

Составитель: В.Е. Румянцева, Г.Л. Кокурина, М.Д. Чекунова

УДК 541.13 (076)

Электрохимические процессы. (Электролиз): Методические указания для самостоятельной работы студентов всех специальностей заочной формы обучения / Иван. гос. архит.-строит. ун-т; Сост.: В.Е. Румянцева, Г.Л. Кокурина, М.Д. Чекунова. — Иваново, 2006. — 16 с.

Методические указания содержат краткие теоретические сведения о процессе электролиза, анодных, катодных реакциях и аккумуляторах. Приведены примеры решения типовых задач, облегчающие самостоятельную работу студентов.

Для студентов 1 курса всех специальностей заочной формы обучения.

Рецензент  
кандидат химических наук, профессор,  
заведующая кафедрой ХиООС ИГАСУ **Н.Л. Федосова**

*Составители:*  
*Румянцева Варвара Евгеньевна*  
*Кокурина Галина Леонидовна*  
*Чекунова Марина Дмитриевна*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**  
**(Электролиз)**  
***Методические указания для самостоятельной работы***  
***студентов всех специальностей***  
***заочной формы обучения***

*Редактор Е. Л. Аверьянова*

Подписано в печать 28.02.2006. Формат бумаги 60x84 1/16.  
Печать плоская. Печ.л. 1,0. Тираж 200 экз. Заказ

ГОУ ВПО “Ивановский государственный архитектурно-строительный университет”.  
Сектор редакционно-издательской деятельности ЦНИТ.  
153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20.

Отпечатано в ОМТ МИБИФ.  
153003. г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34, оф. 101.

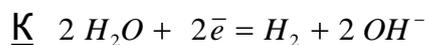
## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. Электролиз</b> .....	4
1.1. Электролиз расплава $NaCl$ (анод инертный).....	4
1.2. Электролиз растворов.....	5
1.3. Электроды.....	5
1.4. Последовательность протекания анодных и катодных реакций.....	5
1.5. Катодные реакции.....	6
1.6. Анодные реакции.....	7
1.7. Напряжение разложения, перенапряжение.....	8
1.8. Закон Фарадея.....	9
1.9. Примеры расчетов.....	9
<b>2. Аккумуляторы</b> .....	13
2.1. Кислотный аккумулятор (свинцовый).....	13
2.2. Щелочной аккумулятор (железо-никелевый).....	15
<b>Контрольные вопросы</b> .....	15
<b>Пример контрольного задания</b> .....	16
<b>Библиографический список</b> .....	16



## 1.2. Электролиз растворов

При электролизе растворов в процессе могут участвовать молекулы воды, в результате чего на катоде может выделяться водород, на аноде – кислород.

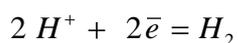


в нейтральных растворах

$$(E_{H_2O/H_2}^0 = -0,41 B);$$

в щелочных растворах

$$(E_{H_2O/H_2}^0 = -0,83 B).$$



в кислых растворах

$$(E_{2H_2/H_2}^0 = 0,00 B).$$

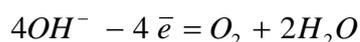


в нейтральных растворах

$$E_{O_2/H_2O}^0 = 0,82 B.$$

в кислых растворах

$$E_{O_2/H_2O}^0 = 0,82 B.$$



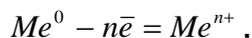
в щелочных растворах

$$E_{O_2/OH^-}^0 = +0,40 B.$$

## 1.3. Электроды

При рассмотрении электролиза нужно учитывать то, что процесс, протекающий на аноде, зависит от вещества, из которого сделан анод. Различают два вида анодов: растворимые (*Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Fe и т.д.*) и нерастворимые – инертные (уголь, графит, платина, иридий).

Растворимые аноды в процессе электролиза могут разрушаться:



## 1.4. Последовательность протекания анодных и катодных реакций

Если в системе, где проводят электролиз, возможно несколько анодных и катодных процессов, нужно иметь в виду следующее:

- на катоде будет протекать процесс, который характеризуется наиболее положительным потенциалом;
- на аноде будет протекать процесс, который характеризуется наиболее отрицательным потенциалом.

