

# ЕЛЕКТРОЛІЗ

## 1. Електродні потенціали

Для визначення напрямку і повноти протікання окисно-відновних реакцій в водних розчинах користуються значеннями електродних потенціалів (табл.3.).

**Електродний потенціал  $E$**  (у вольтах) - це різниця між потенціалом металу і потенціалом розчину його солі, в який він занурений. Потенціал, який виникає на межі метал-розчин, безпосередньо заміряти неможливо, тому вимірюють відносний потенціал, який називається стандартним.

**Стандартний електродний потенціал  $E^0$**  (В) - це різниця між потенціалом металу, зануреного в розчин його солі з концентрацією 1 моль/л, і потенціалом нормального водневого електроду при тиску 101,3 кПа і температурі 298 К (+25°C).

Якщо розташувати всі метали в порядку збільшення значень  $E^0$ , утворюється **ряд стандартних електродних потенціалів металів**, або **електрохімічний ряд напруг металів**. Його можна використовувати для визначення послідовності відновлення іонів металів в процесі електролізу.

Електроліз - це окисно-відновний процес, який протікає під дією електричного струму на електродах, занурених в розчин або розплав електроліту.

Характер процесів, які йдуть при електролізі, залежить від складу електроліту, матеріалу електродів, режиму електролізу та ін.. Розрізняють електроліз розплавів і розчинів електролітів.

## 2. Електроліз розплавів електролітів

Під час електролізу розплаву електроліту (див. мал.) катіони металів відновлюються на катоді, а аніони кислотних залишків окислюються на аноді. При електролізі на катоді відбувається відновлення:



а на аноді<sup>17</sup> - окиснення:

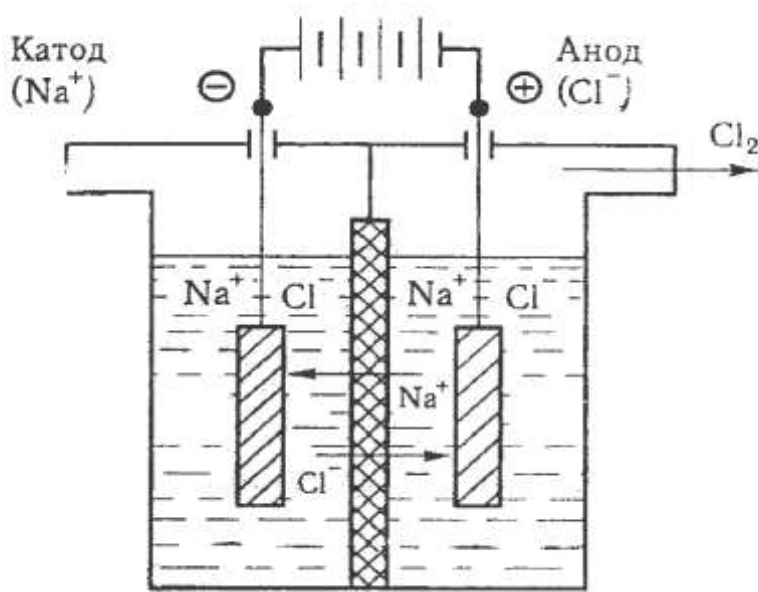


Рисунок. Схема електролізера для електролізу розплаву NaCl.

Хлорид натрію в розплаві дисоціює на іони:

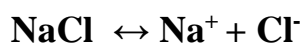
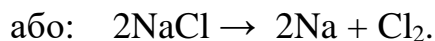
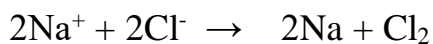
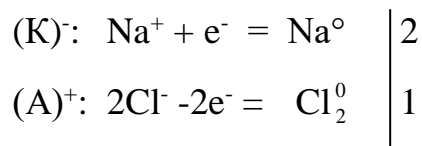


Схема процесу:



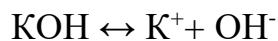
### 3. Приклади рішення завдань

**Приклад 1.** Складіть схему електролізу розплавів:

а) гідроксиду калію; б) йодиду магнію.

