



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Методические указания
к лабораторной работе № 15

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 541.135

Электролиз: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: *Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных.* Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2019. 21 с.

Рассмотрены электролиз и экспериментальное определение напряжения разложения электролитов.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию, электрохимию и физико-химические основы коррозионных процессов в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100, 240300 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 541.135

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019
© Самарский государственный
технический университет, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если *электрохимическую систему*, состоящую из двух электродов и электролита, включить в цепь постоянного электрического тока, то начинают протекать окислительно-восстановительные реакции. *Электродом* называем систему, состоящую из твердой фазы с электронной проводимостью, контактирующую с жидкой фазой с ионной проводимостью или электролитом [6]. Источник постоянного тока передаёт электроны от одного электрода (анода) к другому электроду (катоде). Поэтому анод имеет положительный заряд, а катод – отрицательный. *Электролит* диссоциирован на положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы). Находящиеся в растворе электролита положительные ионы-катионы притягиваются к катоду. Отрицательно заряженные ионы-анионы притягиваются к аноду.

Совокупность процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит в электролизере, называют *электролизом*.

Электролизером, или *электролитической ячейкой*, или *гальванической ванной* называют сосуд с электродами, в котором проводят электролиз. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую энергию. Этот процесс является *несамопроизвольным*. Под действием источника тока на катоде происходит процесс присоединения электронов окислителем (восстановление), на аноде – процесс отдачи электронов восстановителем (окисление).

В 1833 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде [2, 4]. С учетом современной терминологии *законы Фарадея* можно записать в следующем виде:

- 1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;
- 2) при постоянном количестве электричества массы прореагировавших на электродах веществ относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96485, или округленно 96500 Кл ($A \cdot c$), или один фарадей электричества. Постоянную Фарадея (F) можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивалентов вещества несёт

$6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (*число Авогадро*), а элементарный заряд равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда

$$F = 6,0220 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ или } \approx 96500 \text{ Кл/моль.}$$

Законы Фарадея можно записать в виде общей формулы:

$$m = \frac{M_{\text{э}} I \tau}{F}, \quad (1)$$

где m - масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г; $M_{\text{э}}$ - масса моля эквивалентов вещества, г/моль; I - сила тока, А; τ - время проведения электролиза, с; F - число Фарадея (96500 Кл/моль).

Практически выделившаяся на электроде масса вещества $m_{\text{пр}}$ связана с теоретически вычисленной по формуле (1) массой m соотношением

$$m_{\text{пр}} = \frac{m \cdot a}{100}, \quad (2)$$

где a - выход по току данного вещества, %, который может быть меньше 100% из-за параллельного протекания на электроде другого процесса.

Зная количество вещества, испытавшего превращения на электроде, можно определить количество прошедшего через электрохимическую ячейку электричества ($Q = I \cdot \tau$). На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

Химические реакции, протекающие при электролизе, зависят от природы электролита и материала электродов, режима электролиза. Без понимания процессов, протекающих при электролизе, невозможно решение целого ряда практических задач, возникающих в различных областях. Методом электролиза производится нанесение гальванических покрытий из цинка, никеля, серебра, меди ребра, меди и других металлов на поверхность деталей в гальванических ваннах. Катодное извлечение металлической меди, серебра и других металлов (вторичные ресурсы) из сточных вод применяют на предприятиях цветной металлургии, металлообработки, химической промышленности. Электролизом расплавов соединений получают алюминий, бериллий, магний, натрий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические способы обработки, при которых производится анодное окисление металлических изделий (электрохимическая размерная обработка, электрохимическое полиро-

вание, оксидирование). Вследствие высокого омического сопротивления оксидной пленки напряжение при оксидировании выше, чем во многих процессах электроосаждения металлов, например, при анодировании алюминия оно составляет ~ 12 В. Электролизом солей органических кислот получают углеводороды (реакция Колбе). В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую энергию. Наиболее распространенными являются свинцовые, никель-кадмиевые, никель-водородные, никель-металлгидридные, литий-ионные аккумуляторы.