## 1.5. Катодные реакции

Итак, при электролизе растворов электролитов на катоде могут протекать процессы двух типов:

- выделение металлов -  $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$ ;
- выделение водорода -  $2 H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2 OH^-$

$$E_{H_2O/H_2} = -0,41 B.$$

Следовательно, при пропускании электрического тока через водные растворы солей металлов на катоде должны выделяться металлы в том случае, если их потенциалы имеют более положительное значение, чем  $E_{H_2O/H_2} = -0,41 B$ .

Если потенциал металла меньше, чем  $-0,41B$ , то при электролизе на катоде должен выделяться металл, а не водород.

Таким образом, на практике возможны три случая электролиза растворов электролитов (табл.1):

1. На катоде выделяются металлы, потенциал которых значительно больше, чем величина  $-0,41B$  (от  $Cu - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 B$  до  $Au - E^0 = +0,5 B$ ).

2. На катоде выделяется водород, если катионом электролита является металл, потенциал которого значительно отличается от величины  $-0,41B$  в отрицательную сторону. К таким металлам относятся металлы начала ряда напряжения (по алюминий включительно,  $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66B$ ).

3. Если потенциал металла близок к величине  $-0,41B$  (это металлы средней части ряда напряжения  $-Zn, Cr, Fe, Cd, Ni$ ), то возможно выделение на катоде как водорода, так и металла.

Часто наблюдается совместное выделение металла и водорода.

Таблица 1

**Стандартные электродные потенциалы  
металлических электродов  
( $T = 298\text{ K}$ )**

$Me^{n+}/Me$	$E^0, B$	Продукты электролиза растворов электролитов
$K^+ / K$	- 2,92	$H_2$
$Ca^{2+} / Ca$	- 2,87	$H_2$
$Na^+ / Na$	- 2,71	$H_2$
$Mg^{2+} / Mg$	- 2,37	$H_2$
$Be^{2+} / Be$	- 1,85	$H_2$
$Al^{3+} / Al$	- 1,66	$H_2$
$Ti^{2+} / Ti$	- 1,63	$H_2 / Ti$
$Mn^{2+} / Mn$	- 1,18	$H_2 / Mn$
$Zn^{2+} / Zn$	- 0,76	$H_2 / Zn$
$Cr^{3+} / Cr$	- 0,74	$H_2 / Cr$
$Fe^{2+} / Fe$	- 0,44	$H_2 / Fe$
$2H_2O / H_2$	- 0,41	$H_2$
$Cd^{2+} / Cd$	- 0,40	$H_2 / Cd$
$Co^{2+} / Co$	- 0,28	$H_2 / Co$
$Ni^{2+} / Ni$	- 0,25	$H_2 / Ni$
$Sn^{2+} / Sn$	- 0,14	$Sn$
$Pb^{2+} / Pb$	- 0,13	$Pb$
$Cu^{2+} / Cu$	+ 0,34	$Cu$
$Hg^{3+} / Hg$	+ 0,85	$Hg$
$Ag^+ / Ag$	+ 0,80	$Ag$
$Pt^{2+} / Pt$	+ 1,2	$Pt$
$Au^{3+} / Au$	+ 1,5	$Au$

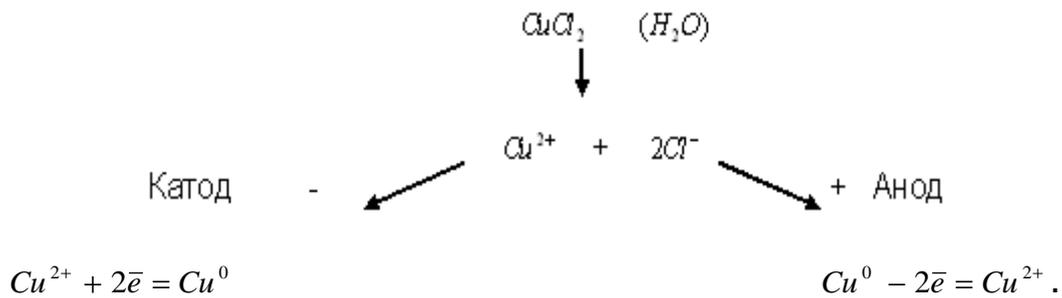
### 1.6. Анодные реакции

При электролизе растворов электролитов на аноде может протекать один из трех процессов:

- окисление аниона электролита ( $A^{n-} - n\bar{e} = A^0$ );
- выделение кислорода ( $2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$ );
- разрушение металла анода, если анод растворимый:  
( $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$ ).