Рішення:

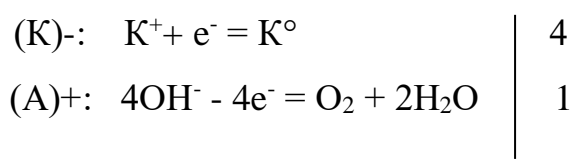
а) В розплаві гідроксид калію диссоціює на іони:



При пропусканні через розплав електричного струму до негативного електроду (катода) переміщуються катіони  $\text{K}^+$  і приймають електрони

(відновлюються). До позитивного електроду (аноду) підходять аніони  $\text{OH}^-$  і віддають електрони (окислюються).

Схема процесу:



б) Йодид магнію в розплаві дисоціює на іони:

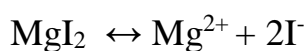
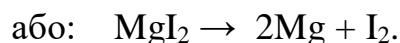
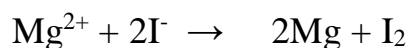
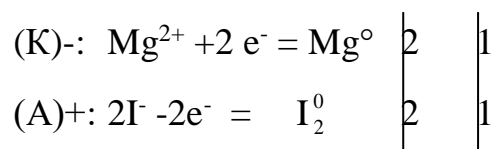


Схема процесу:



#### 4. Електроліз розчинів електролітів

Якщо електрохімічна система, в якій здійснюється електроліз (мал.9.), містить різні окисники, то на катоді відновлюватиметься в першу чергу той з них, якому відповідає найбільше значення електродного потенціалу. Відновлюватися на катоді будуть ті метали, потенціали яких є значно більшими, ніж потенціали розрядки води, як окисника (- 0,41 В).

Сукупність реакцій, які протікають в електролізері, прийнято розділяти на первинні і вторинні процеси. Первинні процеси - ОВР, що протікають на електродах і приводять, як правило, до утворення електро-нейтральних молекул або атомів. Вторинні процеси протікають в розчині (анодний або катодний простір) між частинками, утвореними в первинних процесах.

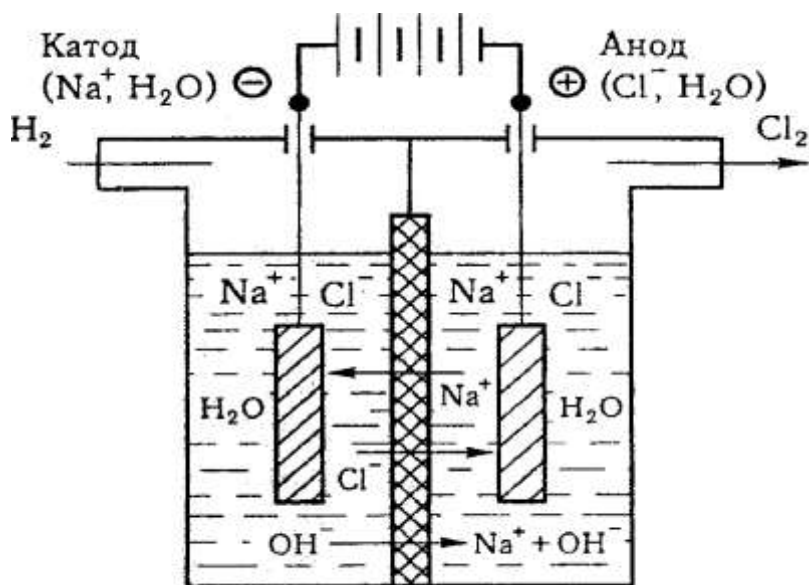
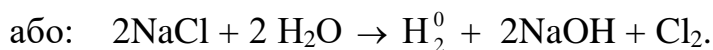
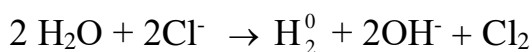
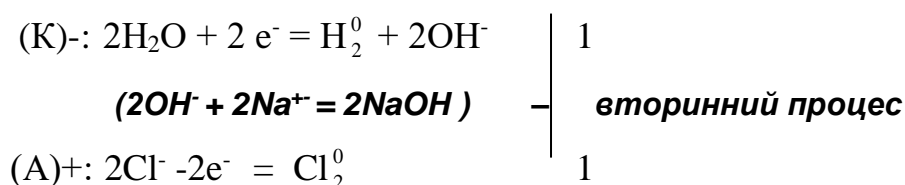


Рисунок. Схема електролізера для електролізу водного розчину NaCl.