Практическое значение изучения электролиза возросло из-за необходимости создания химических источников тока с высоким коэффициентом полезного действия, новых способов обработки поверхности материалов и синтеза веществ.

1. Кинетика электрохимических процессов

Потенциал электрода, через который проходит ток, отличается от потенциала электрода без тока.

Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется *электродной поляризацией* [2].

Чем же она обусловлена?

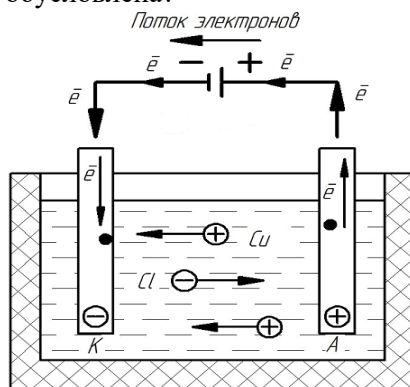


Рис. 1. Схема электролиза расплава хлорида меди

Если опустить два инертных электрода, например, платиновых (Pt), в расплав хлорида меди CuCl_2 (рис. 1) и приложить к ним внешнее напряжение меньше 1 В, то сначала ток проходит через электролит, затем ослабевает и совсем прекращается.

Чем это объяснить? При наложении внешнего напряжения на катоде пойдет процесс восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$, а на аноде – процесс окисления: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

Таким образом, на катоде выделяется медь, а на аноде выделяется хлор. В результате электролиза изменяется материал электрода и его потенциал.

Изменение потенциала электрода, обусловленное изменением материала электрода при прохождении тока, называется *фазовой поляризацией*.

Между двумя разными электродами, погруженными в электролит, возникает разность потенциалов, т.е. образуется гальванический элемент. Схему гальванического элемента для электролиза расплава хлорида меди можно записать следующим образом:



Сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между фазами. В данном гальваническом элементе, согласно величинам стандартных электродных потенциалов, медный электрод будет анодом, а хлорный электрод – катодом ($E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,337\text{В}$; $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,360\text{В}$). На аноде будет протекать процесс окисления меди $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$, на катоде - процесс восстановления хлора $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$.

Следовательно, химические процессы, протекающие в гальваническом элементе, являются обратными по сравнению с процессами, протекающими при электролизе.

ЭДС гальванического элемента, которая направлена против ЭДС внешнего источника тока, носит название *ЭДС поляризации* [2].

Её величина вычисляется следующим образом:

$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,k}, \quad (3)$$

где $E_{p,a}$ и $E_{p,k}$ – равновесные потенциалы *катада* и *анода* после выделения на них продуктов электролиза. Величина ЭДС поляризации в случае электролиза расплава хлорида меди может быть вычислена из величин стандартных потенциалов меди и хлора:

$$E^0(\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-) - E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 1,360 - 0,337 = 1,023\text{В}.$$

Скорость процесса поляризации определяется величиной тока, протекающего через электроды. Приложенное внешнее напряжение U , равное разности потенциалов на полюсах электролизера, может быть представлено выражением [2]:

$$U = E_a - E_k + I \cdot r, \quad (4)$$

где I – ток, протекающий через электролизер; r – сопротивление раствора электролита; E_a – потенциал разряда анодного процесса; E_k – потенциал разряда катодного процесса.

Потенциал разряда – минимальный потенциал, при повышении которого начинается устойчивое протекание электродного процесса данной природы.

Зависимость силы тока от величины поляризующего напряжения ($I = f(U)$) графически выражается *поляризационной кривой* (рис. 2), из которой видно, что резкое возрастание силы тока в электролизе наступает только после того, как внешнее напряжение превысит некоторое минимально необходимое значение ($U_{\text{разл}}$).

Наименьшее напряжение, при котором возможен электролиз, называется *напряжением разложения* $U_{\text{разл}}$.