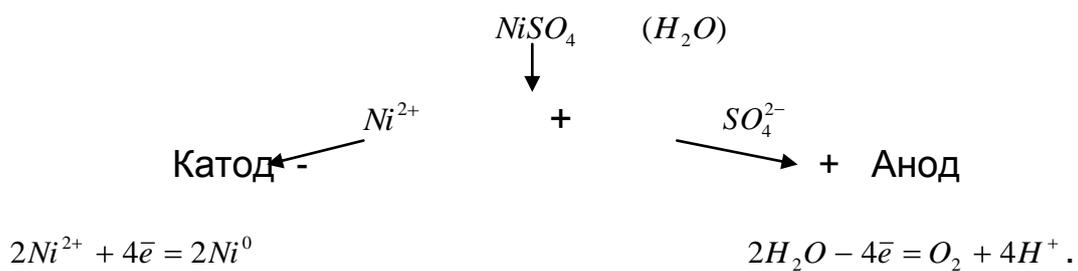
Как правило, в случае работы с растворимыми анодами происходит процесс их разрушения, а не какой-то иной процесс.

Например, электролиз раствора  $CuCl_2$  с применением медного анода выражается следующей схемой:



В случае нерастворимого анода на нем обычно протекают процессы окисления бескислородных кислот ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ , ). Анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ , как правило, не окисляются, в этом случае происходит выделение водорода.

Например, электролиз раствора  $NiSO_4$  с угольным электродом выражается следующей схемой:



### 1.7. Напряжение разложения, перенапряжение

Наименьшее напряжение, которое нужно приложить к электролизеру, чтобы протекал электролиз, называют напряжением разложения ( $E_p$ ).

Напряжение разложения обычно оказывается больше величины ЭДС, которая характеризует процессы, протекающие на электродах ( $ЭДС = E_1 - E_2$ ).

Связь между напряжением разложения и величиной ЭДС выражается уравнением

$$E_p = ЭДС + \eta,$$

где  $\eta$  — перенапряжение.

Перенапряжение зависит от материала электродов, состояния их поверхности, плотности тока и температуры.

## 1.8. Закон Фарадея

Количественная характеристика процессов электролиза определяется **законом Фарадея**.

*Количество каждого вещества, восстановленного на катоде и окисленного на аноде, пропорционально количеству прошедшего через электролизер электричества и химическому эквиваленту вещества.*

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, с;  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль);  $\mathcal{E}$  –  $M_z$ , г/моль.

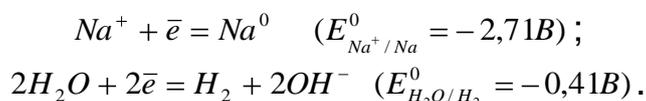
## 1.9. Примеры расчетов

### Пример 1

Какой процесс протекает на катоде при электролизе водного раствора  $Na_2SO_4$ ?

#### Решение

При электролизе раствора  $Na_2SO_4$  на катоде может выделяться или натрий, или водород (табл.1 и 3):



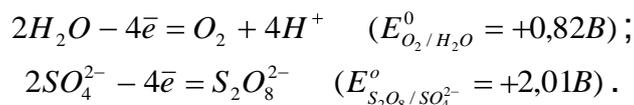
Восстановление молекул воды характеризуется более положительным потенциалом, чем процесс выделения натрия, поэтому на катоде в данном случае выделяется водород.

### Пример 2

Какой процесс протекает на аноде при электролизе раствора  $Na_2SO_4$  (анод инертный)?

