

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 15.05.2022 01:30:02
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
2016 г.



**ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ:
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ЭЛЕКТРОЛИЗ**
Методические указания к самостоятельной работе и лабораторным
работам по дисциплине «Химия» для студентов направления
подготовки 28.03.01

Курск - 2016

УДК 540

Составители: Ф. Ф. Ниязи, Е. А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *О.В. Бурькина*

Основы электрохимических процессов: Гальванический элемент. Электролиз: методические указания к самостоятельной работе и лабораторным работам по дисциплине «Химия» для студентов направления подготовки 28.03.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Ф. Ф. Ниязи, Е. А. Фатьянова. Курск, 2016. - 26с.: ил. 2, табл. 1, прилож. 1. - Библиогр.: с. 25.

Содержится краткий теоретический материал по темам: «Гальванический элемент», «Электролиз» с примерами решения задач, методики лабораторных работ по данным темам, а также контрольные вопросы и индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов.

Предназначены для студентов направления подготовки 28.03.01.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.
Усл.печ.л. 1,4 . Уч.-изд. л. 1,3 . Тираж 50 экз. Заказ . Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Цель работы: Уяснить понятия об потенциале металлических электродов, ряде напряжения металлов, выводы из него, принцип составления и работы гальванических элементов, расчёта их электродвижущей силы.

Уяснить сущность процессов, происходящих при электролизе. Разобрать примеры электролиза растворов электролитов, изучить законы электролиза и применять их для количественных расчётов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Равновесие на границе металл-электролит, образование двойного электрического слоя. Понятие об электродном потенциале металла.
2. Стандартные потенциалы металлических электродов. Водородный электрод.
3. Ряд напряжения металлов. Понятие о восстановительной активности металлов в растворах.
4. Принцип работы гальванического элемента. Катодные и анодные процессы.
5. Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металла и температуры. Уравнение Нернста.
6. Зависимость величины потенциала водородного электрода от рН раствора.
7. Понятие концентрационных гальванических элементов.
8. Электродвижущая сила гальванического элемента. Способы её определения.
9. Сущность электролиза. Электролиз расплавов электролитов.
10. Закономерности протекания электролиза растворов электролитов.
11. Особенность процессов, протекающих при электролизе растворов на растворимом аноде.
12. Составление схем электролиза (катодные и анодные процессы при нерастворимых и растворимых анодах).
13. Законы Фарадея, их использование для количественных расчётов.

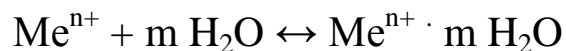
Электрохимия – это наука, исследующая процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, электрической в химическую энергию. Преобразование химической энергии в электрическую происходит в *гальванических элементах*. Электрическая энергия переходит в химическую в процессе *электролиза*.

ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

В системе, состоящей из металлического стержня, опущенного в воду, небольшое количество частиц металла в виде ионов переходит в воду. Такой переход возможен благодаря особенности металлической связи и структуры кристаллической решётки металлов. В узлах кристаллической решётки металла находятся атомы и ионы металла.

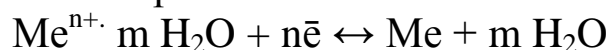


Диполи воды взаимодействуют с ионами металла, образуя вокруг них гидратную оболочку. Это приводит к ослаблению связей с другими частицами внутри кристаллической решетки металла и способствует перемещению гидратированных катионов металла в жидкую фазу.



При этом тонкий приповерхностный слой раствора заряжается положительно, а поверхность металла за счёт некомпенсированных электронов заряжается отрицательно. На границе раздела двух фаз возникает двойной электрический слой. Его электрическое поле препятствует перемещению катионов металла от поверхности пластинки по всему объёму воды.

Переход гидратированных ионов металла в воду или раствор является обратимым. Параллельно с гидратацией и переходом ионов в жидкую фазу идут процессы дегидратации, восстановления металла из раствора на поверхности металлической пластинки.



На границе металла и раствора устанавливается равновесие данных процессов.

Для всех металлов, погружённых в воду, металлический электрод заряжается отрицательно, а приповерхностный слой – поло-

жительно. В случае когда металлическая пластинка опущена в раствор, содержащий ионы металла пластинки, равновесие, установившееся на поверхности пластины, смещается сторону реакции перехода ионов металла на поверхность пластины. При этом металл заряжается менее отрицательно.

Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, называется **равновесным электродным потенциалом**.

Определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принимают равным нулю. (рис. 1)

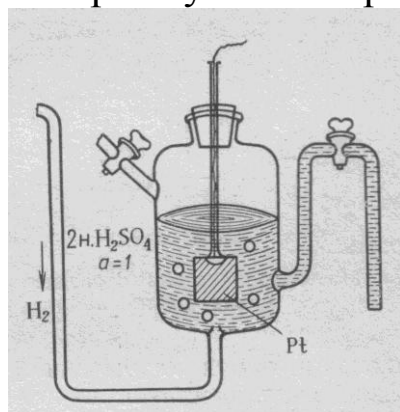


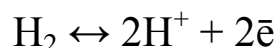
Рис.1. Строение стандартного водородного электрода

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем губчатой платины, погружённой в раствор 2 н. серной кислоты. Через раствор кислоты пропускают газообразный водород под давлением 1 Атм.

Водород, контактируя с платиной, распадается на атомы, которые затем адсорбируются на её поверхности.



На границе платиновой пластины и раствора устанавливается равновесие.



В зависимости от исследуемого электрода, соединённого со стандартным водородным электродом, равновесие будет сдвигаться в сторону прямого или обратного процесса.

Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях (давление - 1 Атм., температура - 25⁰С, активная концентрация

ионов металла в растворе 1 моль/л), называется *стандартным* (φ^0).

Активностью называют концентрацию электролитов, соответственно которой они взаимодействуют в реакциях. В растворе электролита каждый ион окружён ионами противоположного заряда, что уменьшает его подвижность. Вследствие этого электролиты в реакциях ведут себя так, будто их концентрация меньше действительной. В разбавленных растворах взаимодействие между ионами уменьшается, и значение активности практически совпадает с величиной молярной концентрации ионов металла.

Если расположить символы, обозначающие металлические электроды и водородный электрод, в порядке возрастания их стандартных потенциалов, получится ряд, называемый *электрохимическим рядом напряжения металлов*. На основании ряда напряжения металлов можно сделать выводы.

1. Металлы с более отрицательным электродным потенциалом, способны вытеснять металлы с более положительным потенциалом из водных растворов их солей. Например, $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$.

2. Металлы, имеющие отрицательный потенциал, вытесняют водород из кислот, а металлы с положительным потенциалом этим свойством не обладают. Например, $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$; $Cu + HCl =$

Прибор для измерения электродного потенциала является примером гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединённых между собой металлическим проводником и электролитическим ключом (или пористой перегородкой). Электролитический ключ представляет собой U – образную трубку, содержащую раствор электролита. В гальваническом элементе происходит преобразование энергии химических процессов в энергию электрическую.

Рассмотрим строение и процессы, протекающие в гальваническом элементе на примере цинково-медного гальванического элемента (Даниэля-Якоби). (рис. 2) Этот гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов.

Электрод представляет собой металлическую пластинку, опущенную в раствор соли данного металла, например, цинковый электрод состоит из цинковой пластинки, опущенной в раствор

сульфата цинка, а медный электрод – из медной пластинки, опущенной в раствор сульфата меди.

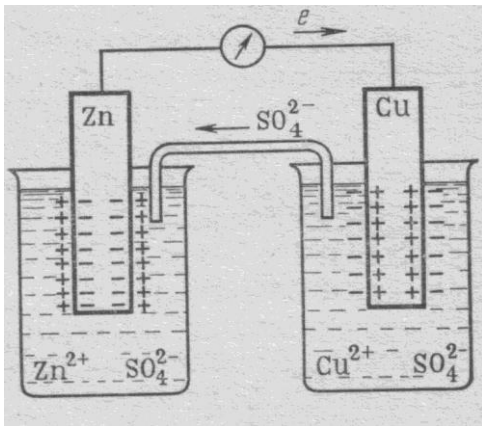
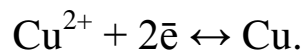


Рис. 2. Цинково-медный гальванический элемент

Значение стандартного потенциал цинкового электрода меньше значения стандартного потенциала медного электрода ($\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$). Поэтому в гальваническом элементе цинковая пластина будет заряжаться отрицательно, а медная - положительно. Электроны будут перемещаться от цинкового электрода к медному. На цинковом электроде будут преобладать процессы окисления цинка:



на медном - процессы восстановления ионов меди из раствора на поверхности медной пластинки:



Электрод, в котором протекают процессы окисления, называется **анодом**, а электрод, на котором протекают процессы восстановления – **катодом**.

