Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Отделение естественных наук и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**электролиз водных растворов электролитов**

Методические указания

к лабораторной работе

Великий Новгород

2013 г

Электролиз водных растворов электролитов: Методические указания/ Составители: Бойко Е.Н., Петухова Е.А. - НовГУ, Великий Новгород, 2013. – 14 с.

Рассмотрены основные понятия электролиза, особенности электролиза водных растворов электролитов с растворимым и растворимым анодами

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей, изучающих химию.

СОДЕРЖАНИЕ:

[1 Основные теоретические положения 4](#_Toc161564152)

[1.1 Общие понятия 4](#_Toc161564153)

[1.2 Электролиз водных растворов электролитов 4](#_Toc161564154)

[1.3 Катодные процессы. Перенапряжение 5](#_Toc161564155)

[1.4 Анодные процессы 6](#_Toc161564156)

[1.5 Определение продуктов электролиза 7](#_Toc161564157)

[1.6 Законы электролиза 8](#_Toc161564158)

[2 Требования техники безопасности 9](#_Toc161564159)

[3 Экспериментальная часть 9](#_Toc161564160)

[4 Требования к отчету 12](#_Toc161564161)

[5 Контрольные вопросы и задачи 13](#_Toc161564162)

[Литература 13](#_Toc161564163)

[Приложение 14](#_Toc161564164)

**1 Основные теоретические положения**

**1.1 Общие понятия**

Электролиз – совокупность процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу внешнего источника тока присоединяют катод, а к положительному – анод и погружают их в электролит. При прохождении тока через электролит катионы под действием электрического поля движутся к катоду, а анионы – к положительному электроду – аноду. Например, при электролизе расплава MgCl2 катионы магния, подойдя к катоду, взаимодействуют с приходящими по внешней цепи электронами, восстанавливаются:

**К «+»** Mg2+ + 2е- → Mg.

Анионы хлора перемещаются к положительному электроду и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является окисление ионов хлора:

**А** **«-»**  2Cl- –2е- → 2Cl0,

а вторичным – связывание образующихся атомов хлора в молекулы:   
2Cl → Cl2.

Складывая уравнения электродных процессов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе расплава MgCl2:

Mg 2+ + 2Cl- → Mg + Cl2.

Эта реакция не может протекать самопроизвольно, энергия, необходимая для ее осуществления, поступает от внешнего источника тока. В ходе этой реакции электрическая энергия превращается в химическую.

**1.2 Электролиз водных растворов электролитов**

При рассмотрении электролиза водных растворов необходимо помнить, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе есть еще ионы Н+ и ОН- - продукты диссоциации воды. В электрическом поле ионы Н+ перемещаются к катоду, а ионы ОН- к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. У анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид – ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальными затратами энергии.

Рассмотрим последовательность разряда ионов при электролизе водных растворов электролитов.

**1.3 Катодные процессы. Перенапряжение**

На катоде протекает реакция восстановления, т.е. прием электронов окислителем, поэтому на катоде в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители, которым отвечает наибольшее значение положительного потенциала.

Однако указанная последовательность разряда ионов часто нарушается из – за перенапряжения.

Катодное перенапряжение – это дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом потенциал катода смещается далее в отрицательную сторону), а анодное – к аноду (при этом потенциал анода смещается в положительную сторону), необходимое для проведения процесса с заданной скоростью. Перенапряжение всегда вызывается затруднениями при протекании электродного процесса. Наиболее значительно катодное перенапряжение восстановления ионов водорода и анодное перенапряжение окисления гидроксид – ионов.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита, с учетом перенапряжения, все окислители можно разделить на три группы:

1.Ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода, т.е.:



В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, т.к. на катоде выделяется водород:

2Н+ +2е- → Н2↑ при рН < 7

2Н2О +2е- → Н2↑ + 2ОН- при рН ≥ 7.

Металлы, имеющие такой отрицательный потенциал (), могут быть получены только электролизом их расплавленных солей, в которых ионы Н+ отсутствуют.

2.Ионы металлов, потенциал которых более положителен, чем  потенциал водородного электрода. К ним относятся катионы Cu2+, Ag+, Hg2+, Au3+, ионы платиновых металлов. При наличии этих ионов в растворе на катоде они разряжаются в первую очередь, и разряд ионов Н+ не происходит.

3.Ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn2+, Pb2+, Ni2+, Co2+, Zn2+, Cd2+ и других металлов, находящихся в ряду напряжения между алюминием и водородом. Преимущественным процессом в этом случае будет разряд ионов металлов:

Меn+ +nе- → Ме0,

но часть электричества будет расходоваться на выделение водорода:

2Н2О +2е- → Н2↑ + 2ОН-.

**1.4 Анодные процессы**

На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т.е. отдача электронов восстановителем, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие отрицательный потенциал.

