

**МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТРАНСПОРТА»**

Кафедра физики и химии

О. А. ЕРМОЛОВИЧ, Л. В. САМУСЕВА, Ж. Н. ГРОМЫКО

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Учебно-методическое пособие

Гомель 2019

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра физики и химии

О. А. ЕРМОЛОВИЧ, Л. В. САМУСЕВА, Ж. Н. ГРОМЫКО

ЭЛЕКТРОЛИЗ

*Одобрено методической комиссией строительного факультета
в качестве учебно-методического пособия*

Гомель 2019

УДК 541.135 (075.8)
ББК 24.1
Е74

Р е ц е н з е н т – канд. техн. наук, доцент *И. Ю. Ухарцева* (БТЭУ).

Ермолович, О. А.

Е74 Электролиз : учеб.-метод. пособие / О. А. Ермолович, Л. В. Самусева, Ж. Н. Громько; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2019. – 37с.
ISBN 978-985-554-817-2

Даны подробные теоретические сведения об электролизе, которые необходимы для понимания процессов, происходящих при выполнении лабораторных работ и индивидуальных заданий; включены вопросы для самопроверки. Приведены задачи для самостоятельного решения с примерами по курсу «Химия».

Предназначено для студентов инженерно-технических специальностей.

УДК 541.135 (075.8)
ББК 24.1

ISBN 978-985-544-817-2

© Ермолович О. А., Самусева Л. В.,
Громько Ж. Н. 2019
© Оформление. БелГУТ, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия представляет собой область химии, которая изучает реакции, протекающие с подводом и отводом электрической энергии. Поэтому изучение характера протекания и динамики окислительно-восстановительных процессов следует считать одной из основных задач электрохимии, поскольку ее успешное решение позволяет найти оптимальные пути создания новых источников энергии и новых материалов с заданными, «запрограммированными» свойствами. Это имеет первостепенное значение не только для развития и углубления основных представлений химии как науки, но и для непосредственного практического использования ее достижений.

Знание теории электрохимических процессов необходимо для успешного решения технических задач. Изучение свойств электрохимических процессов поможет понять сущность реакций, протекающих в технологических процессах на предприятиях различных отраслей народного хозяйства.

Учебно-методическое пособие содержит теоретические обобщения по теории электрохимических процессов, методическое описание экспериментальной работы, индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов, примеры расчетов заданий различных вариантов, таблицу стандартных значений электродных потенциалов, перечень учебной литературы по теме «Электролиз».

1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Слово «электролиз» буквально означает разложение (подразумевается – вещества) электричеством. **Электролизом** называется совокупность химических процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Если постоянный электрический ток пропускать через систему, состоящую из двух проводников первого рода (металлы) и проводника второго рода (раствор или расплав электролита, в который они опущены), то на границе их раздела возникают электрохимические процессы, составляющие сущность электролиза.

Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**; электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т. е. 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 химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.

Электролиз проводят в специальных устройствах – электролизерах, или электролитических ваннах. Электродами для электролиза могут служить различные электропроводящие материалы. В ходе электролиза электроды могут оставаться без изменений, т. е. не окисляться под действием электрического тока. Такие электроды называются **инертными** (нерастворимыми). В качестве материалов для инертных анодов обычно используют платину или графит. Существуют и окисляющиеся (растворимые) аноды, например медные и никелевые. Электроды обоих типов применяются на практике.

Электролизу могут подвергаться и растворы, и расплавы веществ, в частности расплавы солей и щелочей.

2 ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ С ИНЕРТНЫМ АНОДОМ

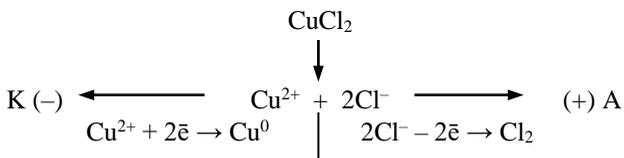
При электролизе расплавленной соли или щелочи с инертным анодом на катоде всегда восстанавливаются катионы металла, а на инертном аноде окисляются анионы кислотного остатка (электролиз расплавов солей) или

гидроксид-анионы (электролиз расплавов щелочей). Рассмотрим конкретные примеры электролиза расплавов с инертными анодами.

1 *Электролиз расплава хлорида меди (II)*. В расплаве соль диссоциирует на ионы:



Электродные процессы могут быть выражены полуреакциями:



Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных полуреакций, и для хлорида меди она выразится уравнением

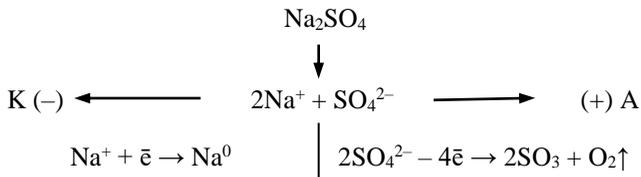


Таким образом, при электролизе расплава CuCl_2 на катоде будет выделяться металлическая медь, на аноде – хлор.

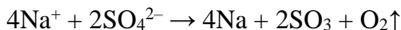
2 *Электролиз расплава сульфата натрия*. В расплаве соль диссоциирует на ионы:



На электродах протекает процесс восстановления Na^+ и окисления SO_4^{2-} :



Суммарное уравнение реакции электролиза сульфата натрия:



или



3 *Электролиз расплава гидроксида калия*. Уравнение диссоциации гидроксида:

зависит от активности металла, т. е. от положения металла в электрохимическом ряду напряжения (таблица 3.1).

Катионы металлов, имеющие большую величину стандартного потенциала и расположенные в ряду после водорода, полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металлов: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pt^{2+} до Pt^{4+} .

Катионы металлов, имеющие малую величину стандартного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются на катоде, вместо них происходит восстановление молекул воды.

Катионы металлов, имеющие величину стандартного электродного потенциала меньше, чем у H_2 , но больше, чем у Al , восстанавливаются одновременно с молекулами H_2O .

Если имеется смесь катионов, то легче всего на катоде будут восстанавливаться катионы металла с наиболее положительным потенциалом, например, из смеси Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} сначала восстановится Ag^+ ($E = +0,79 \text{ В}$), затем Cu^{2+} ($E = +0,337 \text{ В}$) и только потом Zn^{2+} ($E = -0,76 \text{ В}$).

Таблица 3.1 – Ряд активности металлов

Li K Ca Na Mg Al	Mn Zn Fe Ni Sn Pb	Cu Hg Ag Pt Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$
Катионы металла с малым значением электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+}) не восстанавливаются, вместо них на катоде всегда восстанавливаются молекулы воды	Катионы металла, имеющие значение электродного потенциала меньше, чем у H_2 , но больше, чем у Al^{3+} на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды в зависимости от плотности тока	Катионы металла, имеющие значение электродного потенциала больше, чем у H_2 , всегда восстанавливаются ионы металлов

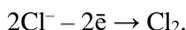
3.2 Закономерности протекания процессов на аноде

Процесс на положительно заряженном электроде – аноде – *зависит от материала анода и от природы аниона*. При электролизе растворов электролитов на аноде происходит окисление анионов. Образующийся продукт зависит от восстановительной активности аниона кислотного остатка.

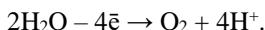
По способности окисляться анионы располагаются в следующем порядке:



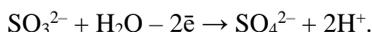
При электролизе бескислородных кислот и их солей (исключение HF и фториды) на аноде окисляются их анионы:



При электролизе кислородсодержащих кислот и их солей с максимальной степенью окисления на аноде происходит окисление воды в связи с тем, что потенциал окисления воды меньше, чем для таких анионов:



При электролизе кислородсодержащих кислот и их солей с промежуточной степенью окисления на аноде происходит окисление анионов кислот



В таблице 3.2 приведены примеры процессов, протекающих на аноде при электролизе водных растворов солей.