Потенциала анода всегда меньше потенциала катода. В гальваническом элементе анод заряжен отрицательно, катод – положительно.

Суммарный процесс протекающий на электродах выражается уравнением: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Схема цинково-медного гальванического элемента:



В гальваническом элементе помимо процессов окисления анода и восстановления катионов на катоде, а также перемещения электронов от анода к катоду (возникновение электрического то-

ка), происходит направленное перемещение ионов по электролитическому ключу или через полупроницаемую мембрану от катода к аноду.

Работа гальванического элемента продолжается до полного окисления анода или полного восстановления ионов металла из раствора катода.

Характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС, E). **Электродвижущая сила гальванического** элемента – максимальное напряжение гальванического элемента, измеренное компенсационным методом, т.е. при отсутствии тока в цепи.

Следовательно, стандартный электродный потенциал есть ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных исследуемого и водородного электродов.

ЭДС равна разности потенциалов катода и анода.

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{катода}) - \varphi^{\circ}(\text{анода})$$

Для цинково-медного стандартного гальванического элемента ЭДС равна: $E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, $E^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1$ В.

На значение электродного потенциала влияют температура и концентрация ионов металла в растворе электрода. Эта зависимость выражается уравнением Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{К}$;

T – температура, К;

F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Для разбавленных растворов при температуре 298 К с учётом постоянных величин, а также осуществляя переход к десятичному логарифму, уравнение Нернста приобретает вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Из уравнения Нернста следует, что можно изготовить гальванический элемент, состоящий из двух одинаковых электродов, отличающихся только концентрацией ионов металла или водорода в растворе. Такие элементы получили название **концентрационных**. Например, гальванический элемент состоит из двух никелевых электродов, концентрация ионов никеля в одном электроде 1 моль/л, в другом – 0,5 моль/л. При этом на аноде будет происходить окисление никелевой пластинки и переход ионов никеля в раствор, а на катоде - восстановление ионов никеля из раствора.

Уравнение Нернста для определения потенциала водородного электрода ($p_{H_2} = 1$ Атм.) приобретает вид: $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg a_{H_2}$, учитывая, что $pH = -\lg a(H_2)$, то формула приобретает вид $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$

Уравнение Нернста можно использовать для определения ЭДС гальванического элемента.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

где $a(Ox)$ – активность ионов металла катода, моль/л,

$a(Red)$ - активность ионов металла анода, моль/л,

ЭДС цинково-медного гальванического элемента можно определить по уравнению:

$$E = 1,1 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})}$$

Пример 1.

Из каких электродов состоит гальванический элемент, суммарное уравнение процессов, протекающих на электродах, имеет вид $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$. Составьте уравнения электродных реакций, а также схему элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента.

Ответ

Согласно суммарному уравнению $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$ гальванический элемент состоит из железного и никелевого электро-

дов. Железо окисляется, а никель восстанавливается. Железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом. Проверим это, сопоставив стандартные потенциалы железного и никелевого электродов.

$$\varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ В}, \quad \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,25 \text{ В}$$

Потенциал анода должен быть меньше потенциала катода, $\varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$. Это подтверждает, что в данном гальваническом элементе железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом.

На электродах протекают процессы:

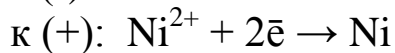
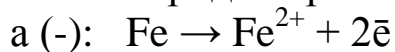


Схема гальванического элемента: (-) Fe | Fe²⁺ || Ni²⁺ | Ni (+)

Рассчитаем ЭДС железно-никелевого стандартного гальванического элемента.

$$E = \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E = -0,25 - (-0,44) = 0,19 \text{ В}$$

Пример 2

Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента, если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

Ответ

Рассчитаем потенциалы хромовых электродов, содержащих растворы с концентрацией ионов хрома 0,1 моль/л 0,01 моль/л.

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = - 0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cr}^{2+}]$$

$$\varphi_{1 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = - 0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,1] \approx - 0,94 \text{ В}$$

$$\varphi_{2 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = - 0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,01] \approx - 0,97 \text{ В}$$

$\varphi_1 > \varphi_2$, следовательно, электрод с $[\text{Cr}^{2+}] = 0,1$ моль/л будет катодом, а электрод с $[\text{Cr}^{2+}] = 0,01$ моль/л – анодом.