На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

1) растворение металла:

Ме0 –nе- → Меn+

2) окисление ОН- - ионов или воды:

4ОН- –4е- → О2 + 2Н2О при рН > 7

2Н2О –4е- → О2 + 4Н+ при рН ≤ 7

3) окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода:

Red –nе- → Ox

где Ox и Red – окисленная и восстановленная форма вещества соответственно.

Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал окисления ионов ОН- или других веществ, присутствующих в растворе, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Из-за высокого перенапряжения выделения кислорода многие металлические аноды становятся неустойчивыми и растворяются (вплоть до Ag).

По активности к окислению на аноде отрицательные ионы могут быть расположены в следующий ряд:

I-, Вr-, Сl-, S2-, ОН-, SO42-, NO3-, СlO4-

(Н2О)

При электролизе водных растворов соединений, которые содержат кислородсодержащие ионы, вместо последних на аноде разряжаются гидроксид – ионы или молекулы воды.

**1.5 Определение продуктов электролиза**

Для определения продуктов электролиза растворов электролитов необходимо:

1. написать уравнение реакции диссоциации электролита;
2. определить, какие ионы смогут принять участие в катодном и анодном процессах;
3. установить по величине  (приложение), к какой группе относятся катионы электролита и написать уравнение катодного процесса;
4. отметить материал анода и решить вопрос об участии материала анода в окислительном процессе. Если анод из инертного материала, то для обоснования реального анодного процесса надо обратить внимание на природу аниона и сделать соответствующие выводы;
5. указать вторичные продукты электролиза.

Рассмотрим **электролиз раствора сульфата калия с графитовыми электродами**:

K2SO4 → 2K+ + SO42-

(H2O)

«–» Катод ← К+ SO42- → Анод «+»

H2O H2O

= -2,925В < , следовательно, ионы К+ относятся к   
1-ой группе катионов и на катоде происходит выделение водорода:

**К «-»** 4Н2О +4е- → 4Н0 + 4ОН- – первичный процесс;

4Н → 2Н2 – вторичный процесс.

Анод из графита окислению не подвергаются. В растворе присутствуют ионы SO42-, которые также не будут подвергаться электрохимическому окислению. Происходит выделение кислорода:

**А «+»** 2Н2О –4е- → 4Н+ – 2О0 – первичный процесс;

2О → О2 – вторичный процесс.

На катоде выделится водород, а на аноде – кислород, следовательно, происходит электрохимическое разложение воды.

Вблизи катода образуется гидроксид калия, а вблизи анода – серная кислота.

**Электролиз раствора нитрата никеля с никелевым анодом**:

Ni(NO3)2 → Ni 2+ + 2NO3-

(Н2О)

«–» Катод ← Ni 2+  NО3- → Анод (Ni0) «+»

Н2О Н2О

= -0,25 В, следовательно, ионы никеля относятся ко второй группе катионов, поэтому на катоде происходит выделение никеля:

**К «-»** Ni2+ +2е- → Ni0.

Поскольку  = -0,25 В <  = 0,82 В при рН=7, то на аноде происходит окисление никеля:

**А «+»** Ni0 –2е- → Ni 2+.

Этот процесс применяется для получения электролитически чистого никеля.

**1.6 Законы электролиза**

Связь между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества выражается законами Фарадея.

***1 закон Фарадея:*** массы веществ, выделившиеся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит, т.е.

m = k · I · τ,

где m – масса вещества, образовавшегося на электроде или у электрода, г;

k – электрохимический эквивалент вещества; ;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с (ч);

F = 96487 Кл или F = 26,8 А/ч;

Мэ(В) – эквивалентная масса вещества.

***2 закон Фарадея (закон эквивалентов для электрохимических реакций):*** одинаковые количества электричества выделяют на электродах при электролизе эквивалентные массы различных веществ:



или



Отношение количества электричества (q), необходимого для выделения данной массы вещества, ко всему количеству прошедшего через электролит электричества (Q), называется выходом по току данного вещества и обычно выражается в процентах:

 или .

**2 Требования техники безопасности**

Выполняя опыты, следует строго соблюдать правила работы с электрическими установками и приборами, включать собранную цепь для электролиза только после проверки преподавателем, не допускать разбрызгивания электролитов.

**3 Экспериментальная часть**

**Цель работы:**

1. Освоить методику проведения электролиза водных растворов электролитов с растворимым и нерастворимым анодом.
2. Отметить зависимость продуктов электролиза от природы электролита и электродов.

**Опыт 1. Электролиз водного раствора хлорида натрия**

Для проведения электролиза водных растворов электролитов используется U – образный электролизер.

Схема установки для электролиза водных растворов изображена на рис.1.