Схема процесу:



#### 4.1. Процеси на катоді

$\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \dots,$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ Метали, розташовані в ряду напруг до алюмінію	$\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots,$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$ Метали, розташовані в ряду напруг після алюмінію
Відбувається відновлення води: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Катіони металів залишаються в розчині	Відбувається відновлення катіонів металів: $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Процеси окиснення більшості аніонів солей і кислот на аноді завжди конкурують з розрядкою води, як відновника. На аноді окиснюються в першу чергу ті з них, потенціали яких є меншими, ніж потенціал розрядки води

(1,23 В, pH=7), за винятком хлорид-іонів: 1,26 В.

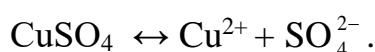
#### 4.2. Процеси на інертному аноді

$S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-$ (безкисневі аніони)	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, NO_3^-,$ $NO_2^-, \dots, F^-, OH^-$ (кисневмісні аніони і $F^-$ )
Відбувається окиснення аніонів: $S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0$ $2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2^0$ $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$	Відбувається окиснення води: $2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2$ $4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$ В розчині залишаються аніони кислотних залишків

**Приклад 2.** Складіть схеми електролізу водних розчинів: а) сульфату купруму;

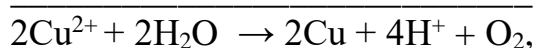
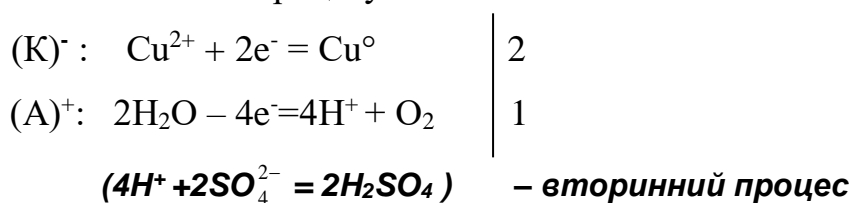
б) хлориду магнію; у) сульфату калію. Електроліз проводити з вугільними електродами.

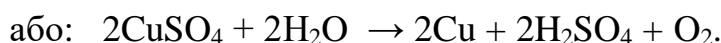
Рішення: а) В розчині сульфат купруму диссоціює на іони



Оскільки купрум розташована в електрохімічному ряду напруг після алюмінію, то на катоді відбувається відновлення катіонів купруму. А на аноді відбувається окиснення молекул води, оскільки аніон  $SO_4^{2-}$  - кисневмісний

Схема процесу:

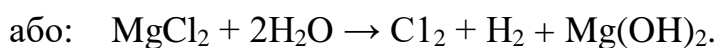
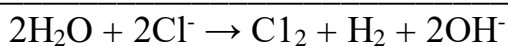
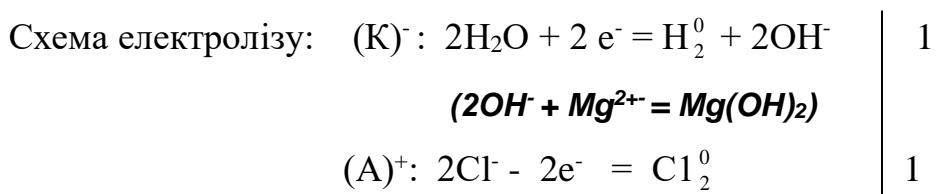




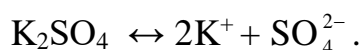
б) Дисоціація хлориду магнію в водному розчині:



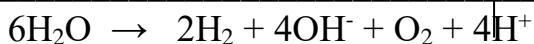
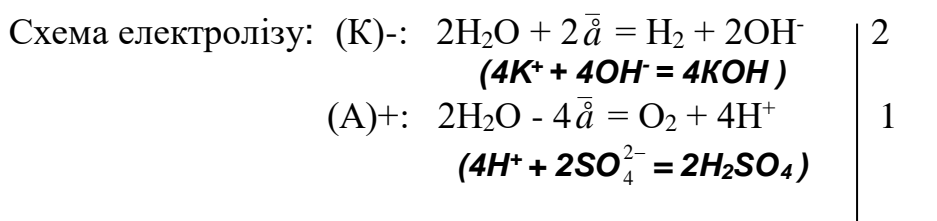
Оскільки в електрохімічному ряду напруг магній знаходиться до алюмінію, то іони  $\text{Mg}^{2+}$  не можуть відновлюватися на катоді (іде відновлення води). На аноді ж окиснюється хлорид - іони (безкисневі).