Таблица 3.2 – Анодные процессы при электролизе растворов электролитов

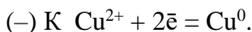
Нерастворимый анод	Растворимый анод
Бескислородный: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . На аноде окисляются анионы кислотного остатка (кроме фторидов): $\text{An}^- - n\bar{e} \rightarrow \text{An}^0$	Окисление металла анода: $\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$
Содержащиеся анионы кислородсодержащих кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) на аноде не окисляются, а вместо них окисляются молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	—
В щелочных растворах окисляются анионы OH^- : $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	—

4 ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

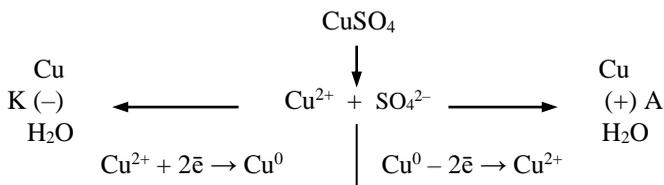
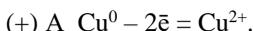
Иногда электролиз проводят с электродами из металлов, которые в ходе процесса могут окисляться (растворяться). В качестве таких электродов металлов используются, например: медь, никель, кобальт, кадмий, олово. В этом случае на аноде происходит окисление металла, а процесс на катоде протекает так же, как и при электролизе растворов с инертными анодами.

Следует только учитывать возможность появления в растворе новых катионов при окислении анода.

Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора сульфата меди с медными электродами. Медь – металл, имеющий большую величину стандартного потенциала и расположенный в ряду после водорода. Поэтому она полностью восстанавливается на катоде:



На аноде будет окисляться материал анода – медь:



Таким образом, металл, растворяющийся на аноде (растворимый анод), снова осаждается на катоде.

5 ПОТЕНЦИАЛ РАЗЛОЖЕНИЯ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Минимальный потенциал, при котором процесс электролиза становится возможным, называется *потенциалом (напряжением) разложения* или выделения. Его находят вычитанием электродного потенциала катиона из соответствующего значения электродного потенциала аниона. Например, потенциал разложения хлорида цинка рассчитаем:

$$\dot{A}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В.}$$

Эта разность потенциалов, или ЭДС (электродвижущая сила) внутреннего гальванического элемента, возникающего в результате выделения на электродах продуктов электролиза, имеет направление, противоположное внешней ЭДС, которая служит источником тока. Поэтому электролиз возможен при условии компенсации внутренней ЭДС внешним напряжением. Часто реально необходимый потенциал разложения электролита оказывается больше теоретической величины. Эта разность называется *перенапряжением*.

Перенапряжением называют разность между реальным напряжением разложения и теоретически рассчитанным из электродных потенциалов ЭДС соответствующей реакции. Различают катодное и анодное перенапряжение.

Катодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом происходит смещение потенциала катода далее в отрицательную сторону).

Анодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к аноду (при этом потенциал анода смещается далее в положительную сторону).

Перенапряжение увеличивается с повышением плотности тока (сила тока на 1 см² площади электрода), уменьшается с повышением температуры и зависит от материала катода. Наименьшим оно будет на платине, при небольшой плотности тока – практически равно нулю, а наибольшим – на ртути и свинце. В результате на свинцовом катоде практически выделяется только свинец, что позволяет проводить его очистку электролизом. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удается восстанавливать даже натрий. Его выделению способствует также образование амальгамы, равновесный потенциал которой значительно менее отрицателен, чем электродный потенциал металлического натрия.

Перенапряжение зависит также от формы электродов, состояния их поверхности, интенсивности перемешивания раствора и других факторов.

Причина перенапряжения – затраты энергии на перемещение ионов (вследствие наличия у них гидратной оболочки), разряд катионов и анионов и т. д. Особую роль играет перенапряжение при выделении на электродах газообразных кислорода и водорода. Значение перенапряжения для различных электродов приведено в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Зависимость потенциала выделения водорода и кислорода от материала электрода

Катод	Перенапряжение водорода, В	Анод	Перенапряжение кислорода, В
Pt*	0,00	Ni	0,12
Pd	0,00	Co	0,13
Au	-0,02	Pt*	0,24
Pt	-0,08	Fe	0,24
Ag	-0,10	Cu	0,25
Ni	-0,14	Pb	0,30
C (графит)	-0,14	Ag	0,40
Fe	-0,17	Cd	0,42
Cu	-0,19	Pd	0,42
Cd	-0,39	Pt	0,44
Pb	-0,40	Au	0,52
Zn	-0,48		
Hg	-0,57		

* Платинированная платина, т. е. имеющая чрезвычайно шероховатую поверхность.

Отношение к перенапряжению – двойственное. С одной стороны, перенапряжение приводит к повышенному расходу электроэнергии, с другой стороны, благодаря перенапряжению удается осаждать из водных растворов многие металлы, которые по значениям их стандартных электродных потенциалов осаждаться не должны. Это Fe, Pb, Sn, Ni, Co, Zn, Cr. Именно благодаря перенапряжению и влиянию концентрации раствора на электродный потенциал возможны электролитическое хромирование и никелирование железных изделий.

Разряжение в водном растворе ионов Cl^- , а не OH^- , в растворах с высокой концентрацией электролита также объясняется перенапряжением кислорода. Однако этого перенапряжения оказывается недостаточно, чтобы произошло разряжение ионов F^- и выделение свободного фтора.

На величину перенапряжения влияют многие другие кинетические факторы: скорости переноса частиц к электродам и отвода продуктов электролиза, скорость процесса разрушения гидратных и других оболочек разряжающихся ионов, скорость соединения атомов в двухатомные газовые молекулы и т. п.

6 ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века выдающимся английским физиком Фарадеем. Майкл Фарадей (1791–1867) – один из крупнейших английских физиков и химиков. Большая часть его работ относится к области электричества. Он установил законы электролиза, открыл явление электромагнитной индукции. Впервые получил в жидком виде ряд газов (хлор, аммиак и др.), открыл бензол и изобутилен.

М. Фарадей установил 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.

I закон Фарадея. *Для любого данного электродного процесса масса превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:*

$$m = K_3 Q, \quad (6.1)$$

где m – масса превращенного вещества, г;

K_3 – электрохимический эквивалент вещества, выражающий его массу, превращенную одним кулоном электричества;

Q – количество электричества, Кл, равное произведению силы тока I , А, на время t , с.

II закон Фарадея. При пропускании равного количества электричества через растворы разных электролитов масса каждого из веществ, претерпевающих превращение, пропорциональна его химическому эквиваленту:

$$\delta_1 : \delta_2 : \delta_3 \dots = m_{y_1} : m_{y_2} : m_{y_3},$$

где m_{y_n} – эквивалентная масса вещества.

Если масса одного из превращенных веществ при прохождении определенного количества электричества оказалась равной его эквивалентной массе ($\delta_1 = m_{y_1}$), то и для других веществ окажутся справедливыми равенства $\delta_2 = m_{y_2}$, $\delta_3 = m_{y_3}$ и т. д.

Таким образом, для превращения одной эквивалентной массы любого вещества требуется одно и то же количество электричества, называемое постоянной Фарадея F (96494 Кл/моль). Постоянная Фарадея – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов или однозарядных ионов).

На основании II закона Фарадея можно написать:

$$K_3 = m_3 / F. \quad (6.2)$$

Из соотношений (6.1) и (6.2) вытекает объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = \frac{m_y Q}{F} = \frac{m_y I t}{F}. \quad (6.3)$$

Им широко пользуются для различных расчетов в электрохимии. В частности, на законах Фарадея основан самый точный способ измерения количества электричества, прошедшего через цепь. Он заключается в определении массы вещества, выделившегося при электролизе на электроде. Для этого служат приборы, называемые кулонометрами. В лабораторной практике используется медный кулонометр, в котором электролизу подвергается подкисленный раствор CuSO_4 с медными электродами. Важно, чтобы в кулонометре на электроде происходила только одна электрохимическая реакция и полученный продукт был доступен точному количественному определению. Например, все количество электричества, проходящее через медный кулонометр, расходуется на перенос меди с анода на катод, где масса ее определяется гравиметрическим методом.

В исследовательских целях пользуются серебряным или газовым кулонометрами, в которых измеряют объем смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), полученной электролизом водного раствора КОН.

Использование кулонометров дает возможность определить долю полезно затраченного тока (т. е. тока, израсходованного на получение полезного продукта), которая характеризуется выходом по току.