Например, электролиз расплава хлорида меди протекает при внешнем напряжении, превышающем 1,023 В. Иными словами, напряжение разложения хлорида меди равно 1,023 В, а электролиз идет только тогда, когда внешнее напряжение будет превышать ЭДС поляризации. Если площадь электродов и расстояние между ними небольшие, то при малой силе тока, протекающей через электролизер вначале, омической составляющей (Ir) напряжения разложения можно пренебречь.

Поэтому напряжение разложения можно определить графически, используя поляризационную кривую (рис. 2).

Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость [4, 5]. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция, которая может включать в себя и химические реакции; в) отвод продуктов реакции от электрода. Если все эти стадии протекают мгновенно, то потенциал разряда электродного процесса (потенциал электрода) равен равновесному потенциалу электродного процесса. Если все три стадии протекают с конечными скоростями, причём одна из них является медленной, то для ее

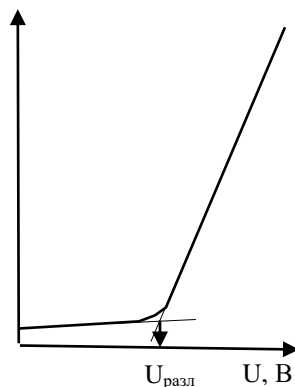


Рис. 2. Поляризационная кривая электролиза раствора электролита

ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. поляризация.

Концентрационная поляризация (ΔE_K) заключается в изменении потенциала электрода вследствие изменения концентрации окисленной и восстановленной форм вещества в процессе электролиза на границе электрод-электролит [2, 5].

Концентрационная поляризация обычно имеет *значительную величину* в том случае, когда в результате электродного процесса концентрация веществ, определяющих потенциал, изменяется в приэлектродном слое на несколько порядков. Такое явление обычно можно наблюдать в тех случаях, когда равновесная концентрация этих веществ достаточно низкая, а их подвод к электроду протекает медленно. Например, в случае восстановления молекул воды на катоде или окисления их на аноде ионами, определяющими потенциал, являются ионы H^+ и OH^- , концентрация которых в нейтральной среде равна 10^{-7} моль/л (рН = 7). Тогда при катодном восстановлении молекул воды по реакции $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ среда в приэлектродном пространстве становится щелочной, а установившаяся концентрация ионов H^+ равной 10^{-14} моль/л (рН = 14).

Используя уравнение Нернста для водородного электрода, можно вычислить концентрационную поляризацию.

Уравнение Нернста [1] отражает зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$ от активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе и температуры:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (5)$$

где $E_{Ox/Red}$ - равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы при любой активности окисленной и восстановленной форм вещества; $E_{Ox/Red}^0$ - стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы, В; R - газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); F - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; T - абсолютная температура, К; n - число молей электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановительную; a_{Ox} и a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

После подстановки численных значений R , F при температуре 298 К уравнение Нернста (5) приобретает вид

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (6)$$

Уравнение Нернста для расчета потенциала водородного электрода $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ имеет вид для 298 К:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}, \quad (7)$$

где a_{H^+} - активность ионов H^+ в электролите, моль/л; a_{H_2} - активность водорода, моль/л. Если активность газообразного водорода равна 1, а $\lg a_{H^+} = -pH$, то получаем:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 pH. \quad (8)$$

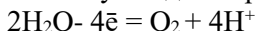
Используя уравнение (8) можно вычислить равновесный потенциал водородного электрода при 25 °С и концентрационную поляризацию по уравнению

$$\Delta E_K = E_{p.n.} - E_{p.y.} = -0,059 \cdot 7 - (-0,059 \cdot 14) = 0,413 \text{ В},$$

где $E_{p.n.}$, $E_{p.y.}$ равновесные потенциалы, соответствующие начальной и установившейся концентрации ионов в приэлектродном слое.

Концентрационная поляризация катодного процесса – это величина, на которую *катодный потенциал* оказывается более отрицательным, чем его равновесное значение.