Рассчитаем ЭДС хромового гальванического элемента.

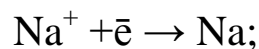
$$E = \varphi_1 - \varphi_2, E = -0,94 - (-0,97) = 0,03 \text{ В}$$

ЭЛЕКТРОЛИЗ

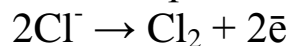
Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита. Эти процессы складываются из направленного движения ионов в растворе или расплаве электролита и реакций восстановления и окисления, происходящих на электродах.

При электролизе, как и в гальваническом элементе на аноде происходит окисление, а на катоде - восстановление. Однако при этом катод подключён к отрицательному полюсу внешнего источника тока, анод – к положительному полюсу.

При электролизе расплава электролита на электродах подвергаются восстановлению и окислению только ионы, на которые диссоциирует этот электролит. Например, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде протекает восстановление катионов натрия (Na^+):



на аноде окисление анионов хлора:



Суммарная реакция: $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

Электролиз водных растворов осложняется возможностью протекания на электродах нескольких процессов. В водных растворах, кроме ионов электролита, находятся также вода, ионы H^+ и OH^- . Все эти вещества могут подвергаться электрохимическим превращениям.

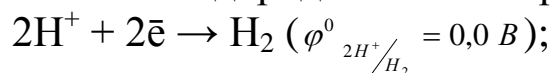
Последовательность катодных реакций

При электролизе растворов солей на катоде возможны следующие реакции:

1. восстановление ионов металла



2. восстановление ионов водорода в кислой среде



3. восстановление молекул воды



Из возможных катодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наибольшим значением электродного потенциала.

Из этого следует, что при электролизе растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжения после водорода, например, медь, серебро, золото и другие, на электроде восстанавливаются только ионы металла и выделяется металл. В нейтральных и щелочных растворах с $\text{pH} \geq 7$ возможно выделение и тех металлов, электродные потенциалы которых выше $-0,41 \text{ В}$. (Объяснение следует дальше)

Из растворов, содержащих смесь таких катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов.

Если в растворе находятся ионы металлов, стоящие в ряду напряжения до алюминия включительно ($\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$), например, натрий, литий, кальций и другие, то на катоде восстанавливается только вода.

Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от водородного (находится в ряду напряжения металлов после алюминия), восстанавливаются на катоде одновременно с водой. При этом выделяется и металл, и водород. В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до выделения только одного металла или водорода.

Восстановление ионов металлов средней активности из растворов солей, становится возможным по двум причинам. Одна из них заключается в том, что растворы, подвергающиеся электролизу, имеют pH отличное от нуля, поэтому потенциал водородного электродного электрода становится величиной отрицательной, так, при $\text{pH} = 7$, $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$.

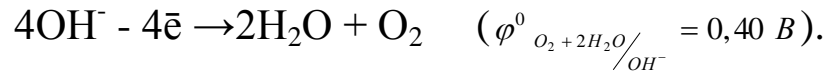
Реальные электрохимические реакции осложняются процессами диффузии ионов к поверхности электродов, адсорбции их, разрядки, десорбции и другими. Для их преодоления нужно приложить некоторое добавочное напряжение, которое получило название перенапряжения. Значительная величина перенапряжения процесса восстановления водорода, объясняет возможность восстановления на катоде достаточно активных металлов.

Последовательность анодных реакций

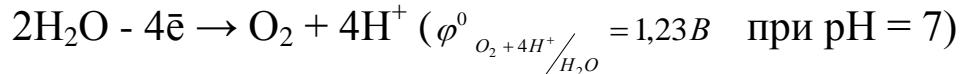
При электролизе растворов солей на аноде могут протекать реакции окисления:



2. гидроксид - анионов



3. молекул воды



4. металла анода (растворимый анод)



Из возможных анодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наименьшим значением электродного потенциала.