Выход по току – это отношение фактически полученного при электролизе вещества к теоретически рассчитанному. Обычно выход по току η выражается в процентах, тогда:

$$\eta = (m_{\text{факт}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100 \%. \quad (6.4)$$

К расчету η можно подойти иначе. Если по фактически выделенной массе вещества определить на основе (6.3) количество полезно затраченного электричества Q' , то η выразится как отношение полезного электричества к его общему количеству, прошедшему через цепь:

$$\eta = (Q' / Q) \cdot 100 \%. \quad (6.5)$$

Законы Фарадея утвердили представление об атомистической природе электричества. Эти представления легли в основу расчета важнейшей константы – постоянной Авогадро. Связь между постоянной Фарадея F , постоянной Авогадро N_A и зарядом электрона e следует из соотношения

$$F/e = N_A. \quad (6.6)$$

7 ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Для написания уравнений, проходящих при электролизе, и прогнозирования продуктов электролиза необходимо учесть некоторые особенности и выполнить следующие действия:

1 *Определить, проводят электролиз расплава или раствора. Если это электролиз раствора, то необходимо учесть возможность окисления и восстановления молекул воды.*

2 *Написать возможные уравнения диссоциации, для того чтобы учесть, какие ионы и молекулы потенциально могут принимать участие в электрохимических реакциях.*

3 *Определить, используется активный или инертный анод? Если анод активный, то происходит его окисление. Если анод инертный, то необходимо определить, что окисляется – анионы или молекулы воды.*

4 *Установить, какие процессы протекают на катоде: восстановление ионов металла или молекул воды.*

5 Записать суммарное уравнение электролиза. Учтите, что число электронов, участвующих в катодных реакциях, должно быть равно числу электронов, участвующих в анодных реакциях. Для этого составьте электронный баланс.

6 Определить, разделены ли диафрагмой катодное и анодное пространства? Если нет, то следует учесть возможность взаимодействия между продуктами электролиза.

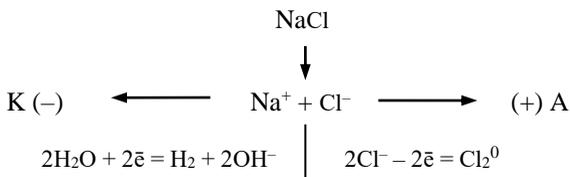
Рассмотрим несколько примеров составления уравнений электролиза.

1 Электролиз расплава с инертными электродами с диафрагмой (расплава карбоната натрия с графитовыми электродами).

Раствор или расплав	Na ₂ CO ₃ , расплав		
Уравнение диссоциации	Na ₂ CO ₃ → 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	С (инертный)	С (инертный)	
Частицы в электродном пространстве	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	
Электродные процессы	(+) А 2CO ₃ ²⁻ - 4ē = 2CO ₂ + O ₂ (-) К Na ⁺ + ē = Na ⁰	4 1	1 4
Суммарное уравнение реакции	4Na ⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = 4Na + 2CO ₂ + O ₂ 2Na ₂ CO ₃ = 4Na + 2CO ₂ + O ₂		
Продукты реакции	CO ₂ , O ₂	Na	

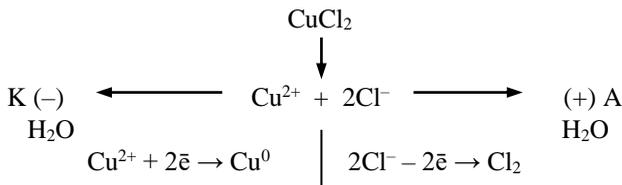
2 Электролиз раствора соли активного металла и бескислородной кислоты с инертными электродами и с диафрагмой (водного раствора хлорида натрия с графитовыми электродами).

Раствор или расплав	NaCl, раствор		
Уравнение диссоциации	NaCl → Na ⁺ + Cl ⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	С (инертный)	С (инертный)	
Частицы в электродном пространстве	Cl ⁻ , H ₂ O	Na ⁺ , H ₂ O	
Электродные процессы	(+) А 2Cl ⁻ - 2ē = Cl ₂ ⁰ (-) К 2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻	2 2	1 1
Суммарное уравнение реакции	2Cl ⁻ + 2H ₂ O = 2OH ⁻ + H ₂ ⁰ + Cl ₂ ⁰ 2NaCl + 2H ₂ O = 2NaOH + H ₂ + Cl ₂		
Продукты реакции	Cl ₂	NaOH, H ₂	



3 Электролиз раствора соли малоактивного металла и бескислородной кислоты с инертными электродами и с диафрагмой (водного раствора хлорида меди (II) с графитовыми электродами).

Раствор или расплав	CuCl ₂ , раствор		
Уравнение диссоциации	CuCl ₂ → Cu ²⁺ + 2Cl ⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	С (инертный)		С (инертный)
Частицы в электродном пространстве	Cl ⁻ , H ₂ O		Cu ²⁺ , H ₂ O
Электродные процессы	A (+) 2Cl ⁻ - 2ē = Cl ₂ ⁰ K (-) Cu ²⁺ + 2ē = Cu ⁰	2 2	1 1
Суммарное уравнение реакции	Cu ²⁺ + 2Cl ⁻ = Cu + Cl ₂ ⁰ CuCl ₂ = Cu + Cl ₂		
Продукты реакции	Cl ₂		Cu

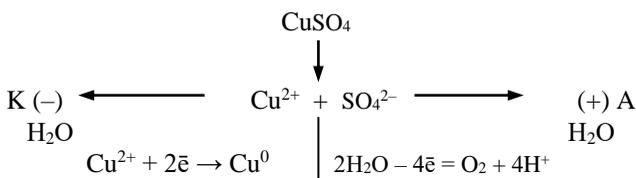


4 Электролиз раствора соли активного металла и кислородсодержащей кислоты с инертными электродами и с диафрагмой (водного раствора сульфата натрия с графитовыми электродами).

Раствор или расплав	Na ₂ SO ₄ , раствор		
Уравнение диссоциации	Na ₂ SO ₄ → 2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	С (инертный)		С (инертный)
Частицы в электродном пространстве	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O		Na ⁺ , H ₂ O
Электродные процессы	A (+) 2H ₂ O - 4ē = O ₂ + 4H ⁺ K (-) 2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻	2 2	1 1
Суммарное уравнение реакции	2H ₂ O = 2H ₂ + O ₂		
Продукты реакции	O ₂ , H ₂ SO ₄		NaOH, H ₂

5 Электролиз раствора соли малоактивного металла и кислородсодержащей кислоты с инертными электродами и с диафрагмой (водного раствора сульфата меди (II) с графитовыми электродами).

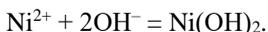
Раствор или расплав	CuSO ₄ , раствор		
Уравнение диссоциации	CuSO ₄ → Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻		
Электрод	A (+), окисление	K (-), восстановление	
Материал	C (инертный)		C (инертный)
Частицы в электродном пространстве	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	Cu ²⁺ , H ₂ O	
Электродные процессы	(+) A 2H ₂ O - 4ē = O ₂ + 4H ⁺ (-) K Cu ²⁺ + 2ē = Cu ⁰	4 2	1 2
Суммарное уравнение реакции	Cu ²⁺ + 2H ₂ O = Cu + O ₂ + 4H ⁺ 2CuSO ₄ + 2H ₂ O = 2Cu + O ₂ + 2H ₂ SO ₄		
Продукты реакции	O ₂ , H ₂ SO ₄	Cu	



6 Электролиз раствора соли металла средней активности и кислородсодержащей кислоты с инертными электродами и с диафрагмой (водного раствора сульфата никеля (II) с графитовыми электродами).

Раствор или расплав	NiSO ₄ , раствор		
Уравнение диссоциации	NiSO ₄ → Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻		
Электрод	A (+), окисление	K (-), восстановление	
Материал	C (инертный)		C (инертный)
Частицы в электродном пространстве	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	Ni ²⁺ , H ₂ O	
Электродные процессы	(+) A 2H ₂ O - 4ē = O ₂ + 4H ⁺ (-) K Ni ²⁺ + 2ē = Ni ⁰ Побочная реакция: (-) K 2H ₂ O + 2ē = H ₂ + 2OH ⁻	4 2	1 2
Суммарное уравнение реакции	2Ni ²⁺ + 2H ₂ O = Ni + O ₂ + 4H ⁺ 2NiSO ₄ + 2H ₂ O = 2Ni + O ₂ + 2H ₂ SO ₄		
Продукты реакции	O ₂ , H ₂ SO ₄	Ni, H ₂ , Ni(OH) ₂	

В этом случае на катоде одновременно протекают два процесса: восстановление ионов металла (основной процесс) и восстановление молекул воды с выделением водорода (побочный процесс). На катоде выделяется никель и водород, в катодном пространстве накапливаются гидроксид-ионы, которые могут взаимодействовать с ионами Ni^{2+} , что приводит к осаждению малорастворимого гидроксида никеля:

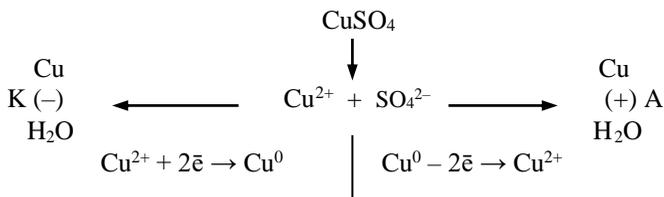


На аноде окисляются молекулы воды с выделением кислорода, и в анодном пространстве концентрируется кислота.

