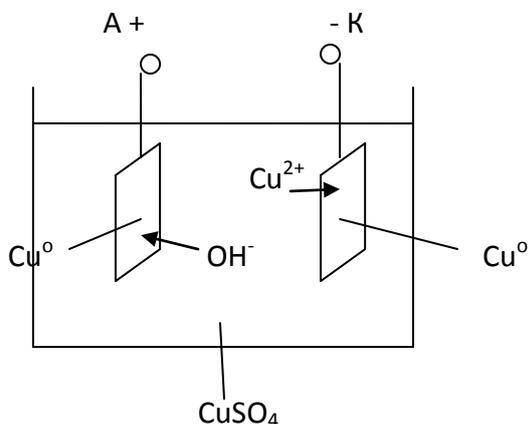


ЛЕКЦИЯ № 15

Электролиз

Электролиз – ОВ процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. При этом на катоде происходит процесс восстановления (-), а на аноде процесс окисления (+).

Аноды – растворимые и нерастворимые.



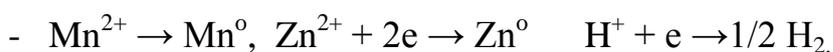
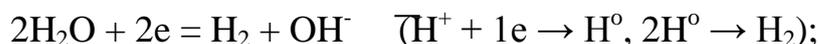
Рафинирование Cu° , Ni° и др.

15.1. Особенности электролиза:

1. – концентрационная поляризация
- 2 -- катодное и анодное перенапряжения
- 3 -- пассивирование электродов
- 4 -- порядок разряда ионов: первым восстанавливаются катионы, потенциал которых больше, на аноде в первую очередь окисляются анионы, потенциал которых меньше. Большое перенапряжение при разряде NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

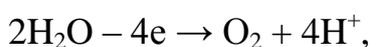
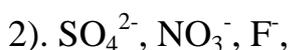
15.2. Разбавленные растворы (H_2O , H^+ , OH^-)

1.) Катионы металлов, стоящие в ряду напряж. до Al(вкл) не разряжаются на катоде:



15.3. Анодные процессы:

↑восстановительной активности F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ;



Разбавленные растворы и расплавы:



15.4. Законы электролиза

1-ый закон Фарадея: массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямопропорциональны электрохимическому эквиваленту, силе тока, времени электролиза и выходу по току (к.п.д.).

$$m = k I \tau \eta$$

2-ой закон Фарадея: $k = \frac{I}{F} M_{\text{экв}}$ – электрохимические эквиваленты

веществ прямопропорциональны их химическим эквивалентам,

где $M_{\text{экв}}$ – масса химического эквивалента осажденного вещества, F – число Фарадея, I – сила тока, τ – время электролиза, η – выход по току.

Следствие 1: для выделения одного химического эквивалента вещества при электролизе необходимо одно и то же количество электричества 96496 Кл.

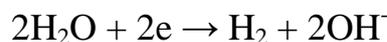
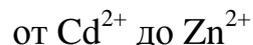
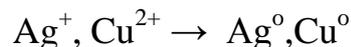
$$m = M_{\text{эк}} \quad Q = I \tau = F$$

Следствие 2: при $It = \text{const}$ $m_1 : m_2 : m_3 : \dots = M_{\text{эк1}} : M_{\text{эк2}} : M_{\text{эк3}} : \dots$

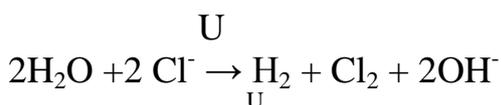
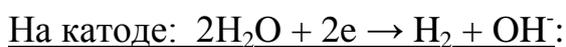
Кпд – индивидуален

5. Примеры электролиза растворов солей

1. Ионы K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ а). в расплаве при пропускании эл.тока, б) в растворе при пропускании эл.тока⁰



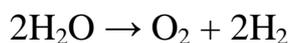
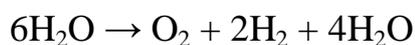
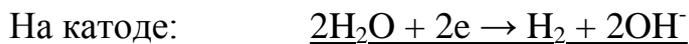
2. Раствор $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (инертные электроды)



Разбавленный р-р $NaCl$: на аноде $\rightarrow 2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

Концентрир. р-р $NaCl$: на аноде $\rightarrow Cl^- + H_2O^- \rightarrow ClO^- + 2H^+$
 $t^0 \rightarrow ClO_3^-$

3. Раствор Na₂SO₄ (инертные электроды):



6. Практическое применение электролиза

1. Получение H₂, O₂, NaOH, KOH, F₂, H₂O₂, KMnO₄, KClO₃, KClO₄, Al⁰.
2. Гидрометаллургия, получение и рафинирование Cu⁰, Zn⁰, Sn⁰, Ag⁰, Au⁰.
3. Нанесение покрытий Cu⁰, Ni⁰, Cr⁰.
4. Травление, полирование, анодирование.
5. Кулонометрический анализ.

7. Применение электрохимических элементов

Гальванические элементы – необратимые процессы.

Аккумуляторы – многократный заряд-разряд



При замыкании цепи (разряд):



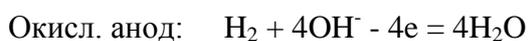
контрдиспропорционирование

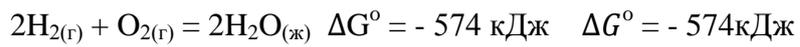
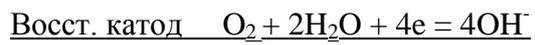


Зарядка – электролиз ←

Топливные гальванические элементы:

Топлива (H₂, C, CH₄ и др.); КПД 90%, окислитель O₂, электролит KOH.





$$\Delta\varphi_{298}^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-574 \cdot 10^3}{4 \cdot 96496} = 1.5 \text{ В}$$

CoO (Al₂O₃)

Fe₂O₃, MnO₂(Ag₂O)

•Рис. Схема топливного элемента