При анодном окислении молекул воды по реакции



среда в приэлектродном пространстве становится кислой ($pH = 0$), а активность потенциалопределяющих ионов OH^- изменяется от 10^{-7} до 10^{-14} моль/л.

Следовательно, имеет место концентрационная поляризация.

Применительно к электродному процессу кислородного электрода $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$ уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала при 25 °С можно записать так:

$$E(O_2|OH^-) = 1,227 - 0,059 pH. \quad (9)$$

Тогда *концентрационная поляризация*, вычисляемая по уравнению $\Delta E_A = E_{p.y.} - E_{p.n.}$ будет $\Delta E_A = 1,227 - 0,059 \cdot 0 - 1,227 + 0,059 \cdot 7 = 0,413 \text{ В}$.

Концентрационная поляризация анодного процесса – это величина, на которую анодный потенциал оказывается более *положительным*, чем его равновесное значение.

Перенапряжение (η) – это сдвиг потенциала от равновесного значения, обусловленный замедлением протекания стадии «разряд –

ионизация» или собственно электрохимических стадий [4, 5]. При малой скорости протекания такой стадии справедлива зависимость

$$\eta = a + b \ln i, \quad (10)$$

где a и b – постоянные при данной температуре величины, зависящие от природы электродного процесса, материала и состояния поверхности электрода; i – плотность тока. *Плотностью тока* называется ток, протекающий через 1 см^2 поверхности электрода [5].

Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора.

Перенапряжение процессов катодного выделения и анодного растворения металлов, а также анодного окисления галогенов мало, и им обычно пренебрегают в расчетах при силе тока, которая близка к нулю вначале процесса. Перенапряжения выделения водорода на катоде и кислорода на аноде – величины довольно большие. При малой плотности тока, характерной для потенциала разряда, величину перенапряжения можно считать постоянной для данного электрода. Так, перенапряжение выделения водорода на угольном электроде приблизительно равно $0,600 \text{ В}$, а на электроде – катализаторе из платины, покрытой платиновой чернью, – $0,00 \text{ В}$, тогда как на гладкой платине $-0,090 \text{ В}$. При электролизе водных растворов хлоридов на аноде выделяется кислород при малых плотностях тока, так как значение равновесного потенциала кислородного электрода меньше, чем хлорного ($E^0(4\text{H}^+, \text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}) = +1,227\text{В}$; $E^0(2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) = +1,36\text{В}$). При средних и больших токах электролиза превалирует выделение газообразного хлора. В экспериментальных работах Гельмгольца, Реблана и Нернста показано, что при достаточно больших токах электролиза выделение кислорода на платиновом аноде происходит при потенциалах на $0,450 \text{ В}$ больше значения равновесного потенциала кислородного электрода ($E^0(2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) < E(4\text{H}^+, \text{O}_2|2\text{H}_2\text{O})$). Перенапряжение выделения кислорода на гладкой платине можно считать равным $0,450 \text{ В}$.

Следовательно, при электролизе водных растворов хлоридов на аноде в основном окисляются хлорид-ионы, а не вода.

Перенапряжение всегда считается положительной величиной [5], поэтому анодное и катодное перенапряжение (η_a и η_k) определяются выражениями:

$$\eta_a = E_a - E_{a,p} \text{ и } \eta_k = E_k - E_{k,p}, \quad (11)$$

где $E_a > E_{a,p}$, а $E_k < E_{k,p}$, чтобы соблюсти требование положительности η .

Итак, *катодное перенапряжение* – величина, на которую катодный потенциал оказывается *более отрицательным*, чем его равновесное значение, *анодное перенапряжение* – величина, на которую анодный потенциал оказывается *более положительным*, чем его равновесное значение.

Химическая поляризация возникает в случае замедления химической реакции, которая предшествует или следует за электрохимической стадией.

Таким образом, возникновение *электродной поляризации* обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Соответственно в зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация, которую ещё называют перенапряжением.

