

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВЕЩЕСТВ

Методические указания по химии
для студентов I курса
дневной и заочной форм обучения

Казань
2006

Составители: Н.С. Громаков, В.А. Бойчук
УДК

Электролиз веществ: Методические указания по химии для студентов I курса дневной и заочной форм обучения / Каз. гос. арх-строит. университет.
Сост.: Н.С. Громаков, В.А. Бойчук. Казань, 2006.- с.

Методические указания составлены в соответствии с программой курса химии для нехимических (инженерных) специальностей вузов.

Кратко изложены основы электролиза веществ. Даны методические рекомендации для практического ознакомления с процессом электролиза растворов солей.

Ил. 2.

Рецензент:

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2006 г.

Цель работы: 1. Практическое ознакомление с процессом электролиза в растворах солей, объяснение сути электрохимических процессов и их использования в целях антикоррозионной защиты.

2. Приобретение навыков в составлении уравнений электрохимических процессов.

Электролизом называется окислительно-восстановительное разложение вещества под действием проходящего через него постоянного электрического тока.

Процессы, протекающие при электролизе, обратны тем, которые имеют место при работе соответствующих гальванических элементов (ГЭ).



где, А и В – исходные вещества;
С и Д – конечные вещества;
 $\Delta H_{эл}$ – электрическая энергия.

Электролиз возможен при двух условиях:

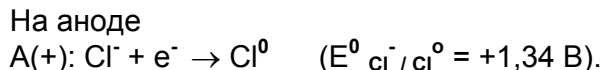
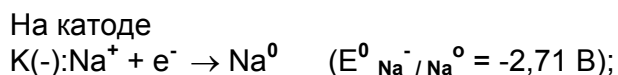
1. Необходима поляризация электродов, т.е. определенная разность потенциалов (ΔE). Минимальная разность потенциалов, при которой начинается электролиз веществ, называется его потенциалом или напряжением разложения. Напряжение разложения превышает разность термодинамических потенциалов обоих электродов на величину электродной поляризации и омического падения напряжения в электролизере. На практике для достижения более высокой скорости электролиза к электродам прикладывают напряжение более высокое, чем напряжение разложения.
2. Необходима электропроводность вещества, т.е. наличие проводников второго рода (ионов). Подвижность ионов, необходимая для прохождения электрического тока, достигается, главным образом, в жидком состоянии (расплаве или растворе).

В этой связи различают электролиз расплавов и электролиз растворов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ

В расплав электролита погружают инертные электроды. Один из них подключен к положительному, другой к отрицательному полюсам источника постоянного электрического тока. В электрическом поле катионы (положительно заряженные ионы) движутся к катоду, т.е. отрицательно заряженному электроду (-), а анионы – к аноду (+) (рис. 1). На катоде происходит восстановление, на аноде – окисление ионов.

Рассмотрим в качестве примера электролиз расплава NaCl. Химические процессы на электродах можно представить следующим образом:



Окислительно-восстановительный потенциал натрия $E^0_{\text{Na}^- / \text{Na}^0} = -2,71 \text{ В}$, а хлорид ионов $E^0_{\text{Cl}^- / \text{Cl}^0} = +1,34 \text{ В}$.

Таким образом, разность потенциалов при электролизе расплава NaCl, подаваемая с внешнего источника тока, должна быть больше $1,34 - (-2,71) = +4,05 \text{ В}$.

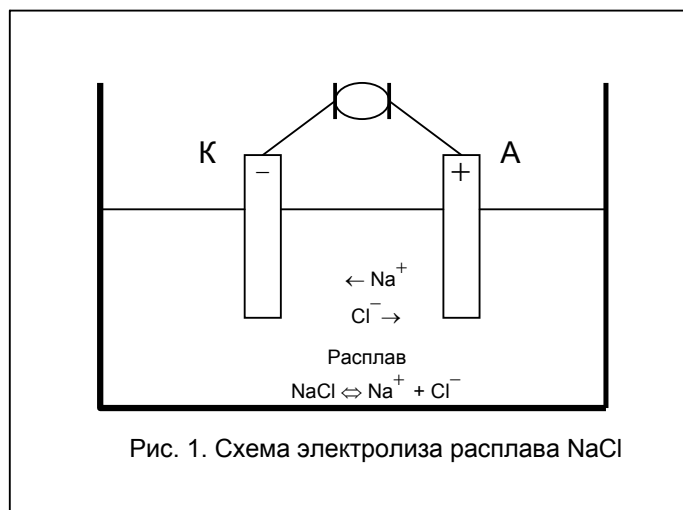


Рис. 1. Схема электролиза расплава NaCl

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В отличие от расплавов при электролизе растворов наряду с разложением растворенного вещества возможен и электролиз растворителя (например, воды). Последовательность электрохимических процессов, протекающих на катоде и аноде, зависит от относительной величины потенциалов разложения растворенных веществ и растворителя.