7 Электролиз раствора соли малоактивного металла и кислородсодержащей кислоты с активным анодом и с диафрагмой (водного раствора сульфата меди (II) с медным анодом и графитовым катодом).

Раствор или расплав	CuSO ₄ , раствор		
Уравнение диссоциации	CuSO ₄ → Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	Cu (активный)	С (инертный)	
Частицы в электродном пространстве	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	Cu ²⁺ , H ₂ O	
Электродные процессы	(+) А Cu ⁰ - 2ē = Cu ²⁺ (-) К Cu ²⁺ + 2ē = Cu ⁰	2 2	1 1
Суммарное уравнение реакции	Cu ²⁺ + Cu ⁰ = Cu ⁰ + Cu ²⁺		
Продукты реакции	Cu	Cu	

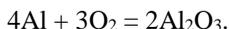
Процесс электролиза сводится к растворению активного медного анода и к осаждению точно такого же количества меди на катоде. Аналогичные реакции используются при очистке (рафинировании) металлов и нанесении гальванических покрытий.



8 Электролиз раствора кислородсодержащей кислоты с активным анодом и с диафрагмой (водного раствора серной кислоты с алюминиевым анодом и графитовым катодом).

Раствор или расплав	H ₂ SO ₄ , раствор		
Уравнение диссоциации	H ₂ SO ₄ → 2H ⁺ + SO ₄ ²⁻		
Электрод	А (+), окисление	К (-), восстановление	
Материал	Al (активный)	С (инертный)	
Частицы в электродном пространстве	SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	H ⁺ , H ₂ O	
Электродные процессы	(+) А 2H ₂ O – 4ē = O ₂ + 4H ⁺	2	1
	(-) К 2H ⁺ + 2ē = H ₂	2	1
Суммарное уравнение реакции	2H ₂ O = 2H ₂ + O ₂		
Продукты реакции	O ₂	H ₂	

В процессе электролиза происходит разложение воды. Образующийся кислород окисляет поверхность алюминиевого анода с образованием плотной оксидной пленки:



Оксидная пленка предотвращает дальнейшее окисление алюминия. Данный процесс называется анодированием и широко используется для защиты алюминиевых изделий от коррозии. Активность анода в данном случае проявляется не в том, что он растворяется в процессе электролиза, а в том, что он химически взаимодействует с выделяющимся в ходе электродной реакции веществом (кислородом).

8 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Процессы электролиза нашли очень широкое и разнообразное прикладное применение. Основными областями использования электролитических процессов современной промышленности являются:

- получение простых веществ (металлов и неметаллов);
- электросинтез – получение сложных химических соединений;
- электролитическое рафинирование – очистка металлов от примесей;
- гальванотехника – получение на поверхности основы слоев металлов;
- электрохимическая обработка металлов;
- электрохимическая защита от коррозии;
- процессы водоподготовки (электрокоагуляция).

Электрический ток является сильнейшим окислителем (в анодных процессах) и сильнейшим восстановителем (в катодных процессах). Поэтому, применяя электрический ток, становится возможным провести анодный синтез сильных окислителей и катодный синтез сильных восстановителей, получение которых обычными (химическими) способами затрунительно или невозможно.

Получение неметаллов. Путем электролиза получают хлор (из водного раствора хлорида натрия), фтор (из расплава фторида натрия и плавиковой кислоты), кислород и водород (из воды). Последний процесс в наше время приобретает большое значение из-за интенсивности развития водородной энергетики, кроме того, при многоступенчатом электролизе воды можно получать тяжелую воду.

Получение металлов. Существует два основных способа получения чистых металлов методом электролиза. Металлы низкой и средней химической активности (Cu, Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, Co, Cd, Zn) могут быть получены при электролизе водных растворов их солей. Химически активные металлы (щелочные и щелочноземельные металлы, Mg, Be, Al, U), которые не восстанавливаются на катоде, при электролизе водных растворов получают электролизом расплавов их соединений. Особую практическую значимость имеет получение алюминия.

Алюминий является одним из важнейших современных конструкционных материалов. Он нашел широкое применение в транспортном машиностроении и строительстве. Кроме того, алюминий используется в электротехнике, производстве упаковочных материалов. Алюминиевый порошок является компонентом твердого ракетного топлива, пиротехнических составов, лакокрасочных материалов, раскислителем в производстве чугуна, восстановителем при получении хрома, марганца, кальция. Однако из-за высокой химической активности получить металл в свободном состоянии долгое время не удавалось. Первые образцы металлического алюминия удалось выделить только при взаимодействии калия и хлорида алюминия:



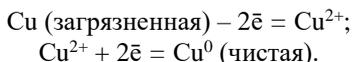
Естественно, полученный таким образом алюминий имел очень высокую стоимость (дороже золота!) и не мог использоваться в крупных масштабах в промышленности. Настоящий прорыв в разработке доступного и дешевого метода получения этого металла наступил только в 1886 г., когда молодой американский химик Чарльз Мартин Холл (Charles Martin Hall) в возрасте 23 лет изобрел способ получения чистого алюминия путем электролиза расплавов его соединений. В этом же году во Франции инженером Полем Луи Тусаном Эру (Paul Louis Toussaint Heroult), ровесником Холла, в

патентное бюро была подана заявка на практически аналогичный метод получения алюминия. В знак признания заслуг обоих ученых, независимо друг от друга разработавших современный метод получения алюминия, он получил название процесса Холла – Эру.

Электролитический метод используется и для выделения металлов при вторичной переработке сырья, в частности именно так получают серебро из отработанных фиксажных растворов, достигая высокой степени извлечения и практически 100 % выхода по току.

Получение сложных веществ. Использование электрического тока позволяет получать сильные окислители (KMnO_4 , PbO_2 , NaClO_4 , MnO_2 , пероксиды – пероксокислоты, пербораты, персульфаты), которые широко используются химической промышленностью. С помощью электролиза можно также получать ряд органических соединений: глюконат кальция, трифтор-уксусную кислоту, тетраэтилсвинец и другие.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов (*электрорафинирование*). При электрорафинировании меди в электролизер помещают в качестве анода пластины из очищаемой меди (катод – пластины из электролитически ранее очищенной меди). На аноде и катоде проходят процессы соответственно:



При электрорафинировании меди загрязнения из более благородных металлов типа Ag или Au в раствор не переходят, а собираются на дне электролизера. Загрязнения из менее благородных металлов типа Pb, Fe, Zn, как и сама медь, переходят в раствор, но на катоде не осаждаются и поэтому не загрязняют осаждающуюся на нем медь. В качестве растворимых анодов кроме меди могут быть никель, кадмий, алюминий и другие металлы.

Электролиз с растворимым анодом используется в гальванотехнике для покрытий одних металлов тонкими слоями других (*гальваностегия*). При этом покрываемые металлом изделия являются при электролизе катодом, а в качестве анода используются металлические покрытия. Технологически это очень удобно, так как концентрации ионов (солей) в электролизном растворе не изменяются. Электрохимически наносят декоративные, коррозионно стойкие покрытия, упрочняющие поверхность (хромирование). При помощи покрытий восстанавливают размеры деталей (ремонт).

9 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение сущности и закономерности процесса электролиза и практическое применение его в отраслях промышленности.

Приборы и реактивы: аналитические весы, цилиндры, батарейный стакан, эбонитовая крышка с клеммами, каучуковые пробочки, штатив, U-образная трубка (электролизер), батарейка карманного электрического фонаря, медный, угольный и графитовый (2 шт.) электроды, наждачная бумага, фильтровальная бумага, цинковые, медные, свинцовые пластинки; растворы 0,5 М концентрации: хлорида меди (II), иодида калия, сульфата натрия, раствор 2 моль $MnSO_4$ и 0,5 моль H_2SO_4 , фенолфталеин, раствор нейтрального (фиолетового) лакмуса, 5%-ный раствор гидросульфита калия ($KHSO_3$), крахмал и иодид калия (иодокрахмальный раствор), растворы серной, соляной и азотной кислот разной концентрации в пределах 5–30 %, дистиллированная вода.

