



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Электролиз**

ЭЛЕКТРОЛИЗ

1





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Сущность электролиза.

При изучении вопросов электролиза следует обратить внимание на то, что процессы раздельного окисления и восстановления протекают на электродах, находящихся в расплаве или растворе электролита, под действием постоянного электрического тока, подводимого от внешнего источника. При электролизе, как и в гальваническом элементе, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. При этом необходимо хорошо разобраться в последовательности разрядки ионов на электродах, уяснить, что такое потенциал разложения и перенапряжения, критический потенциал. Для решения задач по данной теме необходимо изучить законы Фарадея.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника постоянного тока и заряжен отрицательно, анод – к положительному полюсу и заряжен положительно.

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения электролита $U_{\text{пр}}$. Напряжение разложения электролита рассчитывается как разность потенциалов выделения веществ на аноде (φ_a) и катоде (φ_k): $U_{\text{пр}} = \varphi_a + \varphi_k$.

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока электродные потенциалы изменяются. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением.

Потенциал выделения вещества $\varphi_{\text{ик}}$ на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса φ_k и перенапряжения выделения вещества на электроде η :

$$\varphi_{\text{ик}} = \varphi_k + \eta.$$

Перенапряжение η – дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной поляризации отрицательно, а анодной – положительно, т. е. η_k – величина *отрицательная*, η_a – *положительная*.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов). Перенапряжение выделения твердых веществ относи-





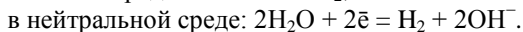
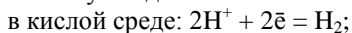
тельно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода $\eta = 0,2 - 1,4$ В; для кислорода $\eta = 0,7 - 1,4$ В.

Из уравнения расчета $U_{\text{пр}}$ следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде φ_a и больше потенциал выделения вещества на катоде φ_k , тем при более низком напряжении начинается протекать процесс электролиза.

Катодный процесс. При электролизе на катоде происходит процесс восстановления металлов, находящихся в растворе:

$$\text{Me}^{z+} + z\text{e} = \text{Me}.$$

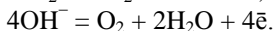
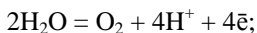
Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается восстановление катиона металла. В водном растворе электролита на катоде может также происходить восстановление ионов водорода или молекул воды по схеме:



Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет $-(1,2...1,4)$ В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых $\varphi > -(1,2...1,4)$ В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

Анодный процесс. При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Если анод является инертным (графит, платина и т. д.), то на аноде окисляются либо анионы кислотных остатков, либо молекулы воды, либо гидроксид-ионы.

Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона. В водном растворе на аноде окисление молекул воды или гидроксильных групп протекает по схеме:



Реальный электродный потенциал выделения кислорода из раствора составляет $+(1,5...1,9)$ В. Поэтому при электролизе водных растворов электро-





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



литов на аноде могут окисляться только анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- и т. д.), для которых потенциалы выделения ниже, чем потенциал кислорода. Анионы кислородных кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и т. д.) имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, в водных растворах не могут окисляться на аноде.

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае процесс электролиза называется электролизом с активным (растворимым) анодом.

Масса вещества, выделяющегося на электродах или подвергнувшегося превращению в растворе, рассчитывается исходя из закона электролиза по формуле $m = (M_{\text{экв(Ме)}} \cdot I \cdot t) / F$, где $M_{\text{экв(Ме)}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока при электролизе, А; t – время протекания электролиза, с; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль или $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч} / \text{моль}$ ($1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Кл}$).

Отношение массы вещества, фактически выделившейся на катоде или аноде $m_{\text{ф}}$, к теоретически возможной $m_{\text{т}}$ называется выходом по току (ВТ):

$$\text{ВТ} = m_{\text{ф}} \cdot 100\% / m_{\text{т}}$$





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
- 3.Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
- 4.Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревя. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна

Мохова Елена Владимировна

Седнев Константин Викторович

Шагитова Марина Николаевна

