать две реакции: восстановление цинка и восстановление ионов водорода из воды:



Контрольные задания

161*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора BaCl_2 с угольными электродами. Что такое поляризация в процессах электролиза? Какие виды поляризации вы знаете и каковы причины их возникновения?

162*. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,43 литра Cl_2 (условия нормальные). Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Напишите схему электролиза.

163*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора FeCl_3 с инертным анодом. Какова последовательность окисления ионов и молекул на аноде при электролизе солей различных типов?

164*. Какой объем кислорода (н.у.) выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через водный раствор KOH ? Напишите схему электролиза водного раствора KOH .

165*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с инертными электродами. Какова последовательность восстановления ионов и молекул на катоде при электролизе солей различных типов?

166*. При какой силе тока можно получить на катоде 0,5 г никеля, подвергая электролизу раствор NiSO_4 в течение 25 мин? Напишите схему процесса электролиза.

167*. При электролизе раствора хлорида двухвалентного металла на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные), а на катоде за это же время выделилось 1,6 г металла. Какой это металл? Напишите схему электролиза раствора соли.

168*. Какая масса серебра выделится при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин? Напишите схему процесса электролиза раствора нитрата серебра.

169. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Определите атомную массу металла.

170*. При электролизе водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводили электролиз? Напишите схему процесса электролиза.