Категорически запрещается прикасаться к открытым участкам соединительных проводов и металлическим контактам после включения электрического тока!

Опыт 1. Электролитическое цинкование.

1 Соберите лабораторную установку для электролиза водных растворов электролитов в соответствии со схемой на рисунке 9.1.

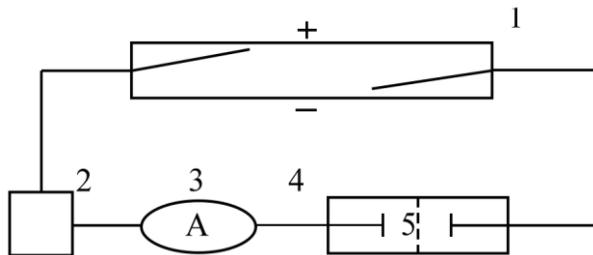


Рисунок 9.1 – Схема лабораторной установки для электролиза водного раствора хлорида натрия:

1 – выпрямитель; 2 – реостат; 3 – амперметр; 4 – электролизер; 5 – асбестовая диафрагма

2 Подготовьте к работе два электрода.

Первый электрод – стальная лента размером 20×60 мм. Аккуратно зачистите поверхность электрода шлифовальной бумагой; после этого ополосните в дистиллированной воде, высушите и обезжирьте спиртом.

Затем электрод необходимо взвесить на аналитических весах, значение его массы до электролиза m_0 , г, запишите в отчет.

Второй и третий электроды – цинковые аноды, две пластины размером 20×60 мм, поверхность которых также необходимо зачистить

шлифовальной бумагой, после этого ополоснуть в дистиллированной воде, высушить и обезжирить спиртом.

3 В цилиндрический электролизер налейте электролит следующего состава:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 215 г/л;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л;

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л;

декстрин – 10 г/л.

Температура электролита должна быть в пределах 18–25 °С, pH = 3,8...4,4.

4 Поместите в электролизер подготовленные к работе электроды. Обратите внимание на то, чтобы была соблюдена правильная полярность! Цинковые электроды нужно подключить к положительному полюсу источника постоянного тока, а другую пластинку – к отрицательному.

5 Проверьте соответствие собранной установки схеме, указанной на рисунке 9.1, и установите регулятор сопротивления реостата в среднее положение.

6 Включите источник постоянного тока, замкните цепь и одновременно с этим включите секундомер.

7 По показанию амперметра определите силу тока в цепи.

8 Наблюдайте происходящие на электродах процессы в течение 5–10 минут, после чего зафиксируйте время опыта, выключив секундомер. Отключите прибор от сети.

9 Разберите установку, аккуратно промойте электролизер и электроды.

Оцинкованную стальную пластинку аккуратно промойте фильтровальной бумагой и снова взвесьте на аналитических весах. Определите массу электрода после электролиза m .

Напишите уравнения проходивших на электродах электрохимических процессов. Отметьте, где происходят процессы окисления и восстановления. Почему использованные в этом опыте цинковые электроды называют активными?

В соответствии с законами Фарадея рассчитайте теоретическую массу $m_{\text{теор}}$ вещества, образовавшегося на катоде.

Рассчитайте массу образовавшегося на электроде вещества в результате опыта по формуле

$$m_{\text{практ}} = m - m_0.$$

Оцените эффективность работы лабораторного электролизера в данном опыте, рассчитав выход по току (η):

$$\eta = \frac{m_{\text{i}}^{\text{дaкe}}}{m_{\text{дaи}}^{\text{д}}}. 100 \%$$

Рассчитайте толщину полученного цинкового покрытия с помощью капельного метода, сущность которого состоит в том, что одна капля специального раствора в течение минуты растворяет слой покрытия известной толщины. Поэтому по количеству капель можно приблизительно установить толщину слоя металла.

Для определения толщины цинкового покрытия применяют раствор, содержащий 200 г/л KI и 100 г/л I₂. Толщина слоя цинкового покрытия, растворяемого в данном растворе в течение минуты, указана в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Толщина слоя цинкового покрытия, растворяемого в течение минуты специальным раствором

Температура t , °C	10	15	20	25
δ_k , мкм	0,78	1,01	1,24	1,45

Из капельницы на образец нанесите одну каплю раствора и по секундомеру отметьте время. По истечении ровно одной минуты удалите каплю фильтровальной бумагой (не протирая!) и на то же самое место нанесите следующую каплю раствора. Эту операцию повторяйте до тех пор, пока не обнажится участок основного металла, равный по величине половине поверхности, занимаемой каплей. По общему числу капель (n) определите толщину покрытия (δ) по формуле:

$$\delta = (n - 0,5) \delta_k.$$

Средний результат трех определений запишите в отчет.

Электролиз с растворимым анодом

Все опыты по электролизу с растворимым анодом проводят в приборе, изображенном на рисунке 9.2. Цепь монтируется, как указано на рисунке 9.3.

Опыт 2. Электролиз раствора H₂SO₄ с медным анодом.

Налейте в батарейный стакан до ³/₄ его объема 1 М раствор H₂SO₄. Закрепите угольный и медный электроды в крышке стакана и погрузите их в раствор. Угольный электрод соедините с катодом, а медный – с анодом источника тока (аккумулятор, батарея элементов или выпрямитель). Включите ток. Во время электролиза наблюдайте за процессом, протекающим на катоде. Обратите внимание на то, что в начале опыта на катоде выделяются пузырьки водорода, затем по мере окрашивания раствора в голубой цвет скорость выделения водорода уменьшается и одновременно катод начинает покрываться слоем меди. Дайте объяснение

этим явлениям и составьте уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

Когда на катоде отложится заметный слой меди, выключите ток.

После окончания опыта погрузите угольный электрод на 3–5 мин в 10%-ный раствор азотной кислоты (под тягой) и затем промойте его водой.

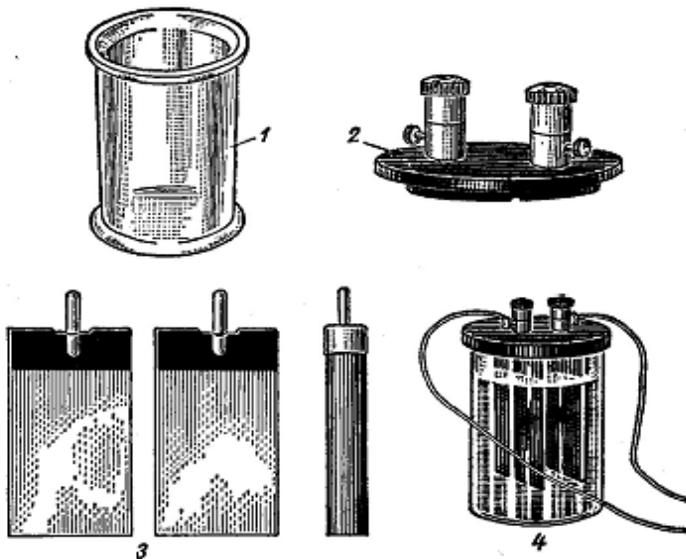


Рисунок 9.2 – Прибор для электролиза с растворимым анодом:

- 1 – батарейный стакан; 2 – эбонитовая крышка с клеммами;
- 3 – медные пластины и угольный электрод; 4 – собранный прибор

Опыт 3. Получение оксида меди Cu_2O . Налейте в батарейный стакан до $\frac{3}{4}$ его объема нагретый до 70–90 °С насыщенный раствор хлорида натрия.