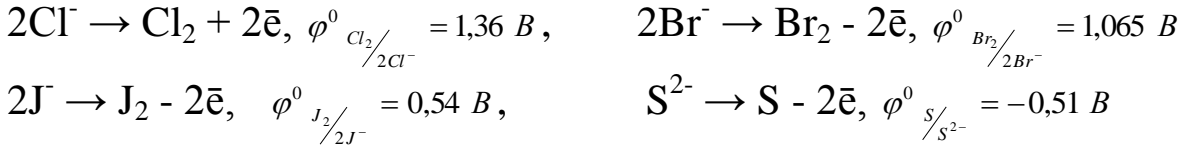
Характер анодных процессов зависит от природы используемого анода. Различают инертные и растворимые аноды. Первые изготовлены из малоактивных металлов, например, из платины, а также используют графитовые, угольные электроды. Материалом растворимых анодов является металл с потенциалом меньшим, чем потенциалы конкурирующих процессов, например, медь, цинк и другие. При этом окислению подвергается материал анода. Так, при электролизе раствора сульфата меди (II) с медным анодом происходит растворение анода: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$. Это объясняется тем, что потенциал меди ($\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В}$) меньше потенциалов окисления воды и сульфат - иона. В процессе электролиза с использованием растворимого анода металла анода в виде ионов переходит в раствор, затем они могут восстанавливаться на катоде. На этом основаны методы очистки металлов от примесей (электрохимическое рафинирование металлов), методы нанесения покрытий и прочее.

На инертных анодах (графитовый, угольный, платиновый) могут окисляться молекулы воды, гидроксид – ионы или ионы кислотных остатков.

На аноде в растворах кислородосодержащих кислот или их солей разряжается вода. Это связано с тем, что электродные потенциалы анионов кислородосодержащих кислот имеют большие зна-

чения, чем потенциал окисления воды. Например, $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2,01 В). Аналогично ведут себя фторид-ионы ($\varphi^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} = 2,87 \text{ В}$).

Ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} разряжаются из не очень сильно разбавленных растворов.



В связи с перенапряжением реакции выделения кислорода на аноде идёт окисление ионов хлора, хотя $\varphi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} > \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$.

При электролизе растворов щелочей на аноде происходит окисление гидроксид-ионов, т.к. $\varphi^0_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} < \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$.

Пример 3

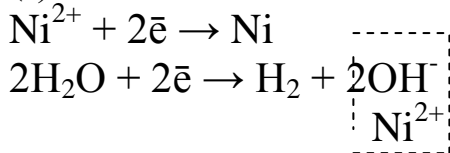
Составьте схемы электролиза растворов NiCl_2 и NaOH (на угольных анодах).

Ответ

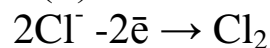
На катоде могут разряжаться вода и катионы никеля. Т. к. величина потенциала никеля ($\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$) близка к значению потенциалу восстановления воды, на катоде будут восстанавливаться и металл, и вода. Конкурирующими анодными реакциями являются окисление воды и окисление хлорид – иона, на аноде окисляется ион хлора (объяснение смотрите выше).

Схема электролиза NiCl_2

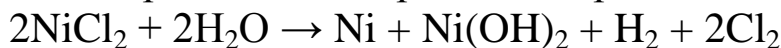
(-) Катод:



(+) Анод:



Общая реакция электролиза хлорида никеля (II) –

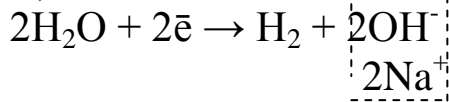


Рассмотрим механизм электролиза раствора гидроксида натрия. Так как $\varphi^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} < \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$, значит, восстанавливается вода.

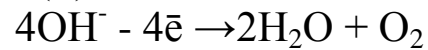
Так как $\varphi^0_{O_2+2H_2O/OH^-} < \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$, на аноде окисляется гидроксид – ион.

Схема электролиза NaOH

(-) Катод:



(+) Анод:



Общая реакция электролиза сульфида натрия –
 $4NaOH + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + O_2$

Пример 4

В чём состоит различие процессов электролитического разложения раствора сульфата меди на угольном и медном анодах?

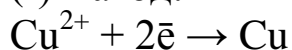
Ответ

На катоде могут разряжаться вода и катионы меди. Так как $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} > \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$, восстанавливаться будет медь.

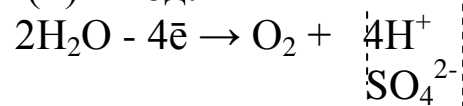
Конкурирующими анодными реакциями (угольный анод) являются окисление воды и окисление сульфат – иона. Так как $\varphi^0_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}} > \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$, следовательно, на аноде окисляется вода.

Схема электролиза CuSO₄ на угольном аноде

(-) Катод:



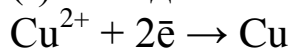
(+) Анод:



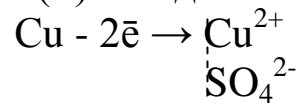
При использовании медного анода окислению подвергается материал анода - медь, в результате чего анод будет растворяться.