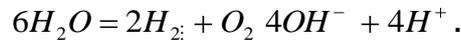
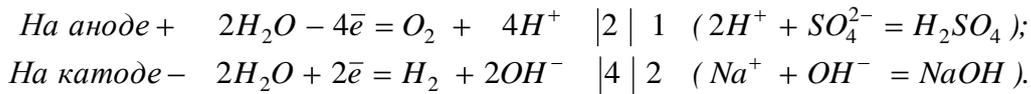
#### Решение

На инертном аноде может происходить электрохимическое окисление или молекул воды (выделение кислорода), или ионов  $SO_4^{2-}$  (табл. 2 и 3):

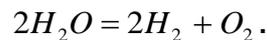


Потенциал, отвечающий электрохимическому окислению воды, значительно ниже потенциала, характеризующего второй процесс, поэтому на аноде в данном случае выделяется кислород.

Таким образом, при электролизе водного раствора  $Na_2SO_4$  с инертным анодом протекают следующие процессы:



В прикатодном пространстве образуется щелочь ( $NaOH$ ), а около анода -  $H_2SO_4$ . Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы  $H^+$  и  $OH^-$  образуют при перемешивании воду. Суммарное уравнение имеет вид

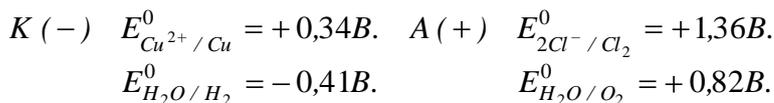


Таким образом, электролиз водного раствора  $Na_2SO_4$  сводится к электролизу воды. Количество растворенной соли не меняется.

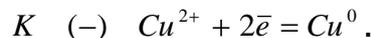
### Пример 3

Написать процессы, протекающие на катоде и аноде при электролизе хлорида меди ( $CuCl_2$ ) с инертным анодом.

#### Решение



Сравнив потенциалы, характеризующие возможные катодные процессы, делаем вывод:



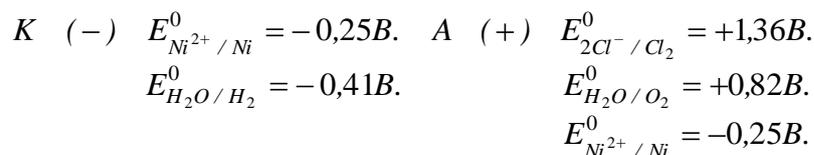
Что касается анодного процесса, то хотя  $E_{2Cl^-/Cl_2}^0 > E_{H_2O/O_2}^0$  на аноде в данном случае выделяется хлор. Это связано со значительным перенапряжением процесса выделения кислорода.



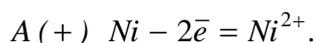
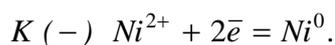
### Пример 4

Написать процессы, протекающие на катоде и аноде при электролизе водного раствора  $NiCl_2$  с никелевым анодом (см. данные табл. 1-3).

#### Решение



Сравнив потенциалы, характеризующие катодные и анодные процессы, делаем вывод:



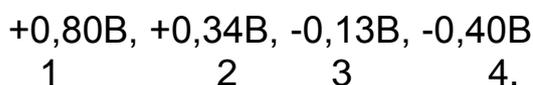
Процесс сводится к переносу никеля с анода на катод. Количество соли в растворе не меняется.

### **Пример 5**

В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего их ионы, если металлы имеют следующие электродные потенциалы: +0,34В, +0,80В, -0,13В, -0,40В? Предполагается, что напряжение на электролизере постепенно повышается.

### **Решение**

Металлы будут выделяться на катоде в порядке уменьшения их электродных потенциалов:



### **Пример 6**

В какой последовательности будут растворяться металлы при постепенном повышении напряжения на электролизере, если медный анод содержит примеси цинка и серебра?

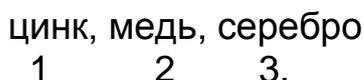
### **Решение**

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}.$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}.$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}.$$

Растворение металлов произойдет в порядке увеличения их электродных потенциалов:



### **Пример 7**

Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение трех часов при силе тока 5А?