В качестве катода и анода возьмите медные пластинки, которые закрепите в крышке стакана и погрузите их в раствор. Включите прибор в сеть постоянного тока, наблюдайте за происходящими процессами. На катоде будет выделяться водород, а в растворе через небольшой промежуток времени появится осадок в виде тонкого порошка карминово-красного цвета. Реакции, протекающие на электроде в растворе:

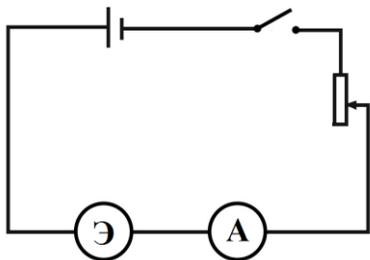
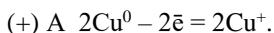
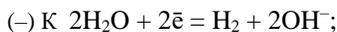


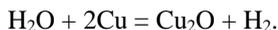
Рисунок 9.3 – Схема включения прибора для электролиза:

- Э – сосуд для электролиза;
- А – амперметр



В растворе $2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Суммарно процесс электролиза можно выразить уравнением



Электролиз с нерастворимым анодом

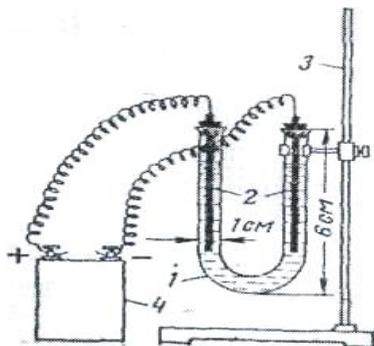


Рисунок 9.4 – Прибор для электролиза с нерастворимым анодом

Электролизером является U-образная трубка 1; ее закрепляют в штативе 3. Электроды 2 представляют собой графит, вынутый из карандаша (графитовые электроды), или проволочки из соответствующих металлов (металлические электроды), вставленные в каучуковые пробочки. Пробки в электролизер вставляются неплотно. Источником тока служит батарейка 4 карманного электрического фонаря. Во всех опытах электролизер заполняют электролитом на $\frac{3}{4}$ его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой.

Опыт 4. Электролиз раствора хлорида меди CuCl_2 .

Налейте в U-образную трубку 0,5 М раствор хлорида меди (II). Вставьте в оба колена трубки графитовые электроды. Присоедините электроды к источнику постоянного тока и пропускайте ток в течение 5–10 мин. Затем выключите ток. Рассмотрите катод и убедитесь в том, что на нем выделилась медь.

В колено трубки, где находится анод, прилейте 2–3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия (иодокрахмальный раствор). Что наблюдается? Составьте схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах.

Окончив опыт, погрузите электрод, служащий катодом, на 3–5 мин в 10%-ный раствор азотной кислоты, а потом промойте его водой. Электрод, служивший анодом, опустите на 3–5 мин в 5%-ный раствор гидросульфита калия (KHSO_3) и затем промойте водой. Раствор из U-образной трубки

слейте в специальный сосуд, приготовленный лаборантом, а трубку промойте водой.

Опыт 5. Электролиз раствора иодида калия.

Налейте в U-образную трубку 0,5 М раствор иодида калия, к которому прибавлено 3–4 капли раствора фенолфталеина. Вставьте в оба колена трубки графитовые электроды. Включите ток и пропускайте его в течение 5–10 мин. Наблюдайте выделение пузырьков газа и окрашивание раствора у катода. Из анодного пространства возьмите пипеткой 2–3 капли раствора, перенесите их в пробирку и разбавьте дистиллированной водой до слабозеленой окраски. В пробирку добавьте 1–2 капли раствора крахмала. Что наблюдается? Составьте схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах.

Промойте электроды, погрузив в катод в 5%-ный раствор соляной кислоты, а анод – в 5%-ный раствор гидросульфита калия на 3–5 мин, а затем промойте их водой. Раствор из трубки вылейте, а трубку промойте водой.

Опыт 6. Электролиз раствора сульфата натрия.

В U-образную трубку налейте 0,5 М раствор сульфата натрия, к которому прибавлено 3–4 капли раствора нейтрального (фиолетового) лакмуса. Погрузите в трубки электроды. Включите ток и пропускайте его в течение 5–10 мин. Наблюдайте выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Составьте схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах.

Катод погрузите на 3–5 мин в 5%-ный раствор соляной кислоты, а затем промойте водой. Анод также промойте водой. Раствор из трубки вылейте, а трубку промойте водой.

Опыт 7. Электролиз сульфата марганца (II).

В U-образную трубку налейте раствор, содержащий 2 моля MnSO_4 и 0,5 моля H_2SO_4 в литре раствора. В качестве электродов возьмите свинцовые пластинки. Включите ток и при помощи реостата добейтесь, чтобы разность напряжений между электродами составляла 3–3,5 В. Ток пропускайте до тех пор, пока у анода образуется заметное количество порошка двуокиси марганца.

При электролизе подкисленного раствора MnSO_4 на катоде металл не восстанавливается, так как нормальный электродный потенциал марганца $\varphi_{\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}} = -1,18$ В. Поэтому на катоде восстанавливаются ионы водорода из кислоты:



На аноде идет процесс окисления ионов Mn^{2+} до MnO_2 :



$$m = \frac{m_{\text{г}} I \tau}{F}$$

Отсюда

$$q = I \tau = \frac{m n F}{M}$$

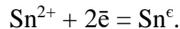
Поскольку выход по току в данном процессе составляет 95 %, рассчитаем теоретическую массу олова:

$$\eta = \frac{m_{\text{г}} \text{ теор.}}{m_{\text{г}} \text{ факт.}} \cdot 100 \%,$$

Отсюда:

$$m_{\text{г}} \text{ факт.} = \frac{m_{\text{г}} \text{ теор.}}{\eta} \cdot 100 \% = \frac{25 \cdot 100}{95} = 26,3 \text{ г.}$$

Процесс восстановления ионов олова при электролизе водного раствора хлорида олова (II) протекает по реакции:



Поэтому число электронов, участвующих в электродном процессе (n), равно 2.

Молярная масса никеля равна 59 г/моль.

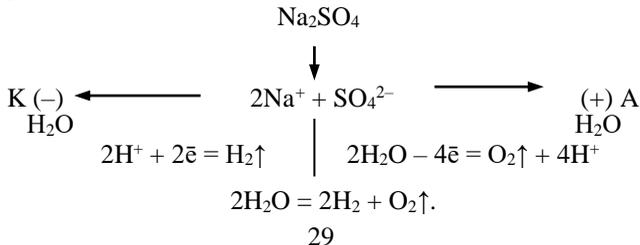
Подставим все эти данные в полученную формулу:

$$q = \frac{26,3 \cdot 2 \cdot 96500}{59} = 86032 \text{ Кл.}$$

Таким образом, для получения олова потребовалось 86032 Кл электричества.

Задача 3. Сколько времени нужно подвергать электролизу 100 г 2%-ного водного раствора серной кислоты при силе тока 10 А, чтобы массовая доля H_2SO_4 увеличилась до 3 %? Какой объем водорода и кислорода при этом выделится (при н.у.)? Выход по току в данном процессе равен 100 %.

Решение. Электролиз водного раствора серной кислоты сводится к электролизу воды:



Поэтому увеличение концентрации раствора серной кислоты происходит за счет уменьшения содержания воды.

Поскольку исходный раствор 2%-ный, то в его 100 г содержится 2 г серной кислоты и $100 - 2 = 98$ г воды. Так как масса серной кислоты в исходном и полученном растворе одинакова, можно рассчитать массу воды в полученном после электролиза 3%-ном растворе.

$$w = \frac{m_{i_{2SO_4}}}{m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}} \cdot 100 \%$$

Отсюда

$$m_{i_{2H_2O}} = \frac{m_{i_{2SO_4}}}{w} \cdot 100 \% - m_{i_{2SO_4}} = \frac{2 \cdot 100}{3} - 2 = 64,67 \text{ г.}$$

Рассчитаем, как уменьшилась масса воды в процессе электролиза:

$$98 - 64,67 = 33,33 \text{ г.}$$

Используя законы Фарадея, определим время электролиза:

$$m = \frac{MI\tau}{nF}$$

Отсюда

$$\tau = \frac{mnF}{MI}$$

Число электронов, участвующих в электродном процессе (n), равно 2, поскольку в реакции с одной молекулой воды участвуют два электрона. Молярная масса воды равна 18 г/моль, поэтому

$$\tau = \frac{33,33 \cdot 2 \cdot 96500}{18 \cdot 10} = 35737 \text{ с} = 9 \text{ ч } 55 \text{ мин } 37 \text{ с.}$$

Объем выделившихся газов – водорода и кислорода – можно рассчитать, зная массу разложившейся воды. Можно также использовать законы Фарадея:

$$V = \frac{V_m I \tau}{nF},$$

$$V_{i_2} = \frac{22,4 \cdot 10 \cdot 35737}{2 \cdot 96500} = 41,48 \text{ дм}^3,$$

$$V_{i_1} = \frac{22,4 \cdot 10 \cdot 35737}{4 \cdot 96500} = 20,74 \text{ дм}^3.$$

11 КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1 Запишите уравнения реакций, протекающих при электролизе расплавов следующих соединений с платиновыми электродами:

1.1 NaCl.	1.6 KCl.	1.11 AgI.	1.16 FeBr ₃ .
1.2 NiCl ₂ .	1.7 KBr.	1.12 NaBr.	1.17 NaOH.
1.3 AgBr.	1.8 MgCl ₂ .	1.13 MgS.	1.18 KOH.
1.4 K ₂ CO ₃ .	1.9 CuCl ₂ .	1.14 Li ₂ CO ₃ .	1.19 CuS.
1.5 NaI.	1.10 Na ₂ S.	1.15 FeCl ₂ .	1.20 AlCl ₃ .