2. Последовательность электродных процессов на катоде

На катоде протекают реакции восстановления окислителей (приём электронов окислителями), поэтому в первую очередь протекает тот процесс, которому соответствует больший потенциал разряда.

При электролизе водных растворов на катоде могут протекать следующие процессы:

1. $M^{n+} + ne^- = M$ (M-металл). Потенциал разряда этого процесса (E_k) равен равновесному электродному потенциалу металла, рассчитываемого по уравнению Нернста (6).

2. $2H^+ + 2e^- = H_2$ (в кислых растворах). Потенциал разряда процесса (E_k) вычисляется по уравнению

$$E_k = E_p - \eta(H_2), \quad (12)$$

где E_p – равновесный водородного электрода, который рассчитывается по формуле (8); $\eta(H_2)$ – перенапряжение выделения водорода на электроде данной природы.

3. $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (в нейтральных и щелочных растворах). Потенциал разряда этого процесса (E_k) можно представить следующим образом:

$$E_k = E_p - \Delta E_k - \eta(H_2), \quad (13)$$

где E_p – равновесный потенциал водородного электрода, рассчитываемый по формуле (8); ΔE_k – концентрационная поляризация; η_{H_2} – перенапряжение выделения водорода на электроде данной природы.

Для нейтральных растворов $E_p = -0,0597 = -0,413$ В, а потенциал разряда процесса, рассчитываемый по уравнению (13), равен $E_k = -0,413 - 0,413 - \eta(H_2) = -0,826 - \eta(H_2)$.

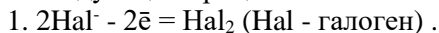
3. Последовательность электродных процессов на аноде

На аноде протекают реакции окисления восстановителей (отдача электронов восстановителями), поэтому в первую очередь протекает тот процесс, который характеризуется меньшим потенциалом разряда.

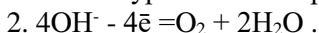
При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал, из которого сделан анод, в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным, то есть нерастворимым, анодом и с растворимым анодом.

Инертным называется анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза, например, графит, уголь, платина.

При электролизе водных растворов на инертном аноде могут протекать следующие процессы:



Потенциал разряда процесса (E_a) равен равновесному электродному потенциалу процесса окисления иона галогена, который можно рассчитать по уравнению Нернста.

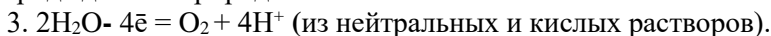


Процесс протекает в щелочных растворах.

Потенциал разряда (E_a) процесса вычисляется по уравнению

$$E_a = E^0(\text{O}_2|\text{OH}^-) + \eta(\text{O}_2) , \quad (14)$$

где $E^0(\text{O}_2|\text{OH}^-)$ стандартный электродный потенциал кислородного электрода; $\eta(\text{O}_2)$ - перенапряжение процесса выделения кислорода на электроде данной природы.



Потенциал разряда процесса (E_a) можно представить следующим образом:

$$E_a = E_p + \Delta E_A + \eta(\text{O}_2) , \quad (15)$$

где E_p - равновесный потенциал кислородного электрода, рассчитанный для нейтральных растворов $E_p = 1,227 - 0,059 \cdot 7 = +0,814 \text{ В}$;

ΔE_A - концентрационная поляризация; $\eta(\text{O}_2)$ - перенапряжение выделения кислорода на электроде данной природы.

По уравнению (15) можно рассчитать потенциал разряда процесса окисления воды в нейтральном растворе:

$$E_a = 0,814 + 0,413 + \eta(\text{O}_2) = 1,227 + \eta(\text{O}_2) .$$

В случае, когда анод сделан не из инертного материала, то он растворим, если потенциал металла, из которого сделан анод, более отрицательный по сравнению с потенциалами находящихся в растворе анионов.