### **Решение**

Согласно закону Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot \mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}.$$

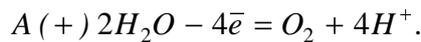
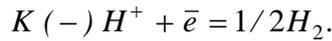
$$M_{\mathcal{E}(\text{Cu})} = \frac{63,54}{2} = 31,77, \text{ г/моль},$$

$$m_{(Cu)} = \frac{31,77 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 17,77 \text{ г}.$$

### Пример 8

Через раствор серной кислоты пропустили ток силой 4 А в течение двух часов. Используя данные табл. 3, вычислить объемы выделяющихся газов (условия нормальные).

### Решение



Уравнение закона Фарадея представим в следующей форме:

$$V^0 = \frac{V_9^0 \cdot I \cdot t}{F},$$

где  $V^0$  – объем выделяющихся газов, л;  
 $V_9^0$  – эквивалентный объем, л.

$$V_{\text{э}(H_2)}^0 = 11,2 \text{ л},$$

$$V_{\text{э}(O_2)}^0 = 5,5 \text{ л},$$

$$V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 3,34 \text{ л},$$

$$V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 1,67 \text{ л}.$$

Таблица 2

### Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (T = 298 K)

Электрод	Электродная реакция	$E^0, B$
$S^0 / S^{2-}$	$S^0 - 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,51
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}$	+2,01
$I_2 / I^-$	$1/2 I_2 + \bar{e} = I^-$	+0,536
$Br_2 / Br^-$	$1/2 Br_2 + \bar{e} = Br^-$	+1,061
$Cl_2 / Cl^-$	$1/2 Cl_2 + \bar{e} = Cl^-$	+1,359
$F_2 / F^-$	$1/2 F_2 + \bar{e} = F^-$	+2,866

Таблица 3

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (T = 298 K)**

Электрод		Электродная реакция	E <sup>0</sup> , В
катод	среда		
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	щелочная	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	нейтральная	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,414
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	кислая	H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
анод			
	среда		
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	щелочная	4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> = O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0,401
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	нейтральная	2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> = O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+0,815
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	кислая	2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> = O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	+1,23

## 2. АККУМУЛЯТОРЫ

**Аккумуляторами** называют гальванические элементы много-разового, обратимого действия. Они способны превращать накопленную химическую энергию в электрическую (при разряде), а электрическую — в химическую, создавая запас последней в процессе заряда с помощью электрического тока от внешнего источника.

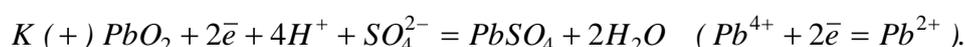
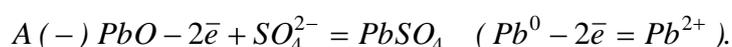
Поскольку ЭДС аккумуляторов невелики, обычно их соединяют в батареи.

В зависимости от состава электролита аккумуляторы подразделяют на кислотные и щелочные.

### 2.1. Кислотный аккумулятор (свинцовый)

Активным отрицательным электродом в таком аккумуляторе является губчатый свинец, заполняющий поры свинцовой пластины. Положительным электродом является двуокись свинца (PbO<sub>2</sub>), находящаяся на второй свинцовой пластине. Обе пластины погружены в 25-30 %-ый раствор серной кислоты (ρ = 1,18–1,22 г/см<sup>3</sup>).

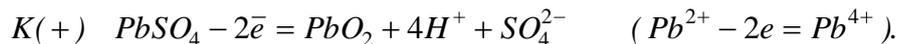
Схема такого гальванического элемента:



Суммарное уравнение:



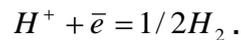
Чтобы накопить или восстановить в аккумуляторе химическую энергию, надо его зарядить, то есть соединить свинцовые пластинки с источником электрического тока. При этом в системе протекает электролиз. Катодный и анодный процессы выражаются уравнениями:



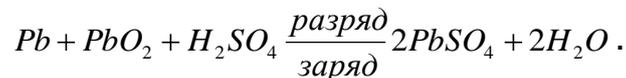
Суммарное уравнение:



Кроме указанных процессов при зарядке аккумулятора на отрицательном электроде (катоде) возможно образование водорода:

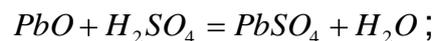


Протекающие обратимые процессы при зарядке и разрядке аккумулятора можно выразить одним уравнением:



