

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы

Ознакомление с процессами электролиза, протекающими в растворах электролитов с использованием растворимых и нерастворимых анодов.

Краткие теоретические сведения

Растворы электролитов, как известно, проводят электрический ток. Переносчиками электронов в растворах электролитов являются ионы, движение которых под влиянием электрического тока становится направленным.

Если прохождение тока по металлическому проводнику не сопровождается протеканием в нем каких-либо химических процессов, то прохождение электрического тока через раствор электролита сопровождается явлением электролиза.

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании через электролит электрического тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую энергию.

Ячейка для электролиза (рис. 11.1), называемая *электролизером*, состоит из двух электродов 1 и электролита 2. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

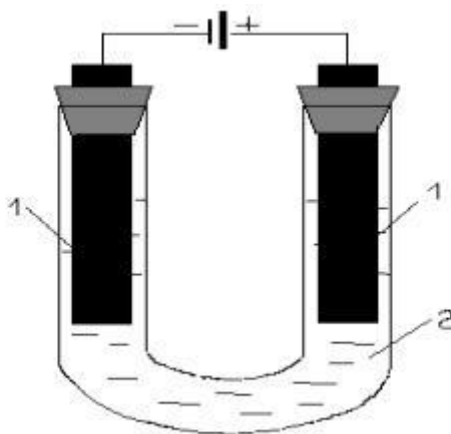


Рис. 11.1. Схема электролизера

При электролизе на электродах выделяются вещества. Количественная сторона этого процесса устанавливается законами Фарадея:

1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества ($m = \frac{M_{\text{ЭКВ}}It}{F}$), где m – масса вещества, испытавшего

превращение на электроде; $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента этого вещества; I – сила тока; t – время электролиза, с; F – постоянная Фарадея;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов ($\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭКВ1}}}{M_{\text{ЭКВ2}}}$), где m_1, m_2 – массы веществ, прореагировавших на электродах; $M_{\text{ЭКВ1}}, M_{\text{ЭКВ2}}$ – молярные массы их эквивалентов.

Последовательность электродных процессов.

В водных растворах электролитов кроме ионов электролита всегда будут находиться и ионы воды. Вода, хотя и в малой степени, но диссоциирует на катионы водорода и гидроксид-анионы: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. Ионы воды могут принимать участие в электродных реакциях.

При наличии нескольких видов ионов возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность. Так, на катоде идет реакция восстановления, т.е. прием электронов окислителем, значит, в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители. Таким образом, на катоде, прежде всего, протекает электрохимическая реакция с катионом, имеющим наиболее положительный потенциал.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы:

1. Ионы металлов, потенциал которых существенно отрицательнее потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных, щелочноземельных и других металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов левее алюминия. В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

2. Окислители, потенциал которых положительнее потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы $Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Au^{3+}$, платиновых металлов. При их наличии в растворе или у электрода они разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не происходит.

3. Ионы, потенциал которых мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы $Sn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом. При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности выделения металлов на катоде. Однако следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода соответствует концентрации ионов H^+ , равной 1, т.е. $pH = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее. Так, при $pH = 5,0$, атмосферном давлении и температуре $25^\circ C$, $\varphi = -0,059 \cdot 5 = -0,295$ В. Как видно, при $pH = 5,0$ потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля.

Во-вторых, выделение водорода на некоторых катодах происходит с более высокой поляризацией (перенапряжением) по сравнению с поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов. Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла. Поэтому при наличии в растворе катионов таких металлов происходит их восстановление вместе с молекулами воды.

На *аноде* протекают реакции окисления восстановителей, т.е. отдача электронов восстановителем, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

- 1) растворение металла: $M - n\bar{e} \rightarrow Mn +$
- 2) окисление ионов OH^- : $2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow 1/2O_2 + H_2O$
- 3) окисление других веществ, присутствующих в приэлектродном пространстве.

Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с *растворимым анодом*.

Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают процессы окисления, например, разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и сопутствующие анодные процессы.

Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, имеет наиболее положительное значение, чем потенциалы возможных анодных процессов, то протекает электролиз с *нерастворимым анодом*. В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов, а также графит.

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде может окисляться ион OH^- или другие ионы, а также недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Фтор из-за положительного значения потенциала не может быть выделен из водных растворов на аноде. На аноде не окисляются также ионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) в связи с высокими значениями электродных потенциалов, поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода.

Экспериментальная часть

Опыт 1 Электролиз хлорида олова (II)

Для проведения опыта вам потребуется электролизер (рис. 11.1), заполненный на 3/4 его объёма раствором $SnCl_2$. Графитовые электроды опустите в электролизер, соедините металлическим проводником с источником постоянного тока. Через 1-2 мин отметьте появление на катоде кристалликов металлического олова. Какое вещество выделяется на аноде? Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Опыт 2 Электролиз иодида калия

Наполните электролизер на 3/4 его объёма раствором иодида калия. Графитовые электроды опустите в электролизер, соедините металлическим проводником с источником постоянного тока. Через 1-2 мин ток отключите, и в катодное пространство добавьте 2-3 капли раствора кислотно-основного индикатора – фенолфталеина (он окрашивается в красный цвет), а в анодное – качественный реактив на йод – раствор крахмала (он становится синим). Объясните наблюдения. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Опыт 3 Электролиз сульфата натрия

Наполните электролизер на 1/2 его объёма раствором сульфата натрия Na_2SO_4 . Графитовые электроды опустите в электролизер, соедините металлическим проводником с источником постоянного тока. Отметьте выделение газов на обоих электродах. Через 1-2 мин ток отключите, и добавьте и в катодное и в анодное пространство раствор кислотно-основного индикатора – лакмуса. Наблюдайте за изменением окраски индикатора, объясните, с чем связано данное явление. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Опыт 4 Электролиз соли меди с медным анодом

Наполните электролизер на 3/4 его объёма раствором сульфата меди $CuSO_4$.

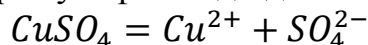
1. Катод из графита и анод из меди опустить в электролизер, соедините металлическим проводником с источником постоянного тока. Через 2-3 мин ток отключите, и отметьте появление медного налета на графитовом электроде. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

2. Поменяйте местами электроды из п. 1: катод – медный, анод – графитовый с налетом меди. Опустите их в электролизер, соедините металлическим проводником с источником постоянного тока. Через 2-3 мин отметьте исчезновение медного налета на графитовом электроде и выделение газа. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

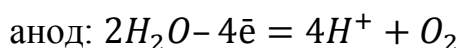
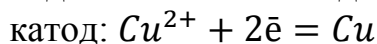
Примеры решения типовых задач

Пример 1. Составьте схемы электролиза водных растворов: а) сульфата меди; б) хлорида магния; в) сульфата калия. Во всех случаях электролиз проводится с использованием угольных электродов.

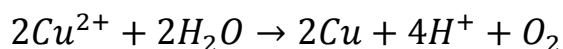
Решение. а) В растворе сульфат меди диссоциирует на ионы:



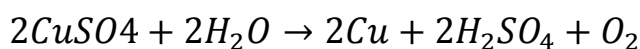
Ионы меди могут восстанавливаться на катоде в водном растворе. Сульфат-ионы в водном растворе не окисляются, поэтому на аноде будет происходить окисление воды. Схема электролиза:



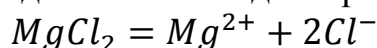
суммарное уравнение



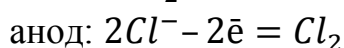
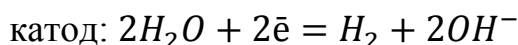
или



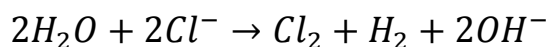
б) Диссоциация хлорида магния в водном растворе