2 Запишите уравнения реакций, протекающих при электролизе водных растворов следующих соединений с графитовыми электродами (анодное и катодное пространства разделены диафрагмой):

2.1 SnCl ₂ .	2.6 KCl.	2.11 CoSO ₄ .	2.16 FeBr ₃ .
2.2 MgSO ₄ .	2.7 Mn(NO ₃) ₂ .	2.12 NaBr.	2.17 NaOH.
2.3 AgNO ₃ .	2.8 ZnCl ₂ .	2.13 MgS.	2.18 Pb(NO ₃) ₂ .
2.4 K ₂ CO ₃ .	2.9 KMnO ₄ .	2.14 LiNO ₃ .	2.19 K ₂ SO ₄ .
2.5 CaI ₂ .	2.10 Na ₃ PO ₄ .	2.15 FeCl ₂ .	2.20 CdBr ₂ .

3 Запишите уравнения реакций, протекающих при электролизе водных растворов следующих соединений с активными электродами (анодное и катодное пространства разделены диафрагмой):

3.1 NiCl ₂ (никелевый анод).	3.6 CoSO ₄ (кобальтовый анод).
3.2 ZnSO ₄ (цинковый анод).	3.7 MnSO ₄ (марганцевый анод).
3.3 AgNO ₃ (серебряный анод).	3.8 SnCl ₂ (оловянный анод).
3.4 CuBr ₂ (медный анод).	3.9 Ni(NO ₃) ₂ (никелевый анод).
3.5 CdCl ₂ (кадмиевый анод).	3.10 FeCl ₂ (железный анод).

4 Водный раствор содержит смесь нитратов меди (II), железа (II), свинца (II) и кальция одинаковой молярной концентрации. Укажите последовательность процессов, которые будут протекать на катоде при электролизе этого раствора и запишите соответствующие реакции.

5 Водный раствор содержит смесь фторида, бромиды, хлорида и йодида натрия одинаковой молярной концентрации. Укажите последовательность процессов, которые будут протекать на графитовом аноде при электролизе этого раствора и запишите соответствующие реакции. Какие реакции в этом растворе будут протекать на аноде, если его изготовить из магния?

6 Рассчитайте объем водорода и объем кислорода (при н.у.), которые выделяются при электролизе с графитовыми электродами водного раствора:

6.1 Гидроксида натрия в течение 15 мин при силе тока 5 А, выход по току – 92 %.

6.2 Азотной кислоты в течение 3 ч при силе тока 10 А, выход по току – 85 %.

6.3 Гидроксида цезия в течение 2 мин при силе тока 0,5 А, выход по току – 94 %.

6.4 Сульфата калия в течение 5 ч при силе тока 2 А, выход по току – 98 %.

6.5 Гидроксида калия в течение 20 мин при силе тока 2,5 А, выход по току – 87 %.

7 Вычислите массовую долю гидроксида натрия в растворе, образовавшемся при электролизе 400 мл 10%-ного раствора NaOH ($c = 1,1 \text{ г/см}^3$), если известно, что при этом выделилось 56 дм^3 (при н.у.) кислорода.

8 Водный раствор гидроксида калия подвергли электролизу с графитовыми электродами в течение 2 ч при силе тока 15 А. Какой суммарный объем газов (при н.у.) выделится при этом на электродах? Запишите уравнения электродных процессов. Выход по току примите равным 100 %.

9 Рассчитайте массу вещества, выделившегося на платиновом аноде при электролизе водного раствора:

9.1 Бромиды натрия в течение 5 ч при силе тока 4,5 А, выход по току – 89 %.

9.2 Хлорида калия в течение 12 мин при силе тока 7 А, выход по току – 62 %.

9.3 Йодида калия в течение 20 ч при силе тока 3 А, выход по току – 95 %.

9.4 Хлорида магния в течение 50 мин при силе тока 10 А, выход по току – 65 %.

9.5 Йодида натрия в течение 3 ч при силе тока 6 А, выход по току – 92 %.

10 Рассчитайте массу меди, которая выделится через одну минуту на катоде при электролизе водного раствора нитрата меди (II) с графитовыми электродами, если сила тока равна 15 А, а выход по току составляет 100 %. Чему будет равна масса выделившейся на катоде меди, если при тех же условиях подвергать электролизу водный раствор хлорида меди (II)?

11 Рассчитайте массу железа, которая выделится через две минуты на катоде при электролизе водного раствора хлорида железа (II) с графитовыми электродами, если сила тока равна 4 А, а выход по току составляет 100 %. Чему будет равна масса выделившегося на катоде

железа, если при тех же условиях подвергать электролизу водный раствор хлорида железа (III)?

12 Водный раствор нитрата одновалентного металла подвергли электролизу в течение полутора часов при силе тока 10 А, при этом на катоде выделилось 60,43 г металла. Определите, какой это металл.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Бесчастнов, А. Г.** Общая химия : учеб. пособие для студ. инженерно-технич. спец. вузов / А. Г. Бесчастнов. – Минск : Вышш. шк., 1977. – 463 с.
- 2 **Бутылина, И. Б.** Химия. Сборник задач : пособие / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – 2-е изд., испр. и доп. – Минск : БГАТУ, 2011. – 172 с.
- 3 **Глинка, Н. Л.** Общая химия : учеб. пособие для студ. вузов / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1986. – 702 с.
- 4 **Хомченко И. Г.** Общая химия : учеб. / И.Ш. Хомченко – М. : ООО «Издательство Новая волна»: ЗАО «Издательский Дом ОНИКС», 2001. – 464 с.
- 5 **Лабораторный** практикум по общей химической технологии : учеб. пособие для вузов / В. А. Аверьянов [и др.]; под ред. В. С. Бескова. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 279 с.
- 6 **Лебедев, Ю. А.** Химия : учеб. для академич. бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.]; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. – М. : Юрайт, 2016. – 431 с.
- 7 **Лебедев, Ю. А.** Химия. Задачник : учеб. пособие для академич. бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.]; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. – М. : Юрайт, 2016. – 238 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрод	Электродный процесс		E^0 , В
Li/Li ⁺	Окислительная активность иона возрастает ↓	Li ⁰ – 1ē ↔ Li ⁺	–3,02
K/K ⁺		K ⁰ – 1ē ↔ K ⁺	–2,92
Ba/Ba ⁺		Ba ⁰ – 2ē ↔ Ba ²⁺	–2,90
Sr/Sr ²⁺		Sr ⁰ – 2ē ↔ Sr ²⁺	–2,89
Ca/Ca ²⁺		Ca ⁰ – 2ē ↔ Ca ²⁺	–2,87
Na/Na ⁺		Na ⁰ – 1ē ↔ Na ⁺	–2,71
Mg/Mg ²⁺		Mg ⁰ – 2ē ↔ Mg ²⁺	–2,38
Al/Al ³⁺		Al ⁰ – 3ē ↔ Al ³⁺	–1,70
Ti/Ti ²⁺		Ti ⁰ – 2ē ↔ Ti ²⁺	–1,66
Mn/Mn ²⁺		Mn ⁰ – 2ē ↔ Mn ²⁺	–1,05
Zn/Zn ²⁺		Zn ⁰ – 2ē ↔ Zn ²⁺	–0,76
Cr/Cr ³⁺		Cr ⁰ – 3ē ↔ Cr ³⁺	–0,74
Fe/Fe ²⁺		Fe ⁰ – 2ē ↔ Fe ²⁺	–0,44
Cd/Cd ²⁺		Cd ⁰ – 2ē ↔ Cd ²⁺	–0,40
Co/Co ²⁺		Co ⁰ – 2ē ↔ Co ²⁺	–0,27
Ni/Ni ²⁺		Ni ⁰ – 2ē ↔ Ni ²⁺	–0,23
Mo/Mo ³⁺		Mo ⁰ – 3ē ↔ Mo ³⁺	–0,20
Sn/Sn ²⁺		Sn ⁰ – 2ē ↔ Sn ²⁺	–0,14
Pb/Pb ²⁺		Pb ⁰ – 2ē ↔ Pb ²⁺	–0,13
W/W ³⁺		W ⁰ – 3ē ↔ W ³⁺	–0,05
H ₂ /2H ⁺	H ₂ ⁰ – 2ē ↔ 2H ⁺	0,00	
Sb/Sb ³⁺	Sb ⁰ – 3ē ↔ Sb ³⁺	+0,20	
Bi/Bi ³⁺	Bi ⁰ – 3ē ↔ Sb ³⁺	+0,23	
Cu/Cu ²⁺	Cu ⁰ – 2ē ↔ Cu ²⁺	+0,34	
Ag/Ag ⁺	Ag ⁰ – 1ē ↔ Ag ⁺	+0,80	
Hg/Hg ²⁺	Hg ⁰ – 2ē ↔ Hg ²⁺	+0,85	
Pt/Pt ³⁺	Pt ⁰ – 3ē ↔ Pt ³⁺	+1,20	
Au/Au ⁺	Au ⁰ – 1ē ↔ Au ⁺	+1,50	

