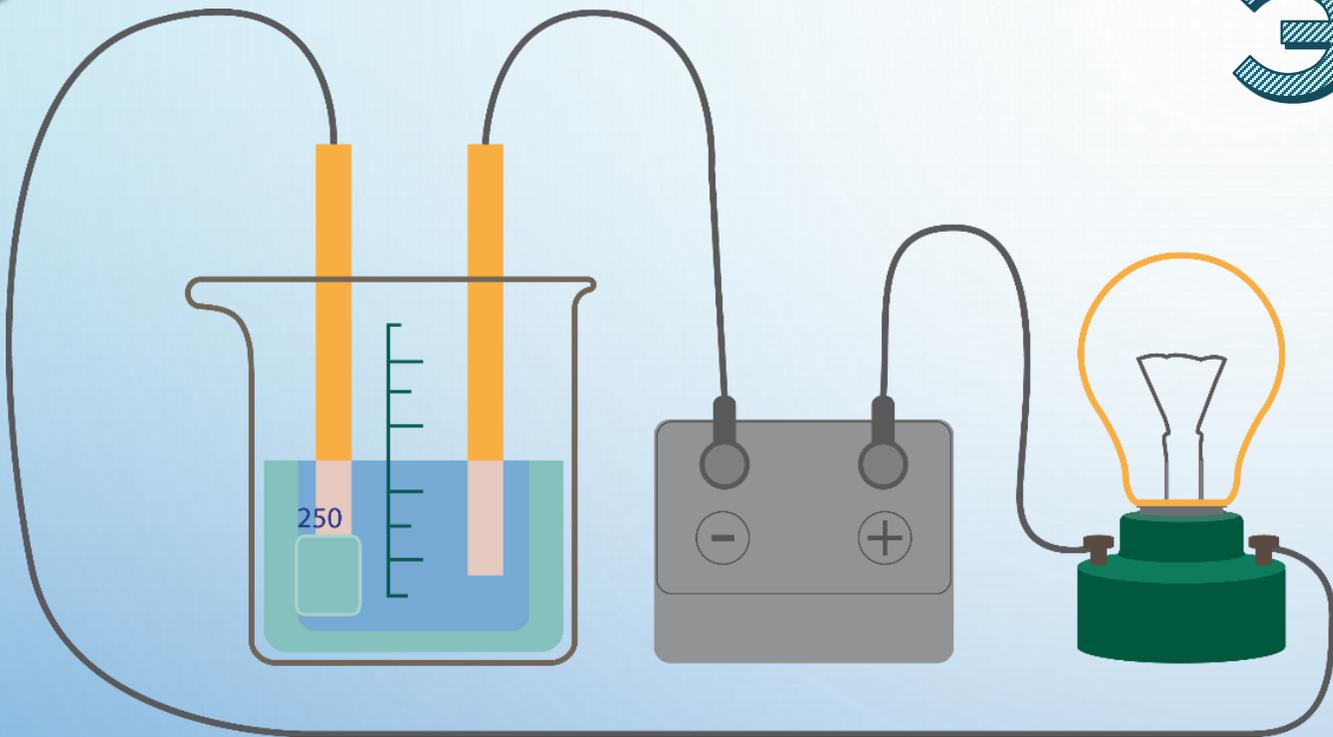




# ЭЛЕКТРОЛИЗ



**Пискунова Марина Сергеевна**

Заведующий кафедрой общей химии  
ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России, к.х.н.

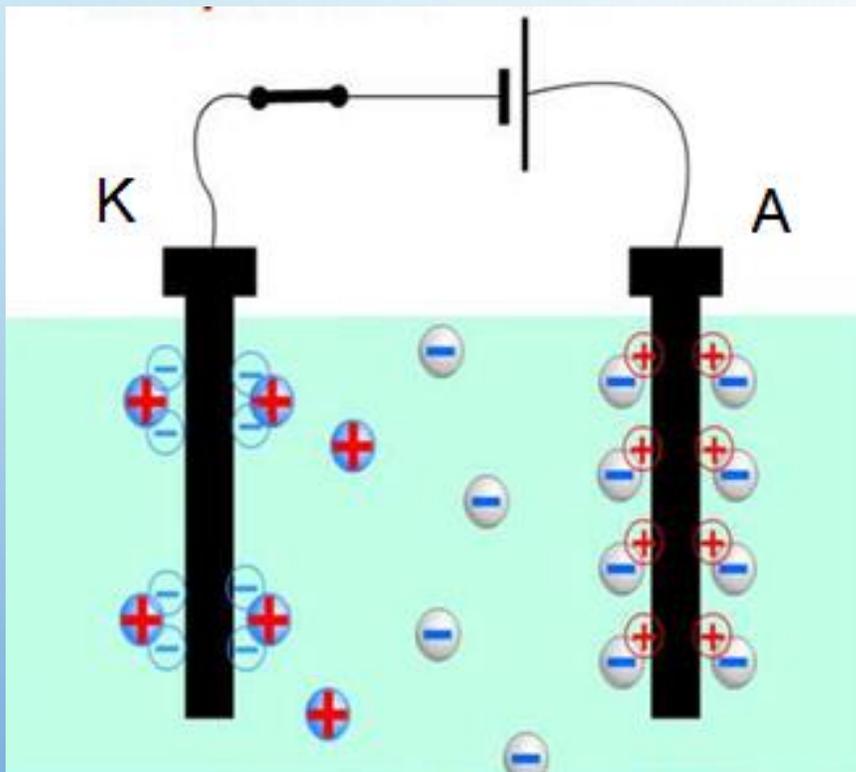
# ЭЛЕКТРОЛИЗ

## Содержание

1. **Определение электролиза. Понятия катода и анода.**
2. **Электролиз расплавов. Примеры**
3. **Электролиз растворов. Примеры**
4. **Коррозия и методы защиты от коррозии.**

# Электролиз

– окислительно-восстановительные реакции, которые протекают на электродах при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита.