Схема электролиза CuSO₄ на медном аноде

(-) Катод:



(+) Анод:



Следовательно, электролиз растворов сульфата меди (II) на угольном и растворимом аноде отличаются анодными процессами. При электролизе на инертном аноде окисляется вода, образуя ки-

слород и кислоту, в случае растворимого анода данные процессы происходить не будут.

Процессы, протекающие при электролизе, подчиняются **законам Фарадея**.

I. Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.

$$m = k \cdot q$$

где m - масса (г) образовавшегося, или подвергнувшегося превращению вещества;

q – количество электричества, прошедшего через электролит (Кл),

$$q = J \cdot t,$$

J – сила тока, А; t – время, с.

k – электрохимический эквивалент.

Электрохимический эквивалент численно равен массе вещества, выделяемого 1 Кл электричества.

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль-экв;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Постоянная Фарадея – это количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного моль эквивалента вещества.

Подставив все параметры, получим выражение:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot J \cdot t}{F}$$

II. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их эквивалентным массам.

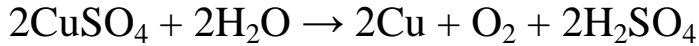
$$\frac{m_1}{M_{\text{э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}2}}$$

Пример 5

Рассчитайте массы веществ, образовавшихся на электродах при электролизе раствора сульфата меди (II) (на инертном аноде) при пропускании тока силой 10 А в течение 30 минут.

Ответ

Схема электролиза раствора сульфата меди (II) на угольном аноде Рассмотрена в примере 4. Суммарное уравнение электролиза раствора CuSO_4 :



На катоде образуется медь, на аноде – кислород. Для определения масс меди и кислорода воспользуемся первым законом Фарадея.

$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Cu}) \cdot J \cdot t}{96\,500}; \quad m(\text{O}_2) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{O}_2) \cdot J \cdot t}{96\,500}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = 63,55/2 = 31,78 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{31,78 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96\,500} = 5,93 \text{ г}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 32/4 = 8 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{8 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96\,500} = 1,49 \text{ г}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Гальванический элемент. Электролиз»

Опыт 1. Определение ЭДС гальванического элемента

Измерение ЭДС гальванического элемента обычно проводят компенсационным методом. Он заключается в том, что в момент измерения разности потенциалов электродов ток, проходящий через элемент, близок к нулю. Для этого к исследуемому элементу подводят противо-ЭДС от внешнего источника.

Более простой, но менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента с помощью вольтметра, имеющего высокое сопротивление. Вследствие высокого сопротивления величина силы тока, протекающего через элемент, незначительна, поэтому разница между ЭДС и напряжением элемента невелика.

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещённых в два отдельных стакана, соединённых

электролитическим ключом. Электролитический ключ представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. (рис. 3)

Подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погружённых в растворы собственных солей. Конкретные металлы выберите по указанию преподавателя. Сосуды для растворов предварительно вымойте водой, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на $\frac{2}{3}$ их объёма. Металлические стержни или пластинки тщательно вычистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли. Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора.

Замкните цепь. Запишите показания вольтметра.

Запишите уравнения электродных и токообразующих реакций. По уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации. Рассчитайте ЭДС и сравните её с экспериментальным значением. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

Опыт 2. Электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми электродами

Для проведения опыта в U-образную трубку наливают раствор сульфата натрия. К раствору добавить фенолфталеин. В оба колена поместите электроды. Соедините электроды с источником постоянного тока (источником тока может быть гальванический элемент, изучаемый в опыте 1).

Наблюдайте изменение окраски индикатора.

В отчёте напишите схему электролиза раствора сульфата натрия. Объясните цвет индикатора.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1

А. Из каких электродов состоит гальванический элемент? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при работе данного гальванического элемента, а также схему элемента. Рас-

считайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента.

Суммарное уравнение для процессов, протекающих на электродах в гальваническом элементе – $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

Б. См. условие варианта А. $2\text{Al} + 3\text{Cd}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cd}$

В. См. условие варианта А. $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$

Г. См. условие варианта А. $\text{Ti} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + \text{Sn}$

Д. Схема гальванического элемента – (-) $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // 2\text{H}^+ / \text{H}_2$, Pt (+).