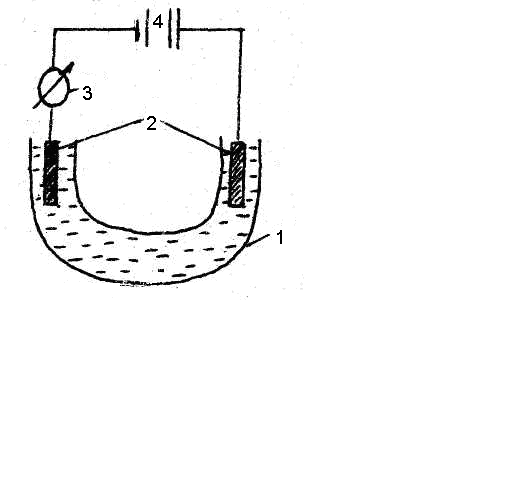


Рис. 1.

U-образный электролизер; 2 – электроды; 3 – амперметр; 4 – источник постоянного тока

Заполните электролизер до половины объема раствором хлорида натрия. Опустите в левое и правое колено графитовые электроды. Подключите их к источнику постоянного тока. Установите напряжение 6-8 В и в течение 2-3 минут проводите электролиз. Отметьте выделение газов на электродах. После окончания электролиза докажите образование щелочи у катода, добавив в раствор 3 – 3 капли фенолфталеина. Образование хлора на аноде докажите при помощи раствора иодида калия и крахмала. Иод окрашивает крахмал в синий цвет. Отметьте, что наблюдаете в прикатодной зоне. Электролизер и электроды после опыта промойте водой. Составьте схему электролиза раствора NaCl, указав первичные и вторичные продукты электролиза.

**Опыт 2. Электролиз водного раствора иодида калия.**

В электролизер с раствором КI опустите графитовые электроды и проведите электролиз при напряжении 8 В в течение 2-3 минут

Образующийся на аноде иод опускается на дно электролизера тяжелыми струями бурого цвета

Какой газ выделяется на катоде?

По окончании электролиза в катодную зону добавьте 2 – 3 капли фенолфталеина. Что наблюдаете?

После электролиза анод промойте раствором Na2S2O3 для удаления иода.

Составьте схему электролиза раствора КI, указав первичные (новые вещества на электродах) и вторичные продукты электролиза (новые вещества у лектродов). Отметьте ваши наблюдения.

**Опыт 3. Электролиз хлорида (сульфата) цинка.**

Электролиз проведите с графитовыми электродами в течение 5 минут при напряжении 10 В.

Отметьте выделение газа на аноде и образование светло-серого осадка на катоде.

Составьте схему электролиза раствора соли цинка.

После электролиза катод обработайте раствором соляной кислоты для снятия цинка.

**Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди.**

В электролизер с раствором сульфата меди опустите графитовые электроды и проведите электролиз в течение 3 минут при напряжении 8 В.

Отметьте выделение газа на аноде и образование темно – красного осадка на катоде.

Составьте схему электролиза раствора сульфата меди, указав первичные и вторичные продукты электролиза.

После электролиза катод обработайте раствором азотной кислоты для удаления медного покрытия.

**Опыт 5. Электролиз с нерастворимым и растворимым анодами.**

а) В электролизер с раствором серной кислоты опустите графитовые электроды и проведите электролиз в течение 3-5 минут при напряжении   
6-8 В. Отметьте выделение водорода на катоде и кислорода на аноде.

б) В электролизер с раствором серной кислоты опустите графитовый катод и медный анод. Проведите электролиз в течение 3 минут при напряжении 8 В. Отметьте выделение водорода на катоде. Наличие ионов Cu2+ докажите добавлением в анодную зону концентрированного раствора NH3 до образования [Cu(NH3)4]SO4 интенсивно-синего цвета.

Составьте схемы электролиза раствора серной кислоты с нерастворимым и растворимым анодами.

Электроды и электролизер после опыта промойте водой.

**Опыт 6. Электролиз раствора ацетата свинца.**

Электролиз проведите с медными электродами в течение 5 минут при напряжении 8-10 В. Чем объяснить голубое окрашивание у анода? Что окисляется? Что восстанавливается?

Составьте схему электролиза раствора ацетата свинца, указав первичные и вторичные продукты электролиза.

**Опыт 7. Электролиз раствора сульфата натрия.**

В электролизер с раствором сульфата натрия опустите графитовые электроды и проведите электролиз в течение 5 минут при напряжении 8 В. Отметьте выделение газов на электродах. По окончании электролиза в катодную зону добавьте 2-3 капли фенолфталеина, а в анодную – 2-3 капли метилоранжа. Что наблюдаете? Составьте схему электролиза раствора Na2SO4, указав первичные и вторичные продукты электролиза.

**Опыт 8. Определение электрохимического эквивалента меди.**

Перед погружением в раствор сульфата меди медный электрод зачистите наждачной бумагой, погрузите на 2-3 с в концентрированную азотную кислоту, промойте водой, высушите и взвесьте с точностью до 0,01 г.