Прибор – электролизер  
(электролитическая ванна).

**Катод** – отрицательный электрод (–).

К нему идут катионы.

На катоде идет процесс  
**восстановления** (+  $e^-$ ).

**Анод** – положительный электрод (+).

К нему идут анионы.

На аноде идет процесс  
**окисления** (–  $e^-$ ).

На окислительно-восстановительные процессы, проходящие при электролизе, влияют:

1. природа электролита и растворителя;
2. материал электродов.

Различают 2 типа электролиза:

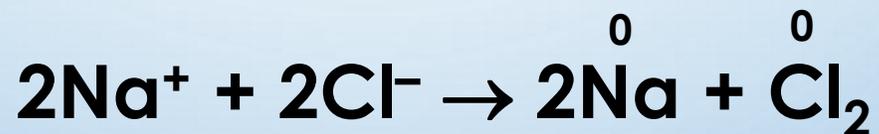
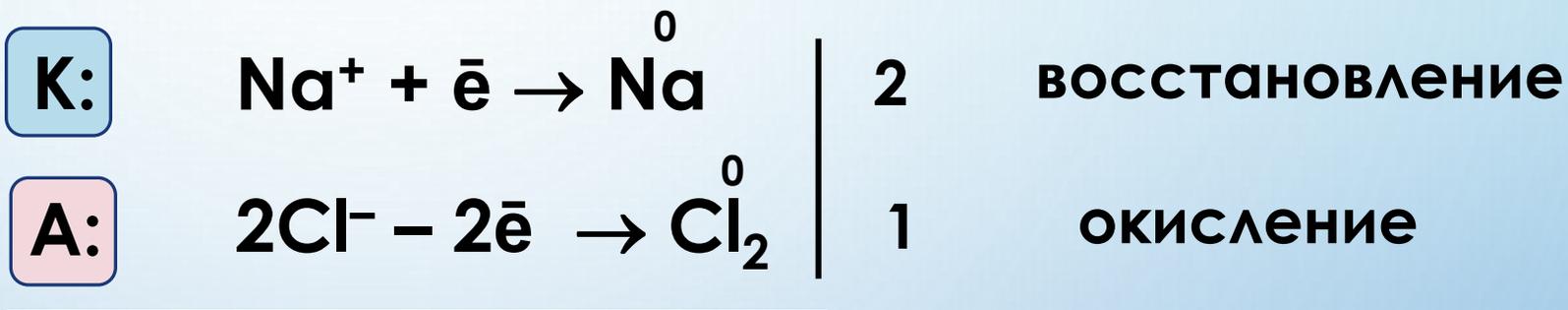
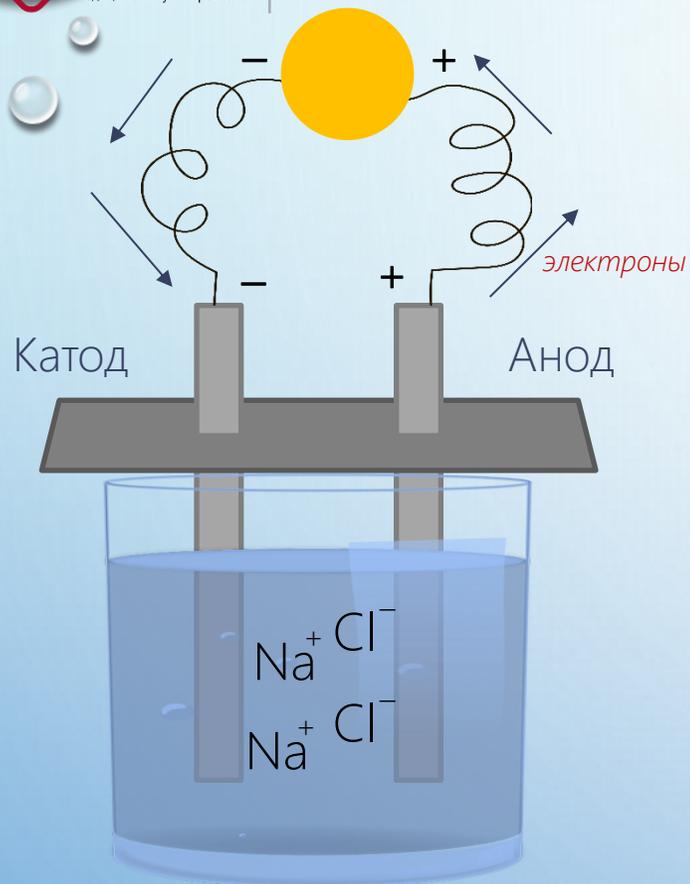
**электролиз расплавов**

и **электролиз растворов** электролитов.