В этом случае анодный процесс записывается как $M - n\bar{e} = M^{n+}$. Например, если анод сделан из серебра, то на аноде протекает процесс $Ag - \bar{e} = Ag^+$, для которого $E^0(Ag^+/Ag) = +0,799$ В.

Таким образом, на катоде в первую очередь восстанавливается тот окислитель, которому соответствует больший потенциал разряда. На аноде окисляется в первую очередь тот восстановитель, который характеризуется меньшим потенциалом разряда.

4. Разработка модели электролиза

Рассмотрим электролиз 0,1 М водного раствора сульфата кобальта (II) с платиновыми электродами.

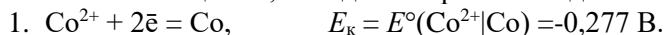
Исходя из природы электролита, растворителя и материала электродов, разработаем теоретическую модель электролиза данного раствора (сформулируем гипотезы), рассчитаем ЭДС поляризации.

Сульфат кобальта (II) в водном растворе диссоциирует на ионы:



Платиновые электроды являются инертными.

Запишем возможные катодные процессы и соответствующие им равновесные потенциалы, исходя из справочных данных [3]:



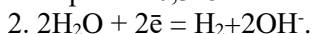
Равновесный потенциал процесса вычисляем, исходя из уравнения Нернста (6), учитывая, что в металлических электродных системах, участвующие в реакции металлы являются твердыми практически чистыми индивидуальными веществами, поэтому их активность постоянна и равна единице. В связи с этим уравнение Нернста (6) упрощается:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{ox}. \quad (16)$$

Коэффициент активности 0,1 М водного раствора сульфата кобальта по данным справочника равен 0,520.

$$E_{Ox/Red} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg(0,1 \cdot 0,52) = -0,315 \text{ В.}$$

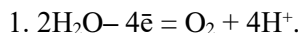
Итак, равновесный потенциал кобальта или потенциал разряда кобальта равен -0,315 В.



Исходя из формулы (13), вычислим потенциал разряда процесса: $E_k = -0,413 - 0,413 - \eta(H_2) = -0,826 - \eta(H_2)$.

Сравнивая потенциалы разряда первого и второго процессов, приходим к выводу, что будет протекать первый процесс, т.к. ему соответствует больший потенциал разряда.

Запишем возможные анодные процессы:



Потенциал разряда процесса вычисляем, исходя из формулы (15):

$$E_a = 0,814 + 0,413 + \eta(\text{O}_2) = 1,227 + \eta(\text{O}_2).$$



Поскольку вначале процесса величина плотности тока близка к нулю, поэтому перенапряжение выделения кислорода на гладкой платине не превысит +0,450 В. Тогда стандартный потенциал второго процесса существенно больше, чем потенциал разряда первого процесса. На аноде будет протекать первый процесс, т.к. ему соответствует меньший потенциал разряда.

Вычислим ЭДС поляризации 0,1 М водного раствора сульфата кобальта (II).

$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,814 - (-0,315) = 1,129 \text{ В.}$$

Разность между найденной графически по поляризационной кривой (рис. 2) величиной напряжения разложения электролита и теоретически рассчитанной ЭДС поляризации позволяет найти значение, обусловленное концентрационной и электрохимической поляризацией. Электрохимическую поляризацию можно вычислить:

$$\eta = U_{\text{разл}} - \Delta E - E_{\text{кат}} = U_{\text{разл}} - 1,129 - 0,413. \quad (17)$$

Массу и объем веществ, выделившихся при электролизе, можно вычислить по формуле (1), объединяющей законы Фарадея. Так, в расчётах масса моля эквивалентов кобальта (M_3) принимается равной 29,5 г/моль, поскольку в катодном процессе ($\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$) принимают участие два электрона.

$$M_3 = \frac{M_{\text{Co}}}{2}.$$

Тогда масса кобальта, которую можно получить восстановлением металла на катоде за один час электролиза при силе тока 1 А равна:

$$m = \frac{29,5 \cdot 1 \cdot 3600}{96500} = 1,1 \text{ г.}$$

Практически выделившаяся на электроде масса кобальта $m_{\text{пр}}$ будет в два раза меньше (выход по току 50 %) теоретически вычисленной по законам Фарадея массы m из-за параллельного протекания на катоде процесса выделения водорода.

Объем выделившегося на аноде кислорода, приведенный к нормальным условиям, можно вычислить, исходя из законов Фарадея по формуле:

$$V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где V – объем вещества, окисленного или восстановленного на электроде, приведенный к нормальным условиям (н. у.), л; $V_{\text{э}}$ – объем моля эквивалентов вещества при н. у., л моль⁻¹; I – сила тока, А; τ – время проведения электролиза, с; F – число Фарадея (96500

Кл·моль⁻¹). Тогда объем кислорода при н. у., окисленного на аноде за один час электролиза при силе тока 1 А и выходе по току 100 % равен:

$$V(O_2) = \frac{5,6 \cdot 1 \cdot 3600}{96500} = 0,2 \text{ л.}$$

Таким образом, при электролизе выделится 0,55 г кобальта на катоде и 0,2 л кислорода (н. у.), на аноде. Итак, при электролизе водного раствора сульфата кобальта (II) образуется покрытие из кобальта на поверхности катода.

Методом электролиза можно нанести на поверхность деталей в гальванических ваннах покрытия из цинка, никеля, меди, серебра и других металлов, равновесный потенциал которых больше, чем - 0,826В. При покрытии деталь нужно подключить к отрицательному полюсу источника постоянного тока. Обязательным компонентом электролита является соединение, дающее при диссоциации ион металла покрытия. Для получения гальванического покрытия можно использовать не только инертный анод, но и анод, изготовленный из металла покрытия, например, из кобальта, если он растворим в данных условиях.

Таким образом, исходя из природы электролита, растворителя и материала электродов, можно разработать теоретическую модель электролиза данного раствора, рассчитать ЭДС поляризации и использовать полученную информацию для решения практических задач, таких как получение гальванических покрытий заданной толщины, выделение металлов из сточных вод и др.

Цель работы: определение перенапряжения при электролизе водного раствора электролита с платиновыми электродами.

Для достижения поставленной цели нужно решить задачи:

- 1) определить напряжение разложения электролита при электролизе его водного раствора с платиновыми электродами в соответствии с заданием;
- 2) разработать модель электролиза водного раствора исследуемого электролита и рассчитать значение ЭДС поляризации (ΔE);
- 3) вычислить значение перенапряжения.

Приборы и реактивы

1. Электролизер.
2. Вольтметр.
3. Амперметр.
4. Потенциометр (переменное сопротивление).
5. Выпрямитель переменного тока.
6. Стекланные стаканчики на 50 мл (2 шт.).
7. Растворы солей для приготовления исследуемых растворов.

Ход выполнения работы

1. Соберите установку, включающую электролизер, вольтметр, амперметр и потенциометр (переменное сопротивление), согласно схеме, приведенной на рис. 3. Электролизер представляет собой колоколообразный стеклянный сосуд, в купол которого параллельно друг другу впаяны на определенном расстоянии два платиновых электрода. Осторожно погрузите электролизер в стаканчик на 50 мл, содержащий заданный преподавателем водный раствор электролита объемом 30 мл, и присоеди-

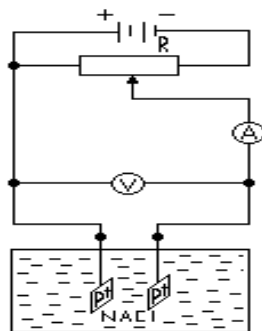


Рис. 3. Схема установки для определения напряжения разложения электролита

ните его без учета полярности электродов к клеммам вольтметра измерительной установки. Электролизер представляет собой колоколообразный стеклянный сосуд, в купол которого параллельно друг другу впаяны на определенном расстоянии два платиновых электрода. Осторожно погрузите электролизер в стаканчик на 50 мл, содержащий заданный преподавателем водный раствор электролита объемом 30 мл, и присоедините его без учета полярности электродов к клеммам вольтметра измерительной установки.