На катоде в первую очередь восстанавливаются более сильные окислители, т.е. вещества или ионы с наиболее положительными потенциалами. На аноде сначала окисляются наиболее сильные восстановители, т.е. вещества или ионы с наиболее отрицательными потенциалами.

Последовательность процессов восстановления на катоде

1. В первую очередь из водных растворов восстанавливаются катионы с потенциалом более положительным, чем водорода, по схеме



2. Если в растворе присутствуют катионы металлов с потенциалом, близким к потенциалу разложения воды $E = -0,059 \text{ pH}$, то как правило, протекают два процесса одновременно, но разными скоростями: восстановление металла и водорода.

3. При наличии в растворе катионов с потенциалом меньше $-1В$, т.е. значительно более отрицательным, чем у воды, происходит восстановление водорода из воды по схеме:



Такие активные металлы из водных растворов не восстанавливаются, их можно получить только из расплава.

Последовательность процессов окисления на аноде

1. Растворение металла анода происходит в случае, если потенциал его имеет более отрицательное значение, чем потенциал окисления других веществ, присутствующих в данной системе, в том числе ионов OH^-



Этот случай носит название электролиза с растворимым или активным анодом.

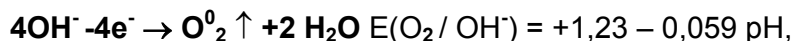
2. Если анод выполнен из неактивного материала (например, Pt, Au, графита и других веществ, имеющих большие положительные значения равновесных электродных потенциалов), то электролиз протекает с нерастворимым анодом. В этом случае в первую очередь окисляются бескислородные анионы A^{n-} (S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- и др.) по схеме:



поскольку их потенциалы ниже потенциалов окисления ионов OH^- и воды.

3. Выделение кислорода при окислении ионов OH^- и воды протекает при отсутствии бескислородных анионов по схеме:

В щелочной среде (при $pH > 7$):



В нейтральной среде (при $pH = 7$):



4. Кислородосодержащие анионы AO^{n-m} (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.), а также ионы F^- , имеют более положительный потенциал, чем потенциал окисления воды и на аноде не окисляются. В их присутствии на аноде протекает реакция выделения кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролиз водных растворов солей

В лабораторных условиях опыты по электролизу водных растворов солей, как с инертным, так и растворимым анодом, проводятся помощью прибора, изображенного на рис. 2. Электролизер представляет собой **U**-образную труб-

ку из стекла. Electroдами служат стержни, выполненные либо из графита, либо из соответствующего металла.

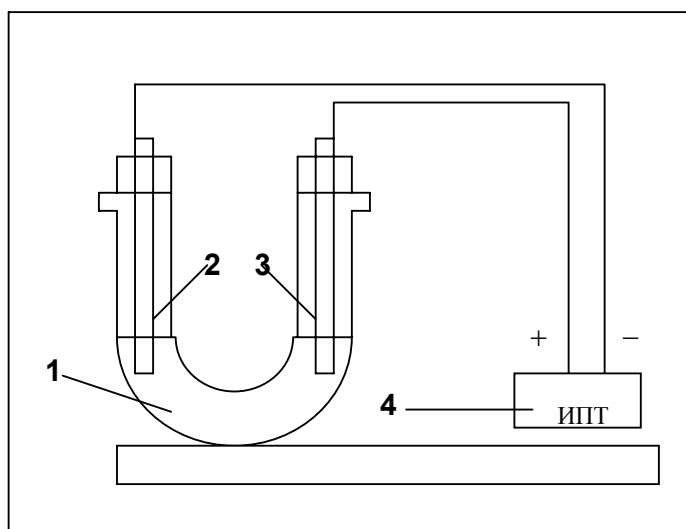


Рис. 2 Схема лабораторного электролизёра.