Напишите уравнения электродных процессов, а также суммарное уравнение. Какие электроды составляют этот элемент. Какой электрод является катодом, какой – анодом? Почему? Определите ЭДС в стандартных условиях.

Е. См. условие варианта Д. (-) $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$ (+)

Ж. См. условие варианта Д. (-) $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 // \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 / \text{Hg}$ (+)

З. См. условие варианта Д. (-) $\text{Cr} / \text{CrCl}_2 // \text{NiCl}_2 / \text{Ni}$ (+)

И. Гальванический элемент состоит из железного и свинцового электродов. Какой из них будет катодом, какой – анодом? Напишите уравнения процессов, протекающих на каждом из электродов, а также суммарное уравнение и схему данного гальванического элемента. Рассчитайте значение ЭДС.

К. См. условие варианта И. Ванадиевый и кобальтовый электроды.

Л. См. условие варианта И. Бериллиевый и водородный электроды.

М. См. условие варианта И. Никелевый и медный электроды.

Н. Какой из электродов в паре с медным электродом будет выполнять функцию катода: Mg, Ag, H₂. Составьте уравнения электродных процессов, схемы гальванического элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС.

О. См. условие варианта Н. Al – Na, Be, Fe

П. См. условие варианта Н. Co – Hg, Mn, Zn

Р. См. условие варианта Н. H₂ – Hg, Cr, Zn

С. Значение ЭДС стандартного гальванического элемента равно 1,05 В. Один из электродов свинцовый ($\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$). Используя значения стандартных потенциалов, определите второй электрод.

Составьте уравнения электродных процессов, суммарное уравнение и схему элемента.

Т. См. условие варианта С. ЭДС равна 1,19 В, один из электродов ванадиевый;

У. См. условие варианта С. ЭДС равна 3,16 В, один из электродов магниевый;

Ф. См. условие варианта С. ЭДС равна 0,3 В, один из электродов железный.

Задача 2

А. Рассчитайте потенциал водородного электрода, рН раствора которого равен 3. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный свинцовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Б. Рассчитайте потенциал водородного электрода, $[H^+]$ в котором равна 0,01 моль/л. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный медный? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

В. Рассчитайте потенциал водородного электрода рН раствора, которого равен 4. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный кобальтовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Г. Определите рН раствора электролита водородного электрода, потенциал которого составляет -0,118 В.

Д. Потенциал водородного электрода равен -0,18 В. Определите концентрацию ионов водорода в нём. Сравните её значение с $[H^+]$ в стандартном водородном электроде.

Е. Рассчитайте ЭДС концентрационного марганцового гальванического элемента, если концентрации ионов марганца в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

Ж. Рассчитайте ЭДС концентрационного оловянного гальванического элемента, если концентрации ионов олова в растворах электродов следующие: 1 моль/л и 0,001 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

З. Раствор, какой концентрации соли никеля нужно приготовить, чтобы получить никелевый электрод с потенциалом, равным – 0,31 В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов никеля?

И. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из кадмиевого и железного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов кадмия в растворе составляет 0,001 моль/л, а железный электрод стандартный. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если кадмиевый электрод также будет стандартным?

К. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из свинцового и оловянного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов свинца в растворе составляет 0,01 моль/л, а концентрация ионов олова – 1,0 моль/л. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если свинцовый электрод будет стандартным?

Л. Определите концентрацию ионов меди в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,25 В. Как изменится концентрация ионов меди по сравнению с таковой в стандартном медном электроде?

М. Определите концентрацию ионов серебра в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,74 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет катодом?

Н. Определите концентрацию ионов бериллия в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен – 1,85 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет анодом?

О. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,1 моль/л, а катода – 0,01 моль/л?

П. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,01 моль/л, а катода – 0,001 моль/л?

Р. Раствор, какой концентрации соли магния нужно приготовить, чтобы потенциал магниевого электрода был равен $-2,39$ В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов магния?

С. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна $0,1$ моль/л?

Т. Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента (Cr^{2+}/Cr), если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие: $0,001$ моль/л и $0,01$ моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

У. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если анод будет стандартным, а концентрация ионов металла катода будет равна $0,1$ моль/л?

Ф. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна $0,01$ моль/л?

Задача 3

А. – П. Составьте схемы электролиза растворов веществ (на угольных анодах):

K_2SO_4 ; NiCl_2 . При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется кислород? Сколько кислорода выделится при электролизе током силой 30 А в течение $1,5$ часов?

