

Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»



А. В. Нечаев, М. Г. Иванов, Л. А. Байкова

ЭЛЕКТРОЛИЗ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Учебное электронное текстовое издание
Подготовлено кафедрой «Общая химия и природопользование»
Научный редактор: доц., канд. хим. наук Л. А. Байкова

Методические указания к лабораторным работам для студентов
всех форм обучения химических специальностей.

Содержат материал одного из важнейших разделов общей химии –
«Электрохимические процессы» и предназначены для закрепления
теоретического материала и выполнения лабораторных работ по
теме «Электролиз».

© ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008

Екатеринбург

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	3
1.1. Общие положения	3
1.2. Электролиз водных растворов	3
1.3. Катодные процессы	3
1.4. Анодные процессы	8
1.5. Законы электролиза	17
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	22
2.1. Электролиз с нерастворимыми анодами	23
2.2. Электролиз с растворимыми анодами	23
2.3. Нанесение гальванических покрытий	25
3. ПРИЛОЖЕНИЯ	28
4. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	30

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Общие положения

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, которые протекают на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита, под действием постоянного электрического тока, приложенного от внешнего источника.

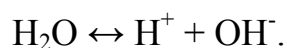
Отрицательный полюс источника постоянного тока присоединяют к электроду, который называют катодом; положительный полюс к электроду, который называют анодом. При включении внешнего источника постоянного тока движение ионов в растворе или расплаве становится направленным. Отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) направляются к катоду.

С увеличением напряжения, подаваемого от внешнего источника постоянного тока, потенциал катода смещается в область отрицательных, а потенциал анода – в область положительных значений.

Когда потенциалы катода и анода достигают вполне определенных значений, на них становится возможным разряд ионов или молекул из раствора или расплава электролита – начинается электролиз. Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановление частиц на катоде и окисление на аноде. Причем восстановительное и окислительное действие тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

1.2. Электролиз водных растворов

В отличие от электролиза расплавов, когда на катоде выделяется металл, а на аноде – продукт разряда аниона соли, при электролизе растворов необходимо учитывать присутствие ионов растворителя, которые при определенных условиях могут разряжаться на электродах. Так, при электролизе водных растворов следует учитывать присутствие ионов воды:



Для того чтобы определить, какие катионы будут окисляться на аноде, необходимо сравнить потенциалы их разряда с учетом перенапряжения.

Рассмотрим более подробно отдельно катодные и анодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов.

1.3. Катодные процессы

С катода происходит передача электронов частицам веществ, находящихся в растворе. Катод выступает по отношению к разряжающимся на нем частицам в роли восстановителя. Функцию окислителей могут выполнять катионы

металлов или нейтральные молекулы. Следовательно, на катоде идет процесс восстановления окислителя:



Любой окислительно-восстановительный процесс может идти в прямом направлении только в том случае, если $E_{\text{восст}} < E_{\text{окисл}}$. Поэтому восстановление окислителя на катоде будет происходить лишь в том случае, если потенциал катода – восстановителя – (E_K) по алгебраической величине станет меньше потенциала окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$).

От того, насколько смещен потенциал катода (E_K) от равновесного потенциала окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$), зависит скорость катодного процесса. Чем сильнее смещен потенциал катода в сторону отрицательных значений, тем выше скорость восстановления окислителя.

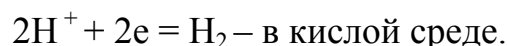
Величина смещения потенциала катода ($\Delta E = E_K - E_{\text{Ox/Red}}$), необходимая для протекания данного процесса с определенной скоростью, называется катодным перенапряжением данного электродного процесса. Катодное перенапряжение складывается из затрат на преодоление сопротивления переносу ионов, разряду ионов на катоде, включению атомов в кристаллическую решетку металла. Катодное перенапряжение означает смещение потенциала катода в отрицательную сторону, то есть оно имеет отрицательное значение. Величина перенапряжения при разряде частиц на катоде определяется природой разряжающихся частиц (их положением в ряду стандартных электродных потенциалов), зависит от плотности тока, температуры, материала электрода-катода и состояния его поверхности, состава и концентрации раствора и других факторов.

Катионы металлов в растворах простых солей разряжаются на катоде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к равновесным значениям $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Для ионов таких металлов как Zn, Cd, Cu, Ag, Au, Hg катодное перенапряжение близко к нулю.

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита ионов водорода, которые присутствуют в водных растворах за счет диссоциации воды или кислот, вводимых в электролит для создания кислой среды. При электролизе водных растворов на катоде могут разряжаться не только катионы металлов, но и молекулы воды:



или ионы водорода:



Эти процессы при потенциалах, близких к равновесному ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{В}$), идут с очень малой скоростью вследствие высокого перенапряжения выделения водорода. На величину перенапряжения водорода влияют как материал электрода, так и плотность тока. Влияние материала электрода (катода) и катодной плотности тока на величину перенапряжения водорода иллюстрируется табл. 1.

Перенапряжение водорода и кислорода на металлах

Металл	Перенапряжение водорода (В) при различных плотностях тока		Перенапряжение кислорода (В) при плотностях тока 0, 001 А/см ²
	0, 001 А/см ²	0, 1 А/см ²	
Свинец	1, 05	1, 24	1, 2
Ртуть	1, 06	–	1, 38
Кадмий	0, 51	0, 93	1, 16
Цинк	0, 83	1, 17	1, 51
Медь	0, 48	0, 74	0, 81
Железо	0, 36	0, 60	0, 85
Олово	0, 63	0, 83	–
Платина (гладкая)	0, 1	0	0, 39
Платина (чёрная)	0	0	0, 26

Используя величины равновесных электродных потенциалов и перенапряжений, можно решать такие важные задачи, как последовательность и возможность протекания на электродах нескольких реакций.

Для оценки последовательности и возможности совместного протекания на катоде при заданной плотности тока нескольких реакций находят сумму равновесного потенциала и перенапряжения для каждой из возможных реакций.

На катоде при заданной плотности тока в первую очередь будет происходить та реакция, которая имеет более положительный потенциал, то есть сумма $E_{\text{Ox/Red}} + \Delta E$ имеет наибольшее значение.

Пример 1. Определить, какой процесс будет происходить на свинцовом катоде, опущенном в электролит, содержащий ионы свинца Pb^{2+} и ионы

водорода H^+ с активной концентрацией каждого 1 моль ионов/л. Перенапряжение восстановления ионов Pb^{2+} на свинцовом катоде принять равным нулю.

Решение. Записываем схемы возможных на свинцовом катоде реакций восстановления:



Поскольку активности ионов в растворе равны единице, то воспользуемся стандартными значениями электродных потенциалов. Из таблиц стандартных потенциалов находим:

$$E^{\circ}_{2H^+/H_2} = 0, 0В. \quad E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} = -0, 13В.$$

Перенапряжение восстановления ионов водорода на свинце составляет -1, 05В (см. табл. 1). Перенапряжение восстановления ионов свинца на свинцовом катоде близко к нулю.

Вычисляем значение $(E^{\circ} + \Delta E_k)$.

$$\text{Для схемы 1} \quad E^{\circ}_{2H^+/H_2} + \Delta E_{H_2} = 0 + (-1,05) = -1, 05В.$$

$$\text{Для схемы 2} \quad E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} + \Delta E_{Pb} = -0,13 + 0 = -0, 13В.$$

Так как во втором случае сумма $(E + \Delta E)$ имеет более положительное значение, то на свинцовом катоде будет в первую очередь проходить реакция восстановления ионов Pb^{2+} .

Если же сравнивать между собой только стандартные потенциалы свинцового (-0, 13В) и водородного (0, 0В) электродов, то в первую очередь должен бы происходить процесс восстановления ионов водорода H^+ , что противоречит действительности.

Таким образом, характер реакций, протекающих на катоде в водных растворах, обусловлен положением металла в ряду стандартных потенциалов и катодным перенапряжением.

Для грубой оценки последовательности электродных реакций при разряде ионов металлов на катоде можно пользоваться величинами стандартных электродных потенциалов.

Как показывают опыты, при электролизе водных растворов все металлы можно разделить на три группы:

1. Металлы, осаждение которых на катоде не сопровождается выделением водорода. К ним относятся металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов за водородом (медь, серебро, золото и др.). Катионы этих металлов обладают более высокой окислительной способностью, чем ионы водорода.

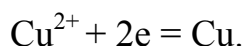
2. Металлы, осаждение которых на катоде сопровождается выделением водорода. В ряду стандартных потенциалов эти металлы находятся между марганцем и водородом $(-1,0 < E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} < 0)$.

3. Металлы, которые в водных растворах не могут быть получены. В эту группу входят щелочные, щелочноземельные металлы, а также магний и

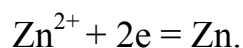
алюминий. Катионы этих металлов обладают очень низкой окислительной способностью.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической суммы равновесного электродного потенциала и перенапряжения для соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} в водном растворе сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799\text{В}$), так как они обладают наибольшей окислительной способностью, затем катионы меди ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337\text{В}$) и последними – катионы цинка ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$). (Перенапряжение для данных металлов, как указывалось выше, близко к нулю).

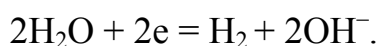
В интервале потенциалов катода $+0,337\text{В} < E_{\text{К}} < +0,799\text{В}$ могут восстанавливаться только ионы серебра: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$. После выделения всего серебра из раствора потенциал катода можно сместить в область более отрицательных значений. При $0\text{В} < E_{\text{К}} < -0,337\text{В}$ происходит выделение меди на катоде:



При смещении потенциала катода в область отрицательных значений $E_{\text{К}} < 0$ на катоде начинается разряд ионов водорода ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0\text{В}$). Однако на многих металлах разряд ионов водорода происходит с очень большим перенапряжением (см. табл. 1). Поэтому скорость выделения водорода остается незначительной. Когда же потенциал катода достигает значения $-0,763\text{В}$, на катоде с большой скоростью начинают разряжаться ионы цинка:



Скорость выделения водорода на катоде заметно увеличивается, когда потенциал катода достигает значений $-1,0 \dots -1,2\text{В}$. (Более точно величину перенапряжения водорода на различных металлах см. в табл. 1). При этих значениях потенциала катода все электроны, поступающие на катод от внешнего источника тока, расходуются на восстановление ионов водорода или молекул воды:



По этой причине дальнейшее смещение потенциала катода в область более отрицательных значений в водных растворах становится невозможным, что обуславливает также невозможность восстановления ионов щелочных и щелочноземельных металлов, для разряда которых требуется очень низкий потенциал.

Пример 2. В какой последовательности разряжаются ионы металлов в растворе: Na^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ ?

Катод (-)	Na ⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	H ₂ O
	↓	↓	↓	↓	↓
	Na ⁰	Zn ⁰	Ni ⁰	Ag ⁰	H ₂ ⁰
E ⁰ _{Meⁿ⁺/Me} , В	-2, 71	-0, 76	-0, 25	+0, 8	-1, 1

1. На катоде идет процесс присоединения электронов (восстановление).
2. Частицы, принимающие электроны от катода, являются окислителями.
3. Окислитель тем сильнее, чем больше его потенциал.
4. На катоде в первую очередь будут восстанавливаться частицы с большим потенциалом.

Следовательно, последовательность разряда ионов на катоде будет следующая:

1. Ag⁺ + e → Ag⁰
2. Ni²⁺ + 2e → Ni⁰
3. Zn²⁺ + 2e → Zn⁰
4. 2H₂O + 2e → H₂⁰ + 2OH⁻.

Ион Na⁺ из водного раствора соли не разряжается, так как имеет очень электроотрицательный потенциал (E⁰_{Na⁺/Na} = -2, 71В), значительно меньший потенциала выделения водорода из воды с учетом перенапряжения.

1.4. Анодные процессы

От анода электроны отводятся внешним источником тока, анод выполняет роль окислителя. Окислению на аноде могут подвергаться анионы, которые подходят к аноду, молекулы воды, а также сам материал анода. Вещества, которые окисляются на аноде, выполняют роль восстановителей:



Чтобы процесс на аноде протекал в указанном направлении, потенциал восстановителя (E_{Ox/Red}) должен быть меньше потенциала анода-окислителя (E_A):

$$E_A > E_{\text{Ox/Red}}.$$

Чем выше восстановительная способность частиц (чем электроотрицательнее потенциал), тем легче это вещество окисляется на аноде. Скорость анодного процесса тем больше, чем сильнее смещен потенциал анода в область положительных значений.

Величина смещения потенциала анода ($\Delta E = E_A - E_{\text{Ox/Red}}$), необходимая для достижения определенной скорости окисления, называется анодным перенапряжением. Анодное перенапряжение означает смещение потенциала анода в положительную сторону, то есть оно имеет положительное значение. Анионы бескислородсодержащих кислот (Cl⁻, Br⁻, J⁻, S²⁻ и др., кроме F⁻) окисляются на аноде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к равновесным значениям.

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита молекул воды, а также гидроксид-ионов, которые присутствуют в водных растворах за счет диссоциации воды или вводимых в электролит для создания щелочной среды растворимых оснований. Поэтому при электролизе водных растворов следует учитывать также возможность окисления на аноде молекул воды или гидроксид-ионов с образованием кислорода:

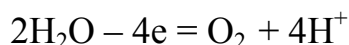


Эти процессы при потенциалах, близких к равновесному значению потенциала кислорода ($E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{В}$), идут с очень малой скоростью вследствие высокого перенапряжения кислорода (см. табл. 1).

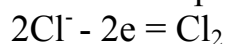
Используя величины равновесных электродных потенциалов и перенапряжений, можно решать такие важные задачи, как последовательность и возможность протекания на электродах нескольких реакций.

Для оценки последовательности и возможности совместного протекания на аноде при заданной плотности тока нескольких реакций находят сумму равновесного потенциала и перенапряжения для каждой из возможных реакций. На аноде при заданной плотности тока в первую очередь будет происходить та реакция, которая имеет более отрицательный потенциал, то есть сумма ($E_{\text{Ox/Red}} + \Delta E_A$), имеет наименьшее значение.

Если водный раствор содержит различные анионы, то при электролизе они разряжаются на аноде в порядке возрастания алгебраической суммы равновесного потенциала и перенапряжения для соответствующего иона. Так, из смеси анионов бескислородсодержащих кислот J^- , Cl^- , F^- в водном растворе в первую очередь будут разряжаться ионы иода ($E_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^\circ = +0,54\text{В}$), поскольку, судя по потенциалам, они являются наиболее сильным восстановителем: $2\text{J}^- - 2e = \text{J}_2$. После выделения из раствора всего иода потенциал анода можно сместить, прилагая большее напряжение от внешнего источника тока, в более положительную сторону. При потенциале анода $E_A > 1,23\text{В}$ начинается процесс окисления воды:



с выделением на аноде кислорода ($E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1,23\text{В}$). Однако этот процесс происходит с большим перенапряжением (см. табл. 1) и его скорость будет весьма мала даже тогда, когда потенциал анода достигнет значения 1,36В. При этом потенциале анода вследствие малой величины перенапряжения хлора ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = +1,36\text{В}$) начинают с большой скоростью разряжаться ионы хлора:



При увеличении анодного потенциала до 1, 7–1, 9В происходит окисление воды с интенсивным выделением на аноде кислорода. Процесс выделения кислорода происходит с большим перенапряжением ($\Delta E_{O_2} = 0, 5-0, 7В$), вот почему скорость образования кислорода резко возрастает только при достижении величины потенциала анода 1, 7–1, 9В. (Более точно величина перенапряжения кислорода на различных металлах приведена в табл. 1).

Окисление воды требует значительно меньших энергетических затрат, чем разряд ионов фтора, для выделения которого требуется очень высокий анодный потенциал ($E_{F_2/2F^-}^{\circ} = +2, 87В$). Повышение напряжения на электролизере приводит лишь к дальнейшему окислению воды без дальнейшего увеличения анодного потенциала. Поэтому фтор электролизом водных растворов получить невозможно.

Пример 3. В какой последовательности на аноде разряжаются из водного раствора ионы галогенов: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ?

Анод (+)	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	H_2O
	↓	↓	↓	↓	↓
	F_2°	Cl_2°	Br_2°	I_2°	O_2°
$E_{\Gamma_2/2\Gamma^-}^{\circ}, В$	+2, 87	+1, 36	+1, 07	+0, 54	+1, 8.

1. На аноде идет процесс отдачи электронов (окисление).
2. Частицы, отдающие электроны, называются восстановителями.
3. Восстановитель тем сильнее, чем меньше его потенциал.
4. На аноде в первую очередь окисляются частицы с меньшим потенциалом.

Последовательность разряда ионов галогенов из раствора на аноде следующая:

1. $2I^- - 2e \rightarrow I_2^{\circ}$
2. $2Br^- - 2e \rightarrow Br_2^{\circ}$
3. $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2^{\circ}$
4. $2H_2O - 2e \rightarrow H_2^{\circ} + 2OH^-$.

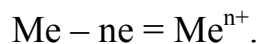
Ионы фтора F^- на аноде не разряжаются, так как потенциал выделения фтора ($E_{F_2/2F^-}^{\circ} = +2,87В$) значительно больше потенциала выделения кислорода из воды с учетом перенапряжения.

Анионы кислородсодержащих кислот SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др., в которых центральный атом имеет высшую степень окисления, при электролизе водных растворов обычно не разряжаются. (Ионы SO_4^{2-} могут окисляться до $S_2O_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале, который обычно не достигается). Поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде окисляются молекулы воды с образованием кислорода.

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от материала, из которого изготовлен анод.

В зависимости от окисляемости материала анода различают процессы с растворимым и нерастворимым (инертным) анодом. Если электродный потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем

потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Растворимые аноды в процессе электролиза растворяются и переходят в раствор в виде ионов металла:



Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают также другие процессы, например разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы. Если потенциал металла, используемого в качестве анода, имеет более положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых (инертных) анодов применяют графит, золото, платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов. Инертные аноды при электролизе окислению не подвергаются. В случае электролиза с нерастворимым анодом в водных растворах на аноде происходит окисление анионов или молекул воды.

Пример 4: Очистить черновую медь от примесей цинка, железа и серебра.

Проводим электролиз раствора сульфата меди (II) с растворимым анодом. В качестве анода используется черновая медь с примесями других металлов, в качестве катода – медная пластина из чистого металла. Электролит – раствор CuSO_4 .

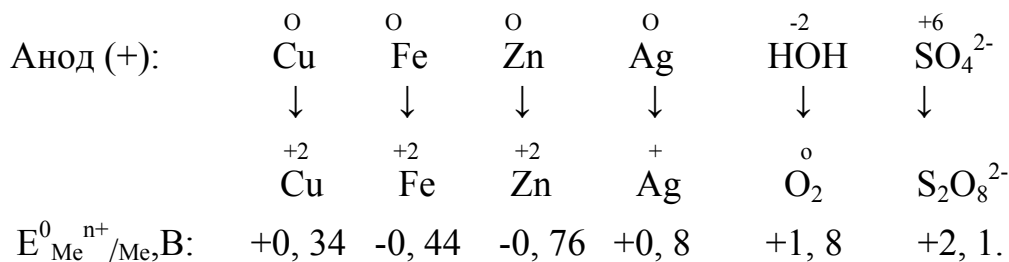
Анодный процесс

Уравнение диссоциации соли CuSO_4 :



Анод содержит металлы: Cu, Zn, Fe, Ag. К аноду также подходят частицы SO_4^{2-} и H_2O .

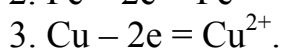
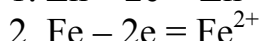
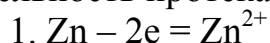
Набор частиц на аноде и в прианодном пространстве:



На клеммах электролизера устанавливают такое напряжение, при котором серебро, имеющее наиболее высокий потенциал, растворяться не может и

выпадает в шлам на дно электролизера. Также не происходит разряда молекул воды и сульфат-ионов.

Последовательность протекания электродных процессов на аноде:



Ионы Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} переходят в раствор и направляются к катоду.

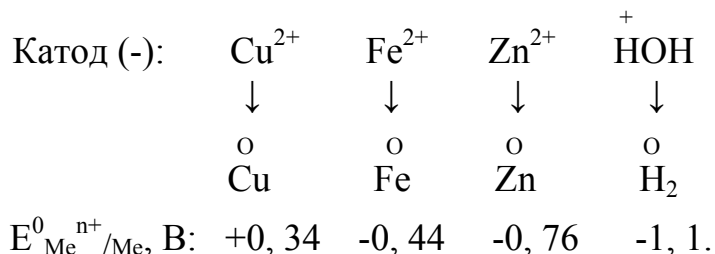
Катодный процесс

Уравнение диссоциации соли CuSO_4 :

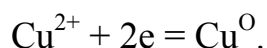


К катоду направляются ионы Cu^{2+} из раствора соли и из анодного пространства, ионы Fe^{2+} , Zn^{2+} , а также молекулы воды.

Набор частиц в катодном пространстве:



В первую очередь на катоде разряжаются ионы меди Cu^{2+} , имеющие наибольший потенциал:



Поскольку концентрация ионов Cu^{2+} очень велика по сравнению с концентрацией ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} , то в процессе электролиза не достигаются потенциалы начала разряда ионов железа, цинка и восстановления водорода из воды. В результате ионы Fe^{2+} и Zn^{2+} остаются в растворе и на катоде осаждается чистая медь.

Таким образом происходит очистка (рафинирование) черновой меди от примесей.

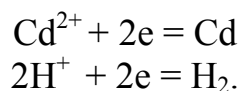
Электролиз раствора соли, образованной металлом и бескислородсодержащей кислотой

Рассмотрим электролиз 1М раствора хлорида кадмия с платиновым анодом при pH = 3. (Кислая среда взята для предотвращения гидролиза соли). Хлорид кадмия диссоциирует в водном растворе на ионы:



При пропускании постоянного электрического тока через данный раствор в результате направленного движения ионов в растворе у катода будут накапливаться катионы Cd^{2+} , H^+ и полярные молекулы воды, у анода – анионы Cl^- и OH^- (последние имеются в незначительном количестве в результате ничтожно малой диссоциации воды), а также полярные молекулы воды.

Катодный процесс. В кислой среде на катоде возможны следующие процессы:



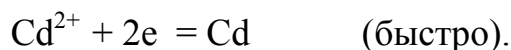
Потенциал выделения кадмия равен равновесному потенциалу кадмия в данных условиях (перенапряжением можно пренебречь из-за малой величины):

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{Cd}}. \Delta E_{\text{Cd}} = 0. E_{\text{Cd}}^{\text{P}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,402\text{В}.$$

Потенциал выделения водорода с учетом рН среды и перенапряжения водорода на кадмиевом катоде (см. табл. 1) при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$:

$$E_{\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{H}_2} = -0,059\text{рН} + \Delta E_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 3 + (-0,93) = -1,107\text{В}.$$

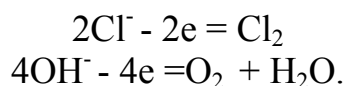
Потенциал выделения кадмия значительно больше потенциала выделения водорода, поэтому на катоде основным процессом будет выделение кадмия.



Побочным – выделение водорода.



Анодный процесс. В указанном растворе на нерастворимом аноде возможны реакции окисления ионов Cl^- и OH^- .



Рассчитаем равновесные потенциалы данных анодных реакций:

$$E_{\text{Cl}_2}^{\text{P}} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059/2 \lg P_{\text{Cl}_2}/[\text{Cl}^-]^2.$$

При парциальном давлении газообразного хлора (P_{Cl_2}), равным 1 атм. , равновесный потенциал реакции окисления ионов хлора будет:

$$E_{\text{Cl}_2} = 1,36 + 0,059/2 \lg 1/2^2 = +1,342\text{В}.$$

(Для данного случая и для всех других для упрощения расчетов коэффициент активности солей будем брать равным единице).

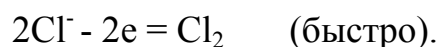
При парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 1$ атм. и концентрации гидроксид-ионов в растворе $[OH^-] = 10^{-11}$ г-ион/л ($pH = 3$) равновесный потенциал реакции окисления гидроксильных ионов до газообразного кислорода будет равен:

$$E^P_{O_2} = E^o_{O_2/4OH^-} + 0,059/4 \lg P_{O_2}/[OH^-] = 0,401 + 0,059/4 \lg 1/(10^{-11}) = 1,05V.$$

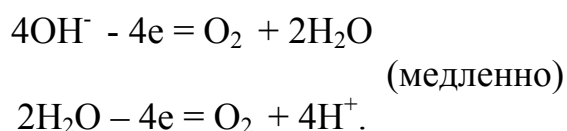
Как видно, равновесный потенциал кислородного электрода более отрицателен, чем равновесный потенциал хлорного электрода. Из сравнения равновесных потенциалов хлорного и кислородного электродов в данных условиях можно было бы заключить, что кислород будет выделяться на аноде раньше, чем хлор. Однако если учесть, что кислород имеет очень большое перенапряжение (даже на платине оно равно 0,39В), а хлор очень малое (около 0,1В), то в действительности потенциал выделения хлора будет более отрицательным по сравнению с потенциалом выделения кислорода.

$$E^P_{O_2} + \Delta E_{O_2} = 1,05 + 0,39 = 1,44V.$$

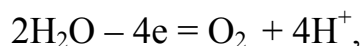
На аноде, судя по потенциалам, основным процессом будет выделение хлора.



Побочным – окисление гидроксид-ионов или молекул воды:

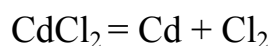


Поскольку концентрация гидроксид-ионов в растворе хлорида кадмия при $pH = 3$ ничтожно мала ($[OH^-] = 10^{-11}$ г-ион/л), то на аноде побочным процессом может выступать только окисление воды:



который будет протекать очень медленно. Основным же процессом будет выделение хлора, который протекает быстро.

Таким образом, при электролизе раствора хлорида кадмия происходит выделение на катоде кадмия и на аноде хлора. Суммарная реакция электролиза водного раствора хлорида кадмия будет:



В процессе электролиза концентрация хлорида кадмия в растворе будет уменьшаться.

Пример 5. Электролиз водного раствора хлорида меди (II) с инертными электродами:

Электролиз раствора CuCl_2
Уравнение диссоциации соли:



Катод (-)

Анод (+)

К аноду подходят частицы:

К катоду подходят частицы:



+

-2



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

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -1,1\text{В}$$

$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = +1,8\text{В}$$

Так как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$,

Так как $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 < E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}$,

идет процесс восстановления

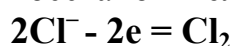
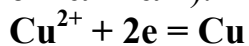
идет процесс окисления

ионов меди (более сильный

ионов хлора (более сильный

окислитель):

восстановитель):



Электролиз раствора соли, образованной металлом и кислородсодержащей кислотой

Рассмотрим электролиз водного раствора нитрата калия с нерастворимыми платиновыми электродами (среда нейтральная). Концентрация нитрата калия – 1 моль/л. Из положительных ионов в растворе содержатся ионы K^+ и H^+ , из отрицательных – OH^- и NO_3^- . Калий имеет очень отрицательный стандартный потенциал ($E_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92\text{В}$). Перенапряжением для калия ввиду его малой величины можно пренебречь.

Равновесный потенциал водородного электрода в нейтральной среде ($\text{pH}=7$) при $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм.}$ и $T = 298\text{ К}$ равен:

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = 0,059 \cdot 7 = -0,414\text{В.}$$

Перенапряжение выделения водорода на платине равно нулю. Поэтому потенциал выделения водорода на платиновом катоде будет равен равновесному потенциалу водорода в нейтральной среде.

$$E_{\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,414 + (-0) = -0,414\text{В.}$$

Как видно, потенциал калия значительно отрицательнее потенциала выделения водорода. Катион K^+ на катоде разряжаться не будет. На катоде будет выделяться водород:



В процессе электролиза в электролите вблизи катода накапливаются ионы OH^- (это обуславливает увеличение щелочности и возрастание рН раствора у катода).

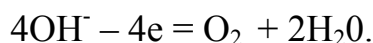
Платиновый анод в данном растворе является нерастворимым, поэтому на аноде будут окисляться отрицательно заряженные ионы. Равновесный потенциал кислородного электрода в нейтральной среде равен:

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = +0,814\text{В}.$$

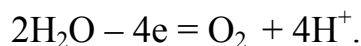
Перенапряжение выделения кислорода на платиновом электроде равно 0,39В. Поэтому потенциал выделения кислорода на платиновом аноде будет равен:

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^{\text{P}} + \Delta E_{\text{O}_2} = +0,814 + 0,39 = 1,204\text{В}.$$

В ионе NO_3^- азот имеет высшую степень окисления (+5). Поэтому нитрат-ион на аноде не разряжается. Единственно возможной реакцией окисления на аноде в данном случае является окисление ионов OH^- (или воды) до O_2 :

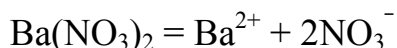


Ввиду ничтожно малой концентрации ионов OH^- в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ г-ион/л можно считать, что на аноде идет окисление воды по реакции:



Из данного уравнения видно, что в процессе электролиза на аноде выделяется газообразный кислород и в растворе около анода накапливаются ионы H^+ , обуславливающие повышение кислотности и снижение рН раствора у анода.

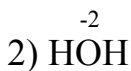
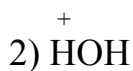
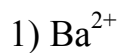
Пример 6. Электролиз водного раствора нитрата бария с инертными электродами:



Cl^-

Катод (-)

Анод (+)



$$E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^{\text{O}} = -2,9\text{В}$$

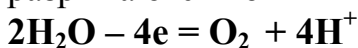
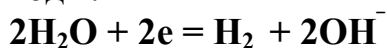
$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = +1,8\text{В}$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -1,1\text{В}$$

Анион NO_3^- не разряжается,

Так как $E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^{\text{O}}$, то на катоде происходит восстановление воды:

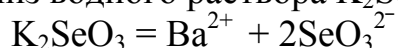
так как атом азота имеет высшую степень окисления (+5), из воды разряжаются ионы кислорода:



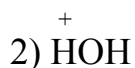
Среда щелочная

Среда кислая

Пример 7. Электролиз водного раствора K_2SeO_3 с инертными электродами:



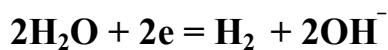
Катод (-)



$$E_{K^+/K}^0 = -2,9V$$

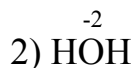
$$E_{2H_2O/H_2} = -1,1V$$

Так как $E_{2H_2O/H_2} > E_{Ba^{2+}/Ba}^0$, то на катоде происходит восстановление водорода из воды:



Среда щелочная

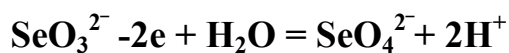
Анод (+)



$$E_{O_2/2H_2O} = +1,8V$$

$$E_{SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-}} = +0,05V$$

Так как $E_{SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-}} < E_{O_2/2H_2O}$, то первоочередным является процесс окисления иона SeO_3^{2-} до SeO_4^{2-} :



Среда кислая

1.5. Законы электролиза

Количественная сторона электролиза основывается на законах Фарадея.

I закон. Масса вещества, окисленного на аноде или восстановленного на катоде, пропорциональна количеству прошедшего через раствор или расплав электричества:

$$m = kQ.$$

II закон. Массы окисляющихся или восстанавливающихся на электродах веществ при пропускании одного и того же количества электричества пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$m = m_0 Q / F,$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г.,

m_0 – масса его химического эквивалента, г/моль,

Q – количество кулонов электричества, прошедшего через электролит, Кл.

F – число Фарадея, 96500 Кл (суммарный заряд одного моля электронов).

Известно, что количество электричества (Q) равно произведению силы тока на время:

$$Q = I t.$$

Масса эквивалента вещества (m_0) равна отношению молярной массы вещества к числу электронов, участвующих в одном акте электродного процесса:

$$m_э = M/n,$$

где I – сила тока, А,

τ – продолжительность электролиза, с,

M – молярная масса вещества, г/моль,

n – число моль электронов, которые требуются для образования одного моль вещества.

Величина:

$$m_э/F = M/nF = m_{эх},$$

представляет собой количество граммов вещества, выделяющегося на электроде при прохождении через электролит единицы количества электричества (1К или 1А-ч), и называется электрохимическим эквивалентом. Подставив значения Q , $m_э$ и $m_{эх}$ в уравнение закона Фарадея, получим уравнения, более удобные для практических расчетов:

$$m = ItM/nF \quad \text{и} \quad m = Itm_{эх}.$$

Значения электрохимических эквивалентов веществ приведены в табл. 3 приложения.

При электролизе во многих случаях выделяется меньше вещества, чем должно получиться по законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления при техническом электролизе практически всегда протекают побочные реакции (взаимодействие образовавшихся при электролизе веществ с электролитом, выделение наряду с металлом на катоде водорода и др.). Поэтому для экономической оценки процесса электролиза вводят такие понятия, как выход по току и расход энергии на получение единицы продукции.

Выход по току (V_T), являющийся одним из показателей эффективности использования электроэнергии в процессе электролиза, равен отношению теоретически необходимого количества электричества – $Q_{\text{ТЕОР}}$ (по закону Фарадея) к практически затраченному при получении продукта – $Q_{\text{ПРАКТ}}$:

$$V_T = \frac{Q_{\text{ТЕОР}}}{Q_{\text{ПРАКТ}}} 100\%.$$

Выход по току можно определить также как отношение массы вещества, полученной в данных условиях электролиза ($m_{\text{ПРАКТ}}$), к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея ($m_{\text{ТЕОР}}$):

$$V_T = \frac{m_{\text{ПРАКТ}}}{m_{\text{ТЕОР}}} 100\%.$$

Величина выхода по току есть не что иное, как коэффициент «использования тока». Его принято выражать в процентах.

Теоретически возможная масса вещества, выделяемая на электроде, определяется по количеству кулонов пропущенного электрического тока. По закону Фарадея при пропускании через электролит 96500 Кл электричества окисляется на аноде или восстанавливается на катоде 1 г-экв любого вещества:

$$m_{\text{ТЕОР}} = \frac{m_{\text{Э}}}{F} I \tau = \frac{m_{\text{Э}}}{96500} I \tau$$

где $m_{\text{ТЕОР}}$ – теоретически рассчитанная масса вещества, г,
 $m_{\text{Э}}$ – масса химического эквивалента металла, г/моль,
 F – число Фарадея (96500 Кл),
 I – сила тока, А,
 τ – продолжительность электролиза, с.

На практике часто используют более крупную единицу измерения количества электричества – ампер-час. Поэтому число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл}$) заменяют равноценной величиной 26,8 ампер – часа (А-ч).

$$F = \frac{96500}{3600} = 26,8 \text{ А-ч.}$$

Тогда теоретически возможная масса вещества определяется по числу ампер-часов пропущенного электрического тока.

$$m_{\text{ТЕОР}} = \frac{m_{\text{Э}}}{F} I \tau = \frac{m_{\text{Э}}}{26,8} I \tau,$$

где τ – продолжительность электролиза, час.

Выход по току рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{T}} = \frac{m_{\text{ПРАКТ}} \cdot F}{m_{\text{Э}} I \tau} 100,$$

где V_{T} – выход по току, %,
 $m_{\text{ПРАКТ}}$ – масса фактически выделившегося вещества, г,
 I – сила тока, А,
 $m_{\text{Э}}$ – масса химического эквивалента вещества, г/моль,
 τ – продолжительность электролиза, (если постоянная Фарадея (F) берется в Кл, то время в секундах, если в А-ч, то время в часах).

Скорость электрохимических процессов измеряется плотностью тока на электроде. Плотность тока (i) рассчитывается по формуле:

$$i = I/S,$$

где I – сила тока, проходящего через действующий электрод, А,
 S – площадь поверхности электрода, см^2 .

При электролизе с получением металлов практическую массу металла определяют путем взвешивания катода до и после электролиза. Эквивалентная масса металла рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{ЭМe}} = A/n,$$

где A – атомная масса металла, г/моль,
 n – число электронов, принимаемых ионами металла на катоде.

Толщину слоя металлического покрытия вычисляют по формуле:

$$h = \frac{i_K m_{\text{Э}} V_T \tau 100}{F \rho},$$

где h – толщина покрытия, мкм,
 ρ – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$,
 V_T – выход металла по току, %,
 $m_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса металла, г/моль,
 F – постоянная Фарадея, Кл или А-ч,
 τ – продолжительность электролиза, с. или час,
 i_K – катодная плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$.

Плотность некоторых металлов равна: для цинка – 7,1 $\text{г}/\text{см}^3$, олова – 7,3 $\text{г}/\text{см}^3$, меди – 8,9 $\text{г}/\text{см}^3$, никеля – 8,8 $\text{г}/\text{см}^3$.

Другим важным показателем работы электролизера является расход энергии (в кВт-ч) на тонну или кубометр (для газов) продукции. Электрическая энергия (W), расходуемая на производство какого-то количества вещества, равна произведению количества электричества, прошедшего через электролизную ванну за время электролиза, на напряжение на ванне (U):

$$W = Q U.$$

Для практических расчетов обычно пользуются формулой:

$$W = \frac{1000 U}{m_{\text{Эх}} V_T},$$

где $m_{\text{Эх}}$ – электрохимический эквивалент в г/А-ч;
 V_T – выход продукта по току в долях единицы.

Задача. Определите массу и объем продуктов электролиза раствора хлорида меди (II) с инертными электродами, если через раствор пропустили ток силой 2А в течение 1 часа.

Запишем схему электролиза раствора CuCl_2 с инертными электродами.