1 – U – образная стеклянная трубка;

Электроды:

2 – катод (-);

3 – анод (+);

4 – выпрямитель (источник постоянного тока).

Источник постоянного тока служит выпрямитель, который приводится в рабочее включением в электросеть переменного тока. Во всех опытах электролизер заполняется раствором электролита на 2/3 своего объема. Перед каждым опытом электролизер и электроды тщательно промываются дистиллированной водой.

Электролиз водных растворов с нерастворимым анодом

1. Электролиз раствора иодида калия

Налить в электролизер раствор иодида калия и добавить 3-4 капли фенолфталеина и раствора крахмала в оба колена. Опустить в оба колена электролизера графитовые электроды и подключить их к выходной колодке выпрямителя. Включить выпрямитель в электросеть. Через 2-3 минуты наблюдать и описать изменения электродов. Чем обусловлено покраснение раствора в катодном и почернение в анодном пространствах? Какой газ выделяется на катоде? Почему на катоде не выделяется металлический калий? Написать уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

Примечание: Для более полного удаления йода с графитового анода его промывают после опыта раствором гипосульфита, а затем дистиллированной водой.

2. Электролиз раствора сульфата натрия

Налить в электролизер раствор сульфата натрия. В оба колена добавить по 15 капель лакмуса. Опустить графитовые электроды и подключить к выходной колодке выпрямителя. Включить выпрямитель в электросеть. Наблюдать на обоих электродах выделение газа и изменение окраски раствора. Какие ионы окрасили лакмус в катодном пространстве в синий цвет? В анодном пространстве в красный? Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водного раствора сульфата натрия. Какой газ выделяется на аноде? На катоде?

Электролиз водных растворов с растворимым анодом

3. Электролиз соли меди с медным анодом

Налить в электролизер раствор сульфата меди. Опустить в одно колено электролизера графитовый электрод и соединить его с отрицательной клеммой выходной колодки выпрямителя. В другое колено опустить медный электрод, который будет служить анодом, и соединить его с положительной клеммой источника постоянного тока. Через 2-3 минуты наблюдайте на графитовом электроде /катоде/ появление красноватого налета меди и кажущееся отсутствие видимой реакции на аноде.

Поменять полюса на электродах. Что произошло с налетом меди на графитовом электроде после того, как его сделали анодом? Какой газ стал выделяться на аноде после полного растворения налета меди? Написать уравнение соответствующих реакций на катоде и аноде.

4. Электролиз соли никеля с никелевым анодом

Налить в электролизер раствор сульфата никеля, опустить графитовые электроды и присоединить их к выпрямителю. Какое вещество выделяется на катоде через несколько минут электролиза? Выделяется ли газ на аноде? Написать уравнения катодного и анодного процессов.

Поменять полюса на электродах и наблюдать на никелированном графитовом электроде растворение никеля и отсутствие выделения газа. Написать уравнение процесса, протекающего на никелевом аноде.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. В какой последовательности протекают электрохимические процессы при электролизе системы, содержащей: а) несколько окислителей, б) несколько восстановителей?
2. В каких случаях возможно одновременное протекание нескольких процессов на одном из электродов?
3. Определить, каким будет катодный процесс при электролизе кислого ($\text{pH} = 7$) водных растворов соли никеля, если концентрации ионов никеля в обоих случаях одинакова и составляет 1 моль/л (стандартный электродный потенциал $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25\text{В}$)

4. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе:
- а) CuCl_2 с угольными электродами;
 - б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с платиновым анодом;
 - в) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с медным анодом.
5. При электролизе водного раствора соли значение pH раствора в приэлектродном пространстве возросло. Раствор какой соли подвергается электролизу: а) CuSO_4 , б) AlCl_3 , в) PtCl_2 ?

Электролиз веществ

Методические указания по химии
для студентов 1 курса
дневной и заочной форм обучения

Составители: Н.С. Громаков
В.А. Бойчук

Редактор:
Корректор:

Редакционно-издательский отдел

Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать

Формат 60x84/16

Заказ №

Тираж экз.

Усл.-печ.л.

Бумага тип №1

Печать RISO

Уч.-изд.л.

Печатно-множительный отдел КазГАСУ

420043, г. Казань, Зеленая, 1