Для работы свинцовые аккумуляторы готовят следующим образом:

- до начала работы свинцового аккумулятора в поры его обеих пластин вмазана паста из окиси свинца ( $PbO$ );
- после заливки электролита в результате взаимодействия окиси свинца с серной кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца ( $PbSO_4$ ):

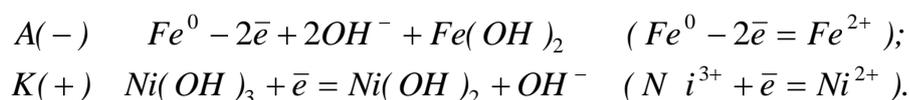


- при зарядке на заводских станциях под действием электрического тока на одном свинцовом электроде образуется губчатый свинец ( $Pb^0$ ), а на другом – двуокись свинца ( $PbO_2$ ).

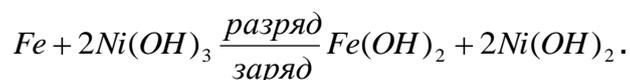
## 2.2. Щелочной аккумулятор (железо-никелевый)

Положительным электродом в таком аккумуляторе является гидроокись никеля –  $Ni(OH)_3$  с добавкой графита. Отрицательный электрод состоит из порошкообразного железа с небольшой примесью ртути. Электролитом служит раствор едкого калия –  $KOH$ .

При разряде протекают следующие процессы:



При заряде аккумулятора протекает обратный процесс. Суммарная реакция заряда и разряда железо-никелевого аккумулятора выражается следующим уравнением:



### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют электролизом?
2. К какому полюсу источника тока (положительному или отрицательному) подключен катод в электролизере?
3. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?
4. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?
5. Написать уравнения электродных процессов при электролизе:
  - а) расплава сульфата магния;
  - б) раствора сульфата магния на угольных электродах.
6. Написать уравнения электродных процессов при электролизе раствора хлорида цинка, если:
  - а) анод цинковый;
  - б) анод угольный.
7. Неочищенная медь содержит примеси серебра и марганца. Что произойдет с этими примесями при электролитическом рафинировании меди?

## ПРИМЕР КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Указать последовательность разряда ионов на аноде при постепенном повышении напряжения.

- Ответы: 1)  $OH^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ;  
2)  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ;  
3)  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ;  
4)  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ .

2. Какой процесс начнется в первую очередь на катоде при постепенном повышении напряжения на электролизере, содержащем водные растворы сернокислых солей кадмия, цинка и никеля в одинаковой молярной концентрации?

- Ответы: 1)  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ ;                      3)  $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ ;  
2)  $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ ;                      4)  $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ .

3. Определить количество выделенной на катоде меди, если через раствор  $CuCl_2$  пропустили ток силой 3А в течение 6 часов.

- Ответы: 1) 21,34 г; 2) 42,68 г; 3) 571,86 г; 4) 1143,72 г.

4. Через растворы сульфата меди, олова и никеля пропустили ток силой 1А. В каком случае необходимо больше времени для выделения 1 г металла на катоде?

- Ответы: 1) при электролизе  $CuSO_4$ ;  
2) при электролизе  $SnSO_4$ ;  
3) при электролизе  $NiSO_4$ .

5. Одинаковое количество кулонов необходимо для электрохимического восстановления 1 моль-экв  $Na^+$  и 1 моль-экв  $Ca^{2+}$ ?

- Ответы: 1) на восстановление ионов  $Na^+$  необходимо больше кулонов в 2 раза;  
2) одинаковое;  
3) на восстановление ионов  $Na^+$  необходимо меньше кулонов в 2 раза.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Богодский В.С. **Основы электрохимии**. М.: Химия, 1988.
2. Домаскин Б.Б., Петрий О.А. **Электрохимия**: Учеб. пособие для хим. фак. ун.-тов. М.: Высш. шк., 1987.
3. Глинка Н.Л. **Общая химия**. Л.: Химия, 1982.
4. Глинка Н.Л. **Задачи и упражнения по общей химии**. М.: Высш. шк., 1980.