Б. NaOH ; AgNO_3 . При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется водород? Сколько водорода выделится при электролизе током силой 25 А в течение одних суток?

В. H_2SO_4 ; CaCl_2 . Сколько грамм серной кислоты подвергнется электролитическому разложению в течение 20 мин под действием тока силой 120 А?

Г. NaNO_3 ; SnCl_2 . Какое соединение образуется на катоде при электролизе нитрата натрия. Найдите его массу, если электролиз протекал 2 часа силой тока 100 А.

Д. CuSO_4 ; FeCl_2 . Сколько грамм меди выделится на электроде при пропускании через раствор электролита заряда $241,25$ Кл?

Е. HCl ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$. Рассчитайте силу тока, который выделит 50 г водорода из раствора HCl в течение 20 мин.

Ж. KOH; CuCl_2 . Найдите силу тока, с которой проводят электролиз раствора CuCl_2 , массой 16,79 г, в течение 20 мин.

З. AgNO_3 ; CoCl_2 . Определите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании через раствор нитрата серебра тока силой 50 А в течение 50 мин.

И. BeCl_2 ; CdSO_4 . Рассчитайте электрохимический эквивалент хлорида бериллия.

К. HNO_3 ; CuBr_2 . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется водород? Определите объём водорода, если электролитическое разложение проводят током силой 200 А в течение 2 часов.

Л. Ca(OH)_2 ; NiCl_2 . Какой заряд необходим для электрохимического превращения 34 г гидроксида кальция?

М. PtCl_2 ; $\text{Sn(NO}_3)_2$. Как долго нужно проводить электролиз для получения 19,5 г платины, если сила тока составляет 120 А?

Н. CuCl_2 ; FeSO_4 . В течение какого времени осуществляется электролитическое разложение 38 г хлорида меди, содержащихся в растворе? Сила тока равна 65 А.

О. Ba(OH)_2 ; NaCl . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется кислород? Определите объём кислорода, если электролитическое разложение проводят током силой 40 А в течение 1 часа.

П. MnBr_2 ; $\text{Ni(NO}_3)_2$. Определите электрохимические эквиваленты веществ, образующихся на катоде при электролизе нитрата никеля (II).

Р. Составьте схемы электролиза растворов CuSO_4 , протекающих на угольном и растворимом медном анодах. В чём будет заключаться различие? Определите массу меди выделившуюся на катоде при пропускании тока силой 100 А в течение 30 мин через раствор CuSO_4 ?

С. Составьте схемы электролиза растворов $\text{Zn(NO}_3)_2$, протекающих на угольном и растворимом цинковом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите объём газа выделившегося на катоде при пропускании тока силой 50 А в течение 10 мин через раствор $\text{Zn(NO}_3)_2$?

Т. Составьте схемы электролиза растворов NiCl_2 , протекающих на угольном и растворимом никелевом анодах. В чём будет

заключаться различие? Какой заряд нужно пропустить через раствор хлорида никеля (угольный анод), чтобы подвергнуть превращению 0,325 г хлорида никеля?

У. Составьте схемы электролиза растворов $Ti(NO_3)_2$, протекающих на угольном и растворимом титановом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите силу тока, пропускаемого через раствор $Ti(NO_3)_2$ в течение 20 мин, если объём газа, выделившегося на аноде, составляет 2,79 л (угольный анод)?

Ф. Составьте схемы электролиза растворов $CoCl_2$, протекающих на угольном и растворимом кобальтовом анодах. В чём будет заключаться различие? Рассчитайте электрохимический эквивалент выделившегося на аноде продукта (электролиз проводят на угольном аноде).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2007 г.
Вольхон В.В. Общая химия. Избранные главы: учебное пособие. СПб.: Лань, 2008 г.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-пресс, 2006 г
3. Задачи и упражнения по общей химии/ Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2004 г.
4. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высш. шк., 2001 г.

ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Лабораторная посуда: пипетки, химические стаканчики, U-образные трубки, вольтметр цифровой. Вспомогательное: шкаф вытяжной лабораторный, весы электронные OhausRV-214 (аналог AR 2140210г/0,1мг)(1класс точности), аквадистиллятор ДЭ-4.

Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реак-	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e = Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
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	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e = 1/2H ₂	+0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,521
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	+1,190
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691