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

ТАБЛИЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ

Металл	Катион	φ^0 , В	Реакционная способность	Электролиз (на катоде)
Li	Li ⁺	-3,0401	Реагирует с водой	Выделяется водород
Cs	Cs ⁺	-3,026		
Rb	Rb ⁺	-2,98		
K	K ⁺	-2,931		
Fr	Fr ⁺	-2,92		
Ra	Ra ²⁺	-2,912		
Ba	Ba ²⁺	-2,905		
Sr	Sr ²⁺	-2,899		
Ca	Ca ²⁺	-2,868		
Eu	Eu ²⁺	-2,812		
Na	Na ⁺	-2,71		
Sm	Sm ²⁺	-2,68		
Md	Md ²⁺	-2,40		
La	La ³⁺	-2,379		
Y	Y ³⁺	-2,372		
Mg	Mg ²⁺	-2,372		
Ce	Ce ³⁺	-2,336		
Pr	Pr ³⁺	-2,353		
Nd	Nd ³⁺	-2,323		
Er	Er ³⁺	-2,331		
Ho	Ho ³⁺	-2,33		
Tm	Tm ³⁺	-2,319		
Sm	Sm ³⁺	-2,304		
Pm	Pm ³⁺	-2,30		
Fm	Fm ²⁺	-2,30		
Dy	Dy ³⁺	-2,295		
Lu	Lu ³⁺	-2,28		
Tb	Tb ³⁺	-2,28		
Gd	Gd ³⁺	-2,279		
Es	Es ²⁺	-2,23		
Ac	Ac ³⁺	-2,20		
Dy	Dy ²⁺	-2,2		
Pm	Pm ²⁺	-2,2		

Металл	Катион	φ^0 , В	Реакционная способность	Электролиз (на катоде)
Cf	Cf^{2+}	-2,12	Реагирует с водными растворами кислот	Выделяется водород
Sc	Sc^{3+}	-2,077		
Am	Am^{3+}	-2,048		
Cm	Cm^{3+}	-2,04		
Pu	Pu^{3+}	-2,031		
Er	Er^{2+}	-2,0		
Pr	Pr^{2+}	-2,0		
Eu	Eu^{3+}	-1,991		
Lr	Lr^{3+}	-1,96		
Cf	Cf^{3+}	-1,94		
Es	Es^{3+}	-1,91		
Th	Th^{4+}	-1,899		
Fm	Fm^{3+}	-1,89		
Np	Np^{3+}	-1,856		
Be	Be^{2+}	-1,847		
U	U^{3+}	-1,798		
Al	Al^{3+}	-1,700		
Md	Md^{3+}	-1,65		
Ti	Ti^{2+}	-1,63		Конкурирующие реакции: и выделение водорода, и выделение металла в чистом виде
Hf	Hf^{4+}	-1,55		
Zr	Zr^{4+}	-1,53		
Pa	Pa^{3+}	-1,34		
Ti	Ti^{3+}	-1,208		
Yb	Yb^{3+}	-1,205		
No	No^{3+}	-1,20		
Ti	Ti^{4+}	-1,19		
Mn	Mn^{2+}	-1,185		
V	V^{2+}	-1,175		
Nb	Nb^{3+}	-1,1		
Nb	Nb^{5+}	-0,96		
V	V^{3+}	-0,87		
Cr	Cr^{2+}	-0,852		
Zn	Zn^{2+}	-0,763		
Cr	Cr^{3+}	-0,74		
Ga	Ga^{3+}	-0,560		
Ga	Ga^{2+}	-0,45		
Fe	Fe^{2+}	-0,441		

Металл	Катион	φ^0 , В	Реакционная способность	Электролиз (на катоде)
Fe	Fe^{3+}	-0,425		
Cd	Cd^{2+}	-0,404		
In	In^{3+}	-0,3382		
Tl	Tl^+	-0,338		
Co	Co^{2+}	-0,28		
In	In^+	-0,25		
Ni	Ni^{2+}	-0,234		
Mo	Mo^{3+}	-0,2		
Sn	Sn^{2+}	-0,141		
Pb	Pb^{2+}	-0,126		
H_2	H^+	0		
W	W^{3+} (?)	+0,11 (?)		
Ge	Ge^{4+}	+0,124		
Sb	Sb^{3+}	+0,240		
Ge	Ge^{2+}	+0,24		
Re	Re^{3+}	+0,300		
Bi	Bi^{3+}	+0,317		
Cu	Cu^{2+}	+0,338		
Po	Po^{2+}	+0,37		
Tc	Tc^{2+}	+0,400		
Ru	Ru^{2+}	+0,455		
Cu	Cu^+	+0,522		
Te	Te^{4+}	+0,568		
Rh	Rh^+	+0,600		
W	W^{6+}	+0,68		
Tl	Tl^{3+}	+0,718		
Rh	Rh^{3+}	+0,758		
Po	Po^{4+}	+0,76		
Hg	Hg_2^{2+}	+0,7973		
Ag	Ag^+	+0,799		
Pb	Pb^{4+}	+0,80		
Os	Os^{2+}	+0,850		
Hg	Hg^{2+}	+0,851		
Pt	Pt^{2+}	+0,963		
Pd	Pd^{2+}	+0,98		
Ir	Ir^{3+}	+1,156		
Au	Au^{3+}	+1,498		

Au	Au ⁺	+1,691		
----	-----------------	--------	--	--

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
1 Краткие сведения из теории	4
2 Электролиз расплавов с инертным анодом	4
3 Электролиз водных растворов с инертным анодом	6
3.1 Закономерности протекания процессов на катоде	6
3.2 Закономерности протекания процессов на аноде	7
4 Электролиз с растворимым анодом	8
5 Потенциал разложения. Перенапряжение	9
6 Законы Фарадея	11
7 Принципы составления реакций электролиза	13
8 Практическое применение электролиза	18
9 Экспериментальная работа	20
10 Примеры решения типовых задач	26
11 Контрольные задания	30
Список рекомендуемой литературы	32
Приложение А Электрохимический ряд напряжения металлов	33
Приложение Б Таблица электрохимических потенциалов металлов	34

Учебное издание

ЕРМОЛОВИЧ Ольга Анатольевна
САМУСЕВА Лариса Владимировна
ГРОМЫКО Жанна Николаевна

Пороки и защита древесины

Учебно-методическое пособие

Редактор *Л. С. Ретикова*
Технический редактор *В. Н. Кучерова*

Подписано в печать 6.020 2019 г. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж 100 экз.
Зак. № Изд. № 17

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский государственный университет транспорта.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/361 от 13.06.2014
№ 2/104 от 01.04.2014

№ 3/1583 от 14.11.2017
Ул. Кирова, 34, 246653, г. Гомель