в) Дисоціація сульфату калію в водному розчині:



Іони калію і іони сульфату не можуть розряджатися на електродах в водному розчині (калій знаходиться в ряді напруг до алюмінію, а іони сульфату - кисневмісні). Отже, на катоді відновлюватимуться молекули води, а на аноді - окиснюватися молекули води.



### 4.3. Процеси на активному аноді

Аноди, що виготовлені з якого-небудь металу (окрім Au і Pt), називають активними. При електролізі з активним анодом відбувається процес розчинення (окиснення) металу анода.

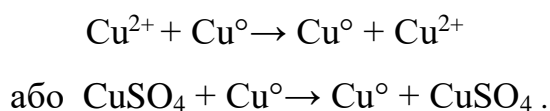
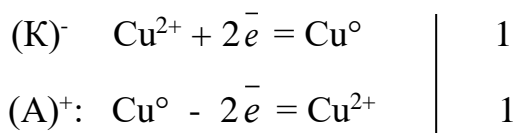
**Приклад 3.** Складіть схему електролізу водного розчину сульфату купруму  $\text{CuSO}_4$  з мідним анодом.

Рішення: В розчині сульфат міді диссоціює на іони:



Оскільки мідь розташована в електрохімічному ряду напруг після алюмінію, то на катоді відбувається відновлення катіонів купруму, а активний анод окиснюється.

Схема процесу:



## 5. Закони Фарадея

Кількості речовин, які виділяються на електродах, відповідають законам Фарадея.

1. При електролізі електроліту кількості речовин, що виділяються на електродах, прямо пропорційні кількості електрики<sup>25</sup>, що протікає через електролізер.
2. При електролізі різних електролітів однакова кількість електрики, що протікає через електролізер, виділяє на електродах кількості речовин, які прямо пропорційні їх хімічним еквівалентам.

Маса металу  $m$  (в грамах), що осідає на катоді, відповідно до законів Фарадея, може бути розрахована за формулою:

$$m = (E \cdot I \cdot \tau) / F = (E \cdot q) / 96500, \quad E = A / B,$$

де  $E$ - еквівалентна маса металу, г/моль ;  $A$  - атомна маса металу, г/моль;  $B$  – валентність металу;  $F$  - стала Фарадея ( $F = 96500$  Кл);  $I$  - сила струму, ампер;  $\tau$ - тривалість електролізу, с;  $q$  - кількість електрики ( $q = I \cdot \tau$ ), (А / с).

Об'єми газів, які виділяються на аноді, можуть бути розраховані за формулою:

$$V = ( V_{\text{екв.}} \cdot I \cdot \tau ) / F,$$

де  $V_{\text{екв}}$  - еквівалентний об'єм газу.

Наприклад,  $V_{\text{екв.}}(\text{H}_2) = 11,2$  л;  $V_{\text{екв.}}(\text{O}_2) = 5,6$  л.

**Приклад 4.** Струм силою 2,5А, проходячи через розчин електроліту, за 30 хв. виділяє з розчину 2,77 г металу. Знайдіть еквівалентну масу металу.

Рішення: Закон Фарадея виражається рівнянням:

$$m = ( E \cdot I \cdot \tau ) / F .$$

Вирішимо рівняння закону Фарадея щодо еквівалентної маси металу і підставимо в нього дані завдання ( $m = 2,77$  г,  $I = 2,5$  А,  $\tau = 30$  хв. = 1800с):

$$E = \frac{mF}{I\tau} = \frac{2,77 \cdot 96500}{2,5 \cdot 1800} = 59,4 \text{ г/моль.}$$