2. Подключите вилку сетевого шнура источника постоянного тока к сети ~ 220 В. На лицевой панели источника тока включите тумблер «Вкл.». Вращением ручки потенциометра последовательно увеличивайте на 10 делений напряжение от нулевого значения по шкале вольтметра и регистрируйте с помощью амперметра соответствующее напряжению значение силы тока. Показания приборов приведите в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений

U									
I									

3. Измерения нужно завершить, когда стрелка амперметра достигнет конца шкалы. По окончании измерений тумблер, расположенный на лицевой панели источника тока, переведите в положение «Выкл.». Отключите вилку сетевого шнура источника постоянного тока от сети ~ 220 В.

4. По полученным данным постройте поляризационную кривую $I = f(U)$. Графически определите величину $U_{\text{разл}}$ с учетом цены деления шкалы вольтметра так, как показано на рис. 2.

5. Разработайте модель электролиза водного раствора электролита, рассчитайте значения ЭДС поляризации (ΔE).

6. Найдите значение перенапряжения для исследованного электролита по формуле (17). Полученные результаты представьте в виде таблицы 2.

Результаты определения напряжения разложения электролита

Концентрация электролита, моль/кг Н ₂ О	Реакции на аноде и катоде	Потенциал разряда на аноде и катоде (E), В	ЭДС поляризации (ΔE), В	Напряжение разложения ($U_{\text{разл}}$), В	Перенапряжение (η), В

7. Оформите отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, схему установки, таблицы 1 и 2, поляризационную кривую, модель электролиза, расчеты, выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15.2	Электролиз водных растворов электролитов с платиновыми электродами
----------------------------	---------------------------------------------------------------------------

Используя представленные выше теоретические основы и установку, описанную в лабораторной работе «Определение перенапряжения при электролизе водного раствора электролита с платиновыми электродами», предложите цель, сформулируйте задачи и план самостоятельного исследования. Обсудите свои предложения с преподавателем и подготовьте обоснованную программу исследования. Проведите исследование, представьте в письменном виде отчет о проделанной работе, в котором приведите использованные вами при выполнении работы приборы, электрическую схему, формулы, разработанные вами модели и полученные результаты, расчеты, графики и выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15.3	Электролиз водного раствора хлорида магния с платиновыми электродами
----------------------------	-----------------------------------------------------------------------------

Почему при электролизе водного раствора хлорида магния выделение хлора начинается значительно позже, чем выделение водорода? Что влияет на время задержки выделения хлора? Подготовьте обоснованную программу исследования, обсудите ее с преподавателем. Проведите исследование и представьте отчет.

Контрольные вопросы

1. Как формулируются законы Фарадея?

2. Какова последовательность электродных процессов на катоде и аноде?

Ответ обоснуйте.

3. Как можно определить понятия: «поляризация», «фазовая поляризация», «химическая поляризация», «электрохимическая поляризация», «концентрационная поляризация»? Приведите примеры.

4. Как можно определить понятие «ЭДС поляризации»?

5. Как записывается уравнение Нернста?

6. Как можно рассчитать потенциала разряда?

7. Можно ли вместо термина «напряжение разложения электролита» использовать термин «ЭДС поляризации»? Почему?

8. В чем различие терминов «перенапряжение» и «поляризация»?

9. Что можно определить, используя зависимость силы тока от величины внешней ЭДС при электролизе? Приведите пример зависимости силы тока от величины внешней ЭДС при электролизе.

10. Отличаются ли процессы, протекающие при электролизе расплава и раствора одного и того же электролита? Почему?

11. Какой металл можно получить путем электролиза водного раствора его соли: К, Mg, Zn? Ответ обоснуйте.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.

2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.

4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

Электролиз

Составители: *РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*
РАСЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,19. Уч.-изд. л. 1,10
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.