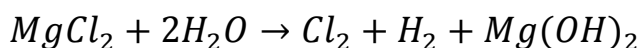
Ионы магния не могут восстанавливаться в водном растворе (идет восстановление воды), хлорид-ионы – окисляются. Схема электролиза такова:



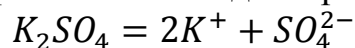
суммарное уравнение



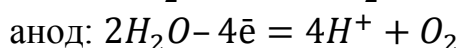
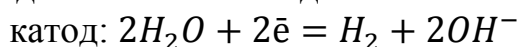
или



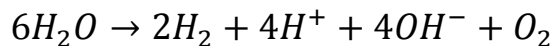
в) Диссоциация сульфата калия в водном растворе



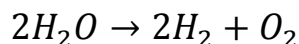
Ионы калия и сульфат-ионы не могут разряжаться на электродах в водном растворе, следовательно, на катоде будет протекать восстановление, а на аноде – окисление воды. Схема электролиза такова:



суммарное уравнение

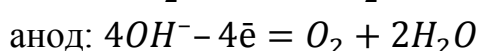
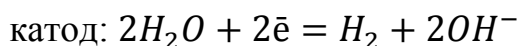


или, учитывая, что $4H^+ + 4OH^- = 4H_2O$ (осуществляется при перемешивании),

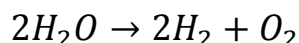


Пример 2. При электролизе раствора гидроксида калия с угольными электродами на аноде получено 25 мл газа. Сколько газа выделилось при этом на катоде?

Решение. Составим схему процесса электролиза, учитывая, что катионы калия не восстанавливаются в водном растворе:



суммарное уравнение



Таким образом, на аноде выделяется кислород, на катоде – водород. Количество электричества, прошедшее через катод и анод, одинаково, поэтому для расчета объема водорода, выделившегося на катоде, воспользуемся вторым законом Фарадея:

$$\frac{V_{O_2}}{V_{H_2}} = \frac{V_{\text{эКВ}, O_2}}{V_{\text{эКВ}, H_2}}$$

$$V_{O_2} = 25 \text{ мл} = 0,025 \text{ л}; V_{H_2} = x; V_{\text{эКВ}, O_2} = (22,4 \text{ л})/4 = 5,6 \text{ л};$$

$$V_{\text{эКВ}, H_2} = (22,4 \text{ л})/2 = 11,2 \text{ л}.$$

$$x = V_{H_2} = \frac{V_{O_2} \cdot V_{\text{эКВ}, H_2}}{V_{\text{эКВ}, O_2}} = \frac{0,025 \cdot 11,2}{5,6} = 0,05 \text{ л}$$

Отсюда $x = V_{H_2} = 0,05 \text{ л} = 50 \text{ мл}$.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое электролиз? Охарактеризуйте процессы, протекающие на катоде и аноде.
2. Каким законам подчиняются процессы электролиза?
3. Чем определяется последовательность катодных процессов?
4. Какие вещества и в какой последовательности окисляются на аноде?
5. Составьте схему электролиза водного раствора хлорида меди.
6. Составьте схему электролиза водного раствора сульфата цинка.
7. Составьте схему электролиза водного раствора $SnCl_2$ (оловянный анод).
8. Составьте схему электролиза водного раствора нитрата калия.
9. Какая масса гидроксида калия, г, образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при н.у.?
10. Через раствор сульфата кадмия пропущено 96500 Кл электричества. Какова масса кадмия, выделившегося на катоде?
11. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты никеля, серебра, меди?
13. Вычислите время, необходимое для выделения 2,8 г железа из раствора сульфата железа ($FeSO_4$) при силе тока 10 А.
14. Вычислите массу выделившейся меди при прохождении тока 5 А через раствор $CuCl_2$ в течение 25 с.
15. Какая масса (г) H_2SO_4 образуется около нерастворимого анода при электролизе раствора Na_2SO_4 , если на аноде выделяется кислород объемом 1,12 л, измеренный при н.у.? Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде.