

**Федеральное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МОРСКОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Гармашова И.В., Даниловская Л.П.

*Методические указания для самостоятельной подготовки студентов к лабораторному
занятию по теме*

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Санкт-Петербург

2012

В методических указаниях даны основные понятия, определения и законы электролиза. Предложены для самостоятельного выполнения эксперименты, раскрывающие суть процессов, протекающих в электролизерах, а также при защите металлов от коррозии. Показано практическое применение электролиза. Для контроля усвоения знаний приведены примеры решения задач и вопросы.

Методические указания предназначены для студентов 1 курса всех направлений бакалавриата Санкт-Петербургского государственного морского технического университета, изучающих курс химии.

ГАРМАШОВА

Ирина Викторовна

ДАНИЛОВСКАЯ

Лора Петровна

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА	4
ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА.....	6
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ТЕХНИКЕ.....	7
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	11
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	13
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	15
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	16

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

При электролизе электрическая энергия внешнего источника тока превращается в химическую энергию продуктов окислительно-восстановительного процесса.

Для проведения электролиза используют электролизеры. Простейший электролизер – это сосуд, в который опущены два графитовых электрода, присоединенные к источнику постоянного тока (Рис. 1.).

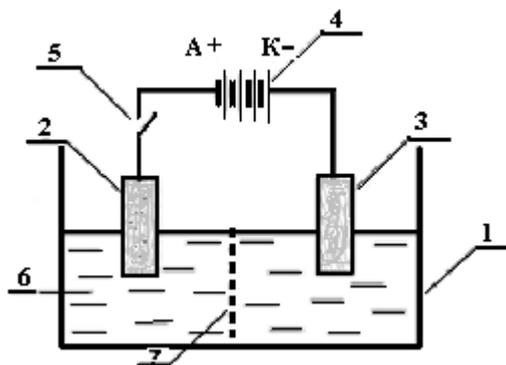
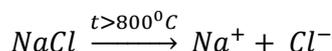


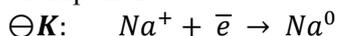
Рис. 1 Схема устройства электролизера. 1 – сосуд; 2 – анод; 3 – катод; 4 – источник тока; 5 – ключ; 6 – электролит (раствор или расплав); 7 – пористая диафрагма.

Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется *катодом*. На катоде протекает реакция **восстановления**. Другой электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока, называется *анодом*. На нем протекает реакция **окисления**.

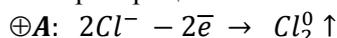
В электролитах движение ионов и молекул хаотично, однако при включении в цепь источника постоянного тока (ключ 5 замкнут) происходит направленное перемещение ионов к электродам. Например, в электролизере с расплавом соли $NaCl$:



к катоду \ominus притягиваются катионы Na^{+} , заряженные положительно. Здесь происходит процесс их восстановления, т.е. присоединения электронов:



К другому электроду, аноду \oplus , притягиваются анионы Cl^{-} , заряженные отрицательно. На аноде происходит передача электронов от электроотрицательных ионов, т.е. процесс окисления.



Суммарная реакция разложения расплава соли $NaCl$ в результате электролиза:



Продуктами электролиза являются металлический натрий и газообразный хлор.

В промышленности электролизом расплавов солей и оксидов получают щелочные и щелочноземельные металлы: Na , Ca , Mg , а также Al .

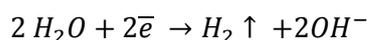
Для написания электродных реакций, протекающих при электролизе водных растворов электролитов, необходимо учитывать присутствие молекул воды, ионов H^{+} и OH^{-} , электродные потенциалы реакций восстановления и окисления, а также другие факторы.

Вопрос о том, какие реакции будут протекать на электродах в первую очередь, и каким будет состав продуктов электролиза, можно решить, используя изложенные ниже правила.

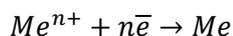
ПРАВИЛА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

I. Катодные процессы. На катоде могут происходить следующие конкурирующие процессы восстановления катионов металлов и/или воды:

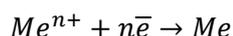
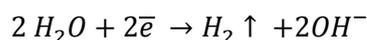
1. Если металл находится в ряду напряжений до алюминия включительно, то на катоде восстанавливается вода и выделяется H_2 , а катион металла не принимает участия в процессе восстановления:



2. Если металл находится в ряду напряжений после водорода, то восстанавливается катион металла:

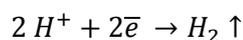


3. Если металл расположен в ряду напряжений между алюминием и водородом, то восстанавливаются одновременно и катион металла, и вода (в качестве побочного процесса):



4. При наличии в растворе катионов нескольких металлов в равных концентрациях в первую очередь восстанавливаются катионы того металла, у которого величина электродного потенциала больше.

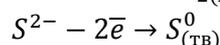
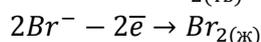
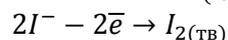
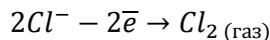
5. При электролизе водных растворов кислот ($pH < 7$) восстанавливается катион водорода:



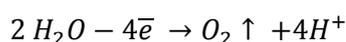
II. Анодные процессы. Анодные процессы определяются составом электрода-анода. Различают аноды двух типов: нерастворимые (инертные) и растворимые

А) Нерастворимые аноды изготовлены из инертных материалов: графит (С), платина (Pt), оксид свинца (IV) PbO_2 , титан (Ti), золото (Au). Нерастворимый анод в процессе электролиза химически не изменяется.

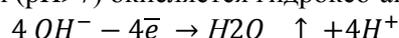
1. При электролизе водных растворов бескислородных кислот на аноде окисляются кислотные остатки: Cl^- , Br^- , I^- , S_2^{2-} :



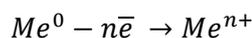
2. При электролизе водных растворов кислородосодержащих кислот на аноде происходит окисление воды, а не кислотных остатков, например, SO_4^{2-} ; NO_3^- ; PO_4^{3-} :



3. При электролизе щелочей ($pH > 7$) окисляется гидроксо-анион:



Б) Растворимые аноды могут быть изготовлены из любых металлов, не относящихся к нерастворимым анодам. На поверхности растворимого анода происходит окисление металла и анод растворяется:



ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Количественная сторона электролиза выражается законом Фарадея:

Количество выделившегося на электроде вещества прямо пропорционально силе тока и времени электролиза и определяется следующей формулой:

$$m = \mathcal{E} \frac{I \cdot t}{F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$

где m – масса вещества, образовавшегося на электроде при электролизе, г; \mathcal{E} – эквивалентная масса (г/экв.) вещества, которая равна отношению атомной массы элемента (M) к заряду катиона металла (n); I – сила тока, А; t – время электролиза (с или час); F – постоянная Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения эквивалентной массы вещества (96500 Кл или 26,8 А·ч).

Для процесса электролиза, протекающего с выделением газа, удобнее пользоваться следующей формулой:

$$V_T = V_3 \frac{I \cdot t}{F},$$

где V_2 – объем газа, выделившегося на электроде, л; V_3 – эквивалентный объем газа при н.у., который равен отношению объема 1 моля газа при н.у. (V) к сумме валентностей элементов молекулы газа (n).

Так как 1 моль газа при н.у. занимает объем, равный 22,4 л, следовательно, V_3 для H_2 и Cl_2 равен 11,2 л, а для O_2 – 5,6 л.

Совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении количества электричества, расходуемого при выделении веществ на электродах, называется **кулонометрией**.

В большинстве случаев электрохимическому изменению подвергается меньшая масса данного вещества по сравнению с массой, теоретически ожидаемой в результате расчетов по закону Фарадея. Это связано с тем, что превращению подвергается не одно вещество, а несколько. Поэтому для учета влияния побочных реакций вводится понятие «выход по току». **Выход по току** (η , %) – это часть протекшего количества электричества, приходящаяся на долю данной химической реакции:

$$\eta_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100$$

где q_i – количество электричества, расходуемое на данную реакцию; $\sum q_i$ – общее количество прошедшего электричества.

Коэффициент выхода по току показывает отношение количества фактически выделившегося вещества $m_{\text{факт}}$ к теоретически возможному $m_{\text{теор}}$:

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}}$$

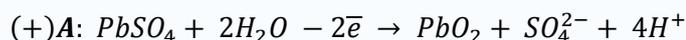
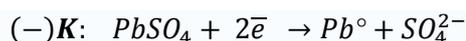
Если из нескольких возможных процессов желателен только один, то выход по току для него должен быть высоким.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ТЕХНИКЕ

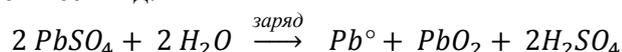
Протекание химических реакций на поверхности электродов за счет расхода электрической энергии, подводимой к электролизеру, широко используется в современной технике.

С помощью электролиза получают и очищают различные металлы, наносят покрытия, режут и полируют металл, а также придают изделиям нужную конфигурацию. Электролиз используется в аналитической химии с целью определения концентраций растворов, а также для производства целого ряда веществ: газов (H_2 , O_2 , Cl_2); брома, йода, щелочей, сложных органических соединений. Принцип действия различных контрольно-измерительных приборов (хемотронных устройств) основан на законах электролиза.

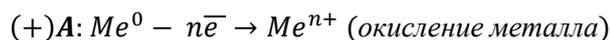
Заряд аккумулятора. Для заряда используют внешний источник тока, подключая его к электродам аккумулятора. В результате электролиза при заряде аккумулятора процессы на его электродах протекают в направлении обратном тому, которое соответствует процессу разряда аккумулятора:



Суммарное уравнение имеет вид:



Электрополирование - это операция доводки металлических поверхностей. Оставшиеся после механической обработки участки повышенной активности – выступы, шероховатости – подвергают растворению:



Подобрав соответствующий электролит и плотность тока, сглаживают микровыступы и доводят поверхность до зеркального блеска – так происходит электрохимическая полировка. Изделие подключают к положительной клемме (анод) источника тока, а металл, зеркально повторяющий форму изделия – к отрицательной (катод). Между ними находится слой электролита толщиной в несколько миллиметров. В этот слой попадают катионы растворяющегося металла. В результате избирательного растворения микронеровности сглаживаются, и поверхность детали приобретает характерный металлический блеск.

Гальванопластика - это процесс получения точных металлических копий путем электроосаждения металла на рельефной поверхности изделия, являющегося катодом.

Реакция, протекающая в катодном пространстве, имеет следующий вид:



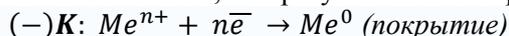
Изделие может быть выполнено из дерева, гипса и других легко обрабатываемых материалов, покрытых разделительным тонким слоем графитового порошка для легкого отделения металлической копии от рельефной формы.

Научные основы этого метода были разработаны в России академиком Б. Якоби (1838 г.). С помощью гальванопластики могут быть изготовлены матрицы для прессования пуговиц, тиснения кожи, бумаги, а также печатные радиосхемы, типографские клише, сифоны и др.

В машино- и приборостроении применяют гальванопластические формы для прессования из пластмасс зубчатых колес, колец, рефлекторов и др. Методом гальванопластики изготавливают трубы различного диаметра, коробки для аккумуляторов, сопла и другие детали. Широкие возможности гальванопластики позволяют изготавливать тонкостенные легкие полые изделия сложной формы и высокой точности.

Гальваностегия - это электролитическое осаждение слоя металла на поверхности какого-либо металлического предмета для защиты его от коррозии, повышения износоустойчивости, в декоративных целях и т.д.

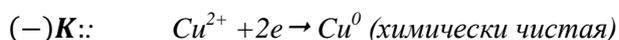
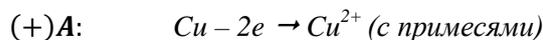
На катоде восстанавливаются катионы металла, и образуется слой покрытия:



Получаемые покрытия - это осадки, которые должны быть плотными, а по структуре мелкозернистыми. Чтобы достигнуть этого, необходимо выбрать соответствующие состав электролита, температурный режим, плотность тока и т.д. Покрытия могут быть выполнены из таких металлов, как никель, хром, цинк, кадмий, медь, серебро, золото.

Рафинирование или очистка металлов проводится с целью удаления из них примесей в процессе электролиза. Электролитическому рафинированию подвергают медь (*Cu*), никель (*Ni*), свинец (*Pb*), олово (*Sn*), серебро (*Ag*), золото (*Au*).

Рассмотрим рафинирование меди. Из меди, подлежащей очистке, отливают слиток и помещают его в качестве анода в электролизер. При пропускании тока через раствор электролита $CuSO_4$ медь растворяется на аноде и переносится на катод, образуя компактный осадок чистого металла:



Такие металлы, как цинк и железо, которые легче окисляются, чем медь, вместе с ней растворяются на аноде и переходят в раствор в виде ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} . Т.к. они восстанавливаются труднее, чем медь, то, регулируя напряжение, можно исключить их осаждение на катоде. Такие металлы, как серебро и золото, которые труднее окисляются, чем медь, не растворяются на аноде. По мере растворения меди они скапливаются под анодом на дне ванны в виде шлама. Этот шлам служит ценным источником получения золота и серебра.

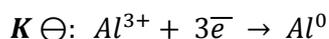
Получение активных металлов. В металлургической промышленности используется электролиз расплавов: оксидов, солей. Первое место по производству среди этих металлов занимает алюминий. Сырьем для его получения служит глинозем Al_2O_3 , растворяемый в криолите Na_3AlF_6 . Это позволяет поддерживать температуру расплава в электролизере около $900^\circ C$. Глинозем в расплаве диссоциирует:



На графитовых анодах протекает реакция:



На катоде – это корпус электролизера с графитовой кладкой - протекает реакция восстановления катиона, и выделяется чистый металлический алюминий:



Катодная электрохимическая защита металлических конструкций от коррозии применяется в условиях морской и речной воды, почвенной влаги и т.д. При проведении процесса используют растворимые и инертные (нерастворимые) аноды. Рассмотрим, например, защиту нефтехранилища на берегу водоема (рис. 2). Отрицательный полюс источника постоянного тока подается на защищаемый корпус нефтехранилища (катод), а положительный – на растворимый железный анод, который растворяется в воде под действием электрического тока.

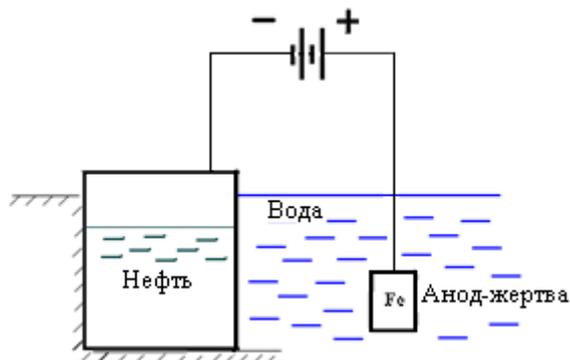
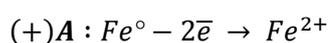
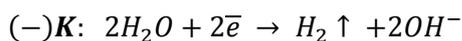
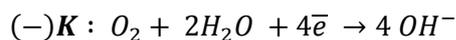


Рис.2. Катодная защита с растворимым анодом

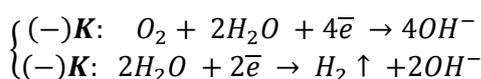
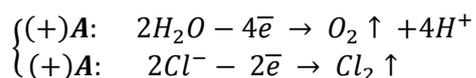
В качестве растворимого электрода-анода используют отслужившие свой век стальные или алюминиевые изделия - металлолом. При работе катодной защиты происходят следующие реакции:





Частично растворившийся жертвенный подвесной анод заменяют на новый. Такой вариант непригоден для использования на неподвижных объектах в открытом море (буровая платформа), на судах в движении. Подвесные аноды будут оборваны при первом же шторме. В этом случае применяют нерастворимые аноды из платино-ниобиевого сплава (Pt-Nb), стационарно установленные на защищаемой поверхности, с которыми не должно быть прямого электрического контакта.

При работе катодной защиты в морской воде (упрощенно 3% раствор $NaCl$) на аноде происходят реакции окисления воды и ионов хлора, а на катоде – восстановление кислорода и воды:



Хемотронные устройства. Электрохимические интеграторы - хемотронные устройства, работающие по законам электролиза. При этом сила тока определяется по изменившимся концентрациям электролита в анодном и катодном пространствах.

Например, счетчик времени – интегратор, рассчитанный на длительный срок эксплуатации (рис. 3).

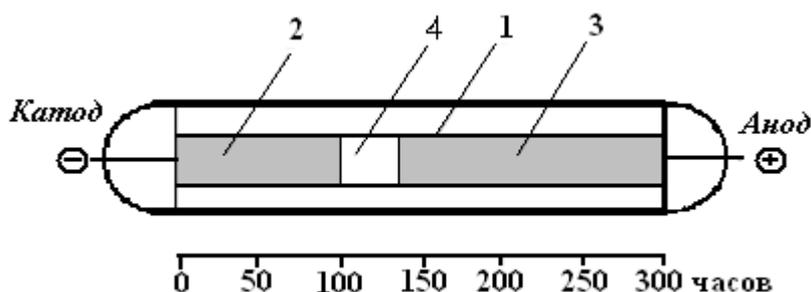


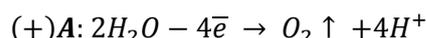
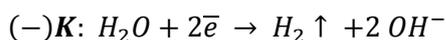
Рис. 3. Электрохимический интегратор – счетчик времени. 1 – стеклянная трубка–капилляр; 2, 3 – два столбика ртути; 4- капля электролита

Он состоит из столбика ртути, разорванной каплей электролита. Ртуть на аноде окисляется, и ионы Hg^{2+} переходят в раствор, а на катоде Hg^{2+} восстанавливаются. В результате капля электролита, перемещаясь от катода к аноду, указывает на суммарное время прохождения тока в цепи.

Электрохимический метод регенерации воздуха (для объектов, изолированных от внешней среды).

Метод базируется на процессах одновременного поглощения CO_2 и выделения O_2 .

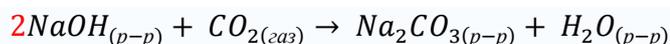
Реакции, протекающие в электролизере с раствором Na_2SO_4 : (рис.4)



Водород, выделившийся на катоде, собирают и сбрасывают.

На аноде выделяется кислород, который собирают в баллоны или подают в отсеки с отработанным воздухом.

Раствор $NaOH$ из прикатодного пространства используют для поглощения CO_2 из воздуха. Для этого он подается в специальную камеру, где в результате абсорбции CO_2 протекает реакция:



Раствор H_2SO_4 из прианодного пространства используется для обработки раствора соды:



Образовавшийся раствор Na_2SO_4 возвращается в электролизер (рис. 4).

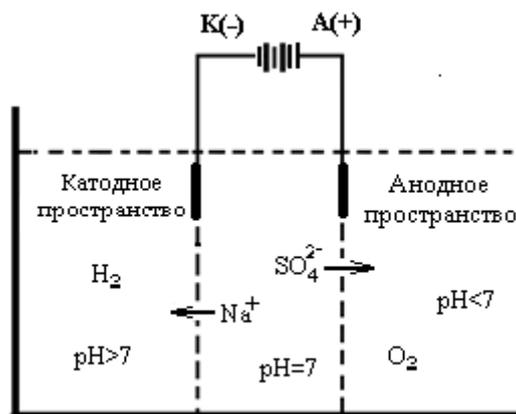


Рис. 4. Схема электролиза раствора Na_2SO_4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагается для выполнения серия экспериментов – опыты 1-5. По окончании каждого опыта письменно ответьте на поставленные вопросы и выполните указанные ниже задания.

Опыт 1. Электролиз раствора NaCl.

Заполните U-образную трубку (электролизер) 3% раствором NaCl. Этот раствор является простейшей моделью морской воды среднеокеанского состава. Опустите в раствор угольные электроды. Подключите их к сети переменного тока через выпрямитель. Добавьте в оба колена электролизера по 5-6 капель фенолфталеина (индикатора на щелочную среду).

- 1) Какие явления наблюдаются у поверхности электродов?
- 2) Объясните появление окраски индикатора у одного из электродов.
- 3) Составьте уравнения электродных реакций, а также суммарную реакцию.
- 4) Какие важнейшие для химии вещества получают в результате электролиза раствора NaCl?
- 5) Приведите формулы других солей, при электролизе растворов которых продукты электролиза будут такими же, как и для раствора NaCl?

Опыт 2. Электролиз раствора CuSO₄.

А) Электролизер заполните раствором CuSO₄. Опустите в него угольные электроды и подключите их к источнику тока. Через несколько минут отключите электроды от источника тока и извлеките их из раствора.

- 1) Объясните появление окраски на поверхности одного из электродов.
- 2) Какой газ выделяется на угольном электроде?
- 3) Что произойдет, если раствор CuSO₄ заменить на раствор Cu(NO₃)₂?
- 4) Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и нерастворимом аноде.

Б) Поменяйте местами электроды, отметив электрод со слоем меди, и погрузите их в раствор CuSO₄. Снова подключите их к источнику тока. Через 3-4 минуты извлеките электроды.

- 1) Какие изменения произошли с электродами?
- 2) Напишите уравнение электродной реакции, протекающей на растворимом медном аноде.
- 3) Как изменяются массы электродов при электролизе?

Опыт 3. Электролиз раствора KBr.

Электролизер заполните раствором KBr. Опустите в него угольные электроды. Подключите их к источнику тока.

- 1) Объясните причину появления окрашивания раствора у одного из электродов.
- 2) Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде, а также суммарную реакцию процесса электролиза.
- 3) Какие другие нерастворимые аноды используют при электролизе?

Опыт 4. Электролиз раствора Na₂SO₄.

Электролизер заполните раствором Na₂SO₄. Опустите в него угольные электроды и подключите их к источнику тока. Какие явления наблюдаются у электродов? Через 1-2 минуты добавьте индикаторы: в анодное пространство - метилоранж, а в катодное – фенолфталеин.

- 1) Объясните причины окрашивания растворов около электродов.
- 2) Составьте уравнения реакций, протекающих в электролизере.
- 3) Сопоставьте объемы выделяющихся газов.
- 4) Назовите формулы веществ, электролиз растворов которых сопровождается такими же реакциями, как и в опыте 4.
- 5) Можно ли использовать электролиз раствора Na₂SO₄ для регенерации воздуха в замкнутых резервуарах?

Опыт 5. Электрохимическое никелирование.

Стальную деталь с поверхностью, тщательно очищенной от жировых, оксидных слоев и пыли помещаем в электролизер в качестве катода. Используем анод (или аноды) из никеля. Электролитом является раствор Ni(NO₃)₂, содержащий специальные добавки, обеспечивающие заданные свойства металлического покрытия.

- 1) Напишите уравнения электродных реакций, учитывая положение Ni в ряду напряжений металлов.
- 2) Допустимо ли выделение водорода на поверхности катода?
- 3) Рассчитайте массу Ni , выделившегося на катоде, при длительности электролиза 3,35 часа и силе тока в цепи, равной 8А. Как изменится при этом масса катода? анода?
- 4) Предположим, что анод из никеля Ni заменили на анод из графита. Рассчитайте объем газа, выделяющегося на нем. Параметры электролиза примените такими же, как и в вопросе 3.
- 5) Возможно ли использование нерастворимых инертных анодов при нанесении металлических покрытий методом гальваностегии?

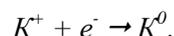
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Напишите уравнение реакции электролиза расплава KBr .

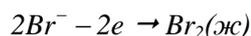
Решение. В расплаве бромид калия диссоциирует на ионы:



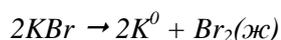
Образующиеся положительно заряженные ионы калия (K^+) под действием электрического тока перемещаются к отрицательному электроду – катоду и принимают от него электроны (восстанавливаются):



Отрицательно заряженные бромид-ионы (Br^-) под действием электрического тока перемещаются к положительному электроду - аноду - и отдают электроны (окисляются):

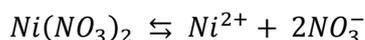


Суммарное уравнение реакции в молекулярном виде:



Пример 2. Какие реакции будут протекать на электродах при электролизе водного раствора нитрата никеля (II) с инертными электродами?

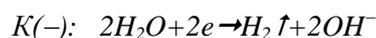
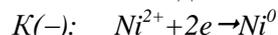
Решение. Нитрат никеля (II) является сильным электролитом и диссоциирует в растворе:



Следовательно, в растворе имеются следующие ионы Ni^{2+} , NO_3^- и вода.

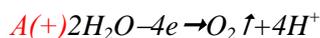
Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение. Ионы Ni^{2+} движутся к катоду (-), а NO_3^- - к аноду (+).

Так как стандартный электродный потенциал никелевого электрода равен -0,25 В (см. приложение «Ряд напряжений металлов»), т.е. расположен в ряду напряжений между потенциалами алюминия и водородного электрода, то на катоде будут протекать параллельно два процесса: восстановление катионов никеля Ni^{2+} и воды.

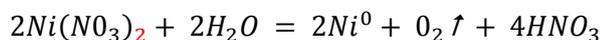


При протекании на одном из электродов нескольких параллельных процессов в суммарное уравнение пишут только тот, который протекает преимущественно. В данном случае не учитывается процесс восстановления воды.

У анода накапливаются анионы NO_3^- и вода. Т.к. кислотный остаток содержит кислород, то окислению подвергается вода:

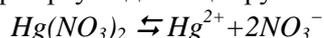


Суммарное уравнение реакции:

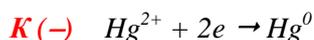


Пример 3. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе раствора нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$ с платиновым анодом. Какое количество веществ выделится на электродах при длительности электролиза 6,7 ч и силе тока 2А?

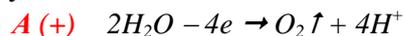
Решение. В водном растворе нитрат ртути диссоциирует на ионы:



При подаче постоянного тока на электроды ионы приобретают направленное движение. В катодном пространстве присутствуют ионы Hg^{2+} и H_2O . Ртуть стоит в ряду напряжений (см. приложение) после водорода, следовательно, на катоде протекает процесс восстановления ионов Hg^{2+} :



В анодном пространстве присутствуют ионы NO_3^- и H_2O . На аноде кислородсодержащие анионы не окисляются, поэтому будет окисляться вода.



Таким образом, на катоде выделится ртуть, а на аноде – кислород, количество которых определяем по закону Фарадея:

$$m_{Hg} = \Delta_{Hg} \frac{I \cdot t}{F}$$

$$\Delta_{Hg} = \frac{M_{Hg}}{n} = \frac{200,5}{2} = 100,25 \text{ г}$$

По условию задачи дано: $I=2\text{А}$; $t = 6,7 \text{ ч} = 24120 \text{ с}$; $F=96500 \text{ Кл}$ или $F=26,8 \text{ А}\cdot\text{час}$
Следовательно:

$$a) m_{Hg} = 100,25 \cdot \frac{2 \cdot 24120}{96500} = 50,12 \text{ г}$$

$$б) m_{Hg} = 100,25 \cdot \frac{2 \cdot 6,7}{26,8} = 50,12 \text{ г}$$

Учитывая, что кислород - это газ, то его количество удобнее измерять в литрах, а объемный эквивалент $V_{\text{э}(O_2)}$ равен 5,6 л.

Следовательно:

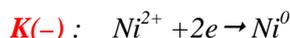
$$V_{(O_2)} = V_{\text{э}(O_2)} \frac{I \cdot t}{F} = 5,6 \cdot \frac{2 \cdot 24120}{96500} = 2,8 \text{ л}$$

Пример 4. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при рафинировании никеля (Ni).

Решение. В растворе $NiSO_4$ происходит диссоциация:



При рафинировании в качестве растворимого анода используют бруски никеля, содержащие примеси различных металлов. В электролизере на электродах происходят реакции:

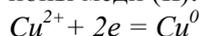


Анионы SO_4^{2-} притягиваются к аноду, но протекает энергетически более выгодный процесс – растворение анода. На катоде выделяется чистый (рафинированный) никель, не содержащий примесей.

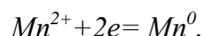
Пример 5. Имеется раствор смеси солей: сульфата натрия (Na_2SO_4), сульфата марганца (II) ($MnSO_4$), и сульфата меди (II) ($CuSO_4$). Какие вещества и в какой последовательности выделяются на катоде при электролизе этого раствора?

Решение. По таблице стандартных электродных потенциалов (см. приложение) определяем $\varphi^0(Na) = -2,71 \text{ В}$, $\varphi^0(Mn) = -1,18 \text{ В}$, $\varphi^0(Cu) = 0,34 \text{ В}$.

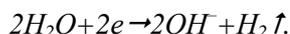
Легче всего на катоде восстанавливаются катионы металлов с наиболее положительным значением электродного потенциала, т. е. ионы меди (II):



Вслед за медью будут восстанавливаться катионы марганца (II), образуя металлический марганец:



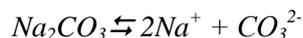
Одновременно, в качестве побочного процесса, будут восстанавливаться молекулы воды, и вместе с металлом на катоде будет выделяться водород:



Катионы натрия невозможно восстановить в водном растворе. Поэтому после окончания восстановления ионов Mn^{2+} электролизу будет подвергаться только вода и выделяться только водород.

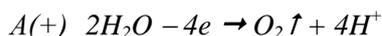
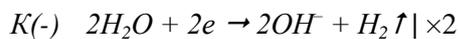
Пример 6. Составьте уравнения реакций, протекающих при электролизе раствора Na_2CO_3 .

Решение. В растворе Na_2CO_3 происходит диссоциация:



В катодном пространстве будут скапливаться ионы Na^+ и вода, а у анодного пространства – ионы CO_3^{2-} и вода.

Так как ионы натрия в ряду напряжений стоят выше алюминия, следовательно, на катоде будет восстанавливаться вода, а на аноде будет окисляться вода, в силу того, что кислородосодержащие анионы CO_3^{2-} не окисляются:



Электролиз рассмотренного раствора сводится к электролизу воды. При этом объем выделившегося водорода вдвое больше объема кислорода, что соответствует соотношению их эквивалентных объемов:

$$V_{\text{э}(H_2)} : V_{\text{э}(O_2)} = 11,2 : 5,6 = 2 : 1.$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Написать уравнения реакций, протекающих при электролизе с нерастворимыми анодами: а) расплава KI ; б) раствора KI ; в) раствора $ZnCl_2$; г) раствора $MgSO_4$.

2. Написать уравнения реакций, протекающих при электролизе раствора $CdCl_2$ с нерастворимым Pt анодом. Рассчитать количество веществ, выделившихся на электродах через 1 час при силе тока 6,7 А. Как изменится масса анода, если платину (Pt) заменить на кадмий (Cd).

3. Проводится электролиз растворов $Al_2(SO_4)_3$, $Zn(NO_3)_2$, HI , $CuCl_2$, K_2CO_3 , $CaBr_2$, Na_3PO_4 , HNO_3 , $LiOH$, расплавов $Ba(OH)_2$, $CrCl_3$, Na_2S .

Назовите электролиты, при электролизе которых

а) выделяются металлы (какие?);

б) выделяются газы (какие?);

в) на аноде образуются твердые или жидкие вещества;

г) разложению подвергается только вода.

4. Стальную деталь хромируют в водном растворе сульфата хрома. Используют аноды из хрома. Составьте уравнения электродных процессов. Определите, как изменится масса хромируемой детали при силе тока 2,68 А в течение 6 мин.

5. При электролизе каких растворов будет выделяться водород? На каком электроде? Почему? Написать уравнения реакций, протекающих на аноде для растворов: $NaOH$, KI , $CuCl_2$, $CaCl_2$, H_2SO_4 , $AgNO_3$, $AlCl_3$. Указать последовательность выделения металлов на катоде.

6. При прохождении тока силой 2,68 А через расплав электролита за 600 мин. на катоде выделяется 20 г металла. Найти эквивалентную массу металла. Назовите этот 2-х валентный металл.

7. Ток силой 6,7 А пропускали через водный раствор серной кислоты в течение 4 час. Вычислить объемы выделившихся газов и массу разложившейся воды (условия нормальные).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица

Стандартные электродные потенциалы. (Электрохимический ряд напряжений металлов)

<i>Металл</i>	<i>Электродный процесс</i>	<i>E, В</i>
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045
Rb ⁺ / Rb	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	-2,925
K ⁺ / K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,924
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	-2,923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,905
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,864
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,771
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,370
Be ²⁺ / Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ → Be	-1,847
Al³⁺ / Al	Al³⁺ + 3e⁻ → Al	-1,660
Ti ²⁺ / Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ → Ti	-1,630
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,192
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ → Cr	-0,913
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,763
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,740
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,441
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,404
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,234
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,141
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,126
H⁺ / H₂	2H⁺ + 2e⁻ → H₂	± 0,000
Sn ⁴⁺ / Sn	Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ → Sn	+0,240
Bi ³⁺ / Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ → Bi	+0,317
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,338
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	+0,796
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,799
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ → Pd	+0,915
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+0,963
Pt ³⁺ / Pt	Pt ³⁺ + 3e ⁻ → Pt	+1,190
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ (ж) + 3e ⁻ → Au(ж)	+1,500

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.

1. В процессе работы необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.
2. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.
3. Запрещается в лаборатории пить воду, принимать пищу, курить.
4. Все химические реактивы следует хранить только в соответствующей посуде с этикетками.
5. Студентам запрещается приступать к работе, не согласовав плана работы с преподавателем.

Первая помощь в лабораториях при ожогах и отравлениях.

1. При ожогах кислотами сначала хорошо промойте обожженное место проточной водой, а затем раствором Na_2CO_3 .
2. При ожогах едкими щелочами хорошо промойте обожженное место водой, а затем разбавленной уксусной кислотой.
3. В случае вдыхания хлора или паров брома следует вдыхать пары спирта, а затем выйти на свежий воздух.
4. В случае попадания в глаза различных химических реагентов нужно немедленно промыть глаза большим количеством воды в течение 3 – 5 минут. Затем промыть глаза в случае попадания щелочных реагентов раствором уксусной кислоты или лимонным соком. В случае попадания кислых реагентов – раствором соды Na_2CO_3 . После этих мер первой помощи необходимо немедленно обратиться к врачу.

Литература

1. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. и др. Курс общей химии. М., Высшая школа. 1990.
2. Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия: учебник для вузов. СПб, Химиздат, 2001, 512 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Высшая школа, М., 2003.
4. Трусов В.И., Соколова Л.Б. Введение в химию для судостроителей. Часть 2. Учебное пособие. С.-Петербург, 1997.