Подготовленный катод и медный анод опустите в электролизер и проведите электролиз при определенной силе тока и в течении нескольких минут (точное время и заданную силу тока указывает преподаватель).

По окончании опыта катод промойте водой, высушите и взвесьте. По результатам взвешивания определите массу осажденной меди:

m = m2 – m1,

где:

m – масса осажденной меди, г;

m2 – масса катода после электролиза;

m1 – масса катода до электролиза.

Вычисление электрохимического эквивалента меди проведите на основе 1 закона Фарадея:

 ,

где:

k – электрохимический эквивалент;

I - сила тока, А;

τ - продолжительность электролиза, с.

Определите ошибку опыта:

kтеор. – kэкперим. = Δ - абсолютная ошибка опыта.

 - относительная ошибка опыта.

,

Полученные результаты занесите в таблицу:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Масса катода, г | | Масса осажденной меди | kэксперим. | kтеор. | Абсол. ошибка | Относ. ошибка |
| до электролиза | после электролиза |
|  |  |  |  |  |  |  |

**4 Требования к отчету**

Отчет должен быть оформлен аккуратно, грамотно и в срок. Он должен содержать краткое описание теории электролиза, схемы для электролиза. При оформлении каждого опыта необходимо указать его название, режим электролиза, отметить наблюдения, написать уравнения электродных процессов.

**5 Контрольные вопросы и задачи**

1. Раствор содержит ионы Fe2+, Cu 2+, Sn 2+ , Ca 2+ в одинаковой концентрации. В какой последовательности будут разряжаться эти ионы при электролизе раствора?
2. Составьте схемы электролиза водных растворов AgNO3 и CaCl2 (электроды графитовые).
3. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора хлорида магния в течение 30 минут на катоде выделилось 8,4 л водорода, измеренного при н.у. Вычислите массу вещества, выделившегося на аноде.
4. Через раствор сульфата металла (II) пропустили 400 Кл электричества. При этом на катоде выделилось 0,196 г металла. Выход металла по току на катоде 80%. Определите металл и составьте уравнения реакций, протекающих на электродах:

а) для графитовых электродов;

б) для металлических электродов.

1. Напишите электродные реакции, протекающие в растворе хлорида калия. Объясните последовательность электродных реакций на примере электролиза данного раствора.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ литературЫ**

1. *Коровин Н. В.* Общая химия. – М.: Высшая школа, 2012. – 558 с.

2. *Никольский А. Б.*, *Суворов А. В.* Химия: Учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2011. – 512 с.

3. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 240 с.

4. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие / *Б. И. Адамсон, О. Н. Гончарук, В. Н. Камышова и др.* / Под ред. Н. В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2008. – 255 с.

5. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Вопросы и задачи по общей химии. – СПб.: Химиздат, 2008. – 304 с.

**Приложение**

***Стандартные электродные потенциалы при 25 °C***

|  |  |
| --- | --- |
| **Полуреакция** | **φ0, В** |
| Ag+ (водн.) + *e* →Ag (тв.) | +0,799 |
| Al3+ (водн.) + 3*e* → Al (тв.) | –1,66 |
| Ba2+ (водн.) + 2*e* → Ba (тв.) | –2,90 |
| Ca2+ (водн.) + 2*e* → Ca (тв.) | –2,87 |
| Cd2+ (водн.) + 2*e* → Cd (тв.) | –0,403 |
| Ce4+ (водн.) + *e* → Ce3+ (водн.) | +1,61 |
| Co2+ (водн.) + 2*e* → Co (тв.) | –0,277 |
| Cr3+ (водн.) + 3*e* → Cr (тв.) | –0,74 |
| Cu2+ (водн.) + 2*e* → Cu (тв.) | +0,337 |
| Cu+ (водн.) + *e* → Cu (тв.) | +0,521 |
| Fe2+ (водн.) + 2*e* → Fe (тв.) | –0,440 |
| 2H+ (водн.) + 2*e* → H2 (г.) | 0,000 |
| K+ (водн.) + *e* → K (тв.) | –2,925 |
| Li+ (водн.) + *e*–→ Li (тв.) | –3,05 |
| Mg2+ (водн.) + 2*e* → Mg (тв.) | –2,37 |
| Mn2+ (водн.) + 2*e* → Mn (тв.) | –1,18 |
| Na+ (водн.) + *e*–→ Na (тв.) | –2,71 |
| Ni2+ (водн.) + 2*e* → Ni (тв.) | –0,28 |
| Pb2+ (водн.) + 2*e* → Pb (тв.) | –0,126 |
| Sn2+ (водн.) + 2*e* → Sn (тв.) | –0,136 |
| Zn2+ (водн.) + 2*e* → Zn (тв.) | –0,763 |