Уравнение диссоциации соли:



Катод (-)

Анод (+)



+

-2



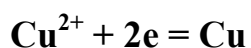
$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -1,1\text{В}$$

$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = +1,8\text{В}$$

Электродные процессы:



Расчет массы и объема продуктов электролиза:

$$m_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \frac{I \cdot \tau}{n \cdot F}$$

$$V = V^{\circ} \frac{I \cdot \tau}{n \cdot F}$$

$$m_{\text{Cu}} = 64 \frac{2 \cdot 60 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 2,39\text{г.}$$

$$V = 22,4 \frac{2 \cdot 60 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 0,84\text{л.}$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы

Получить представление:

- 1) об электродных процессах при электролизе расплавов и растворов;
- 2) о последовательности разряда ионов и молекул на катоде;
- 3) о последовательности разряда ионов и молекул на аноде;
- 4) о поляризации электродов и перенапряжении водорода на катоде и кислорода на аноде в водных растворах;
- 5) о количественных зависимостях процесса электролиза;
- 6) о выходе по току вещества и расчете толщины металлического покрытия при электролизе водных растворов.

Задачи

1. Провести электролиз водных растворов иодида калия, сульфата натрия, сульфата меди с нерастворимыми графитовыми анодами.
2. Провести электролиз водных растворов сульфата меди (электрорафинирование) и сульфата цинка (электроэкстракция) с растворимыми анодами.
3. Получить на стальном образце медное и никелевое покрытия из электролитов на основе простых и комплексных солей.
4. Сделать вывод о влиянии состава электролита и поверхностно-активных веществ на качество получаемых гальванических покрытий.

Необходимые приборы и материалы

1. Выпрямитель, аналитические весы, амперметр, реостат
2. Провода медные, ванны для электролиза из оргстекла
3. Аноды графитовые, медные, цинковые, никелевые
4. Катоды из стали 3, графита, меди, алюминия.
5. Секундомер, латр, наждачная бумага, венская известь.

Растворы

1. Сульфат меди (II) – 0, 5н
2. Сульфат натрия – 0, 5н
3. Иодид калия – 0, 1н
4. Сульфат меди (II) – 200г/л + 50 г/л серной кислоты
5. Сульфат цинка – 150 г/л + 100 г/л серной кислоты
6. Кислый электролит меднения
7. Пирофосфатный электролит меднения
8. Электролит никелирования

Выполнение работы

2.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ С НЕРАСТВОРИМЫМИ АНОДАМИ

Опыт 1. Электролиз водных растворов иодида калия, сульфата натрия, сульфата меди (II) с нерастворимыми анодами

1.1. Опыты по электролизу с нерастворимыми графитовыми анодами проводят в U-образном электролизере. Electroдами служат графитовые стержни, источником тока – выпрямитель. Во всех опытах электролизер заполняется раствором на $\frac{1}{2}$ своего объема. Электролизер и электроды перед каждым опытом промывают дистиллированной водой.

1.2. По значениям стандартных электродных потенциалов (Приложение 2) и с учетом перенапряжения водорода и кислорода установить последовательность разряда на катоде и аноде присутствующих в растворе ионов и молекул воды.

1.3. Перед электролизом добавить в раствор иодида калия и сульфата натрия 5–6 капель фенолфталеина.

1.4. В выбранной последовательности провести электролиз с указанными выше растворами. Для чего присоединить электроды проводами к выпрямителю, поместить электроды в электролизер и включить выпрямитель. Для раствора сульфата меди (II) после электролиза поменять электроды местами и затем провести электролиз с растворимым медным анодом.

1.5. Отметить изменение окраски растворов. Какие вещества выделяются на катоде и аноде? Указать характер среды и значение pH раствора в катодном и анодном пространствах. Отметить, за счет чего происходит изменение окраски электролита в катодном и анодном пространствах при электролизе растворов иодида калия и сульфата натрия? (При оценке окраски индикатора в зависимости от pH среды необходимо пользоваться Приложением 2).

1.6. В отчете привести потенциалы для всех веществ, способных разряжаться на катоде и аноде, написать уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде при электролизе растворов иодида калия, сульфата натрия, сульфата меди (II). Результаты опытов свести в таблицу 2.

Таблица 2

№	Состав электролита	Потенциалы разряжающихся частиц	Катодный процесс	Анодный процесс	Наблюдения и выводы

1.7. Наблюдения и выводы.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс – окисление или восстановление происходит на катоде?
2. Какие газы выделяются на катоде при электролизе растворов иодида калия и сульфата натрия?

3. Какие газы выделяются на аноде при электролизе растворов хлорида меди (II) и сульфата никеля?
4. Почему происходит окрашивание раствора в катодном и анодном пространствах при электролизе растворов иодида калия и сульфата никеля (II)?

2.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАСТВОРИМЫМИ АНОДАМИ

Опыт 2. Электролиз с растворимыми анодами (электрографинирование меди)

1. Подготовка электродов-катодов

1.1. Обезжиривание

Катод из стали 3, меди или алюминия зачистить наждачной бумагой, затем протереть ватным тампоном, смоченным кашицей из смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , и тщательно промыть проточной водопроводной водой (обезжиривание считается хорошим, если вода равномерно растекается по всему образцу). Обезжиренные образцы просушить сначала фильтровальной бумагой, а затем на воздухе. (РУКАМИ НЕ ТРОГАТЬ!!!). Просушенные образцы взвесить на аналитических весах. Записать первоначальную массу.

1.2. Активирование

Обезжиренные образцы активируют (слегка травят) в 10 % растворе серной кислоты в течение 30 секунд, промывают проточной водой и, не касаясь поверхности образца руками, загружают в ванну для электролиза.

2. Электрографинирование меди

2.1. Рассчитать необходимую силу тока для электролиза при электрографинировании меди из электролита состава: сульфат меди – 200г/л, серная кислота – 50г/л. Сила тока (на амперметре) рассчитывается по формуле: $I = j_K S$, где I – необходимая для электролиза сила тока, j_K – катодная плотность тока, равная 0, 02 А/см², S – площадь катода, см². Анод – медный.

2.2. Подготовленный соответствующим образом катод погрузить в электролизер для рафинирования меди на требуемую согласно расчету глубину. Катод подключить к отрицательному полюсу источника тока, медные аноды – к положительному полюсу. По амперметру реостатом или латром установить заданную силу тока. Заметить время. Продолжительность электролиза при катодной плотности тока 0, 02 А/см² 20 мин.

После окончания электролиза выключить выпрямитель, вытащить образец из электролизера, промыть водопроводной водой, просушить и вновь взвесить на аналитических весах. Определить привес электроосажденной меди. По привесу осажденной меди рассчитать выход по току и сделать вывод о характере электродных процессов, протекающих на катоде. Результаты опыта отразить в таблице 3.

3. Электроэкстракция цинка

3.1. Рассчитать необходимую силу тока для электролиза при электроэкстракции цинка из электролита состава: сульфат цинка – 145г/л, серная кислота 100г/л. Сила тока (на амперметре) рассчитывается по формуле: $I = j_K S$, где I – необходимая сила тока, j_K – катодная плотность тока, равная 0, 04 А/см², S – площадь катода, см². Анод – свинцовый.

3.2. Подготовленный соответствующим образом катод погрузить в электролизер для экстракции цинка на требуемую согласно расчету глубину. Катод подключить к отрицательному полюсу источника тока, свинцовые аноды – к положительному полюсу. По амперметру реостатом или латром установить необходимую силу тока в цепи. Заметить время. Продолжительность электролиза при катодной плотности тока 0, 04 А/см² – 20 мин.

После окончания электролиза вытащить образец из электролизера, промыть, просушить и вновь взвесить на аналитических весах. Определить привес электроосажденного цинка. По привесу осажденного цинка рассчитать выход по току. Исходя из полученных данных, сделать выводы о характере протекающих катодных процессов. Результаты эксперимента занести в табл. 3.

Таблица 3

Состав электролита, г/л	Потенциалы частиц	Привес катода	Катодный процесс	Анодный процесс	Выход по току, %

3.3. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы протекают на катоде при рафинировании меди?
2. Какие процессы протекают на катоде при экстракции цинка?
3. Какие процессы протекают на аноде при рафинировании меди?
4. Какие процессы протекают на аноде при экстракции цинка?
5. Почему выход по току для цинка меньше, чем для меди?

2.3. НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕДИ, ЦИНКА И НИКЕЛЯ

4.1. Рассчитать необходимую силу тока в цепи. Сила тока (на амперметре) рассчитывается по формуле: $I = j_K S$, где I – необходимая для электролиза сила тока, j_K – катодная плотность тока, А/см², S – площадь покрываемого образца, см².

Катодная плотность тока для соответствующего электролита задается преподавателем.

4.2. Подготовленный по п.п. 1 (Подготовка электродов-катодов) стальной или медный образец погрузить на расчетную глубину в ванну для электролиза. Образец подключить к отрицательному полюсу источника тока, аноды – к положительному полюсу. По амперметру установить заданную силу тока в цепи. Заметить время. Продолжительность электролиза – 20 мин.

После окончания электролиза вытащить образец из ванны, промыть водопроводной водой, просушить и вновь взвесить на аналитических весах. Определить привес металла. По привесу металла рассчитать выход по току и толщину покрытия. По визуальным наблюдениям сделать выводы о качестве полученных покрытий в зависимости от состава электролита. Указать причины. Результаты занести в табл. 4.

Таблица 4

Состав электро-лита, г/л	Режим электролиза						Выход по току, %	Толщина покрытия, мкм
	Плотность тока, А/см ²	Площадь образца, см ²	Сила тока, А	Напряжение, В	Температура, °С	Время электролиза, мин.		
Кислый электролит меднения								
Пирофосфат-ный электролит меднения								
Кислый электролит цинкования								
Щелочной цинкатный электролит								
Электролит никелирования								
Электролит блестящего никелирования								

Контрольные вопросы

1. С какой целью исследуемые стальные образцы подвергаются обезжириванию?

2. С какой целью стальные образцы подвергаются травлению в растворе серной кислоты?
3. Что такое катодная и анодная плотность тока?
4. Всегда ли на катоде будет выделяться количество металла, рассчитанное по закону Фарадея?
5. Что такое выход металла по току?
6. Какое покрытие является анодным по отношению к железу?
7. Какое покрытие является катодным по отношению к железу?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные электродные потенциалы
некоторых окислительно-восстановительных систем при 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал, В
F_2	$2F^-$	$F_2 + 2e = 2F^-$	2, 87
$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2, 01
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1, 36
Br_2	$2Br^-$	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1, 07
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e = 2I^-$	0, 54
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0, 34
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e = H_2$	0, 00
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0, 25
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0, 76
Na^+	Na	$Na^+ + e = Na$	-2, 71
K^+	K	$K^+ + e = K$	-2, 92

Интервалы перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикаторы	Интервал перехода индикатора в значениях рН	Окраска индикатора	
		до интервала перехода	после интервала перехода
Метилоранж	3, 1–4, 4	Красная	Желтая
Лакмус	5, 0–8, 0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	9, 4– 10, 6	Бесцветная	Красная

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М. : Высшая школа, 1979. 255 с.
2. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. Л. : Химия, 1998. 263 с.(и более поздние издания.)
3. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка Общая химия. М. : Высшая школа, 1999. 532 с. (и более поздние издания.)
4. Коровин Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин Общая химия. М. : Высшая школа, 2001. 343 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. В. Равделя, А. М. Пономаревой. Л. : Химия, 1986. 232 с.
6. Кудрявцев Н. Т. Прикладная электрохимия / Н. Т. Кудрявцев Прикладная электрохимия. М. :Высшая школа, 1995. 456 с.
7. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев Электролитические покрытия металлами. М. : Высшая школа, 1979. 235 с.
8. Практикум по прикладной электрохимии / под ред. Н. Т. Кудрявцева. Л. : Химия, 1973. 296 с.
9. Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина Теоретическая электрохимия. Л. : Высшая школа, 1981. 467 с.
10. Угай А. Я. Общая и неорганическая химия / А. Я. Угай Общая и неорганическая химия. М. : Высшая школа, 2000. 527 с.
11. Химия: конспект лекций / О. А Антропова [и др.] Химия: конспект лекций. Екатеринбург : ООО «Издательство УМЦ–УПИ», 2000. 43 с.

Учебное электронное текстовое издание

Александр Владимирович Нечаев
Михаил Григорьевич Иванов
Людмила Александровна Байкова

ЭЛЕКТРОЛИЗ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Редактор
Компьютерная верстка**

*К.Б. Позднякова
К.Б. Позднякова*

**Рекомендовано РИС ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
Разрешен к публикации 30. 04. 04.
Электронный формат – PDF
Формат 60x90 1/8**

**Издательство ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: sh@uchdep.ustu.ru**

**Информационный портал
ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
<http://www.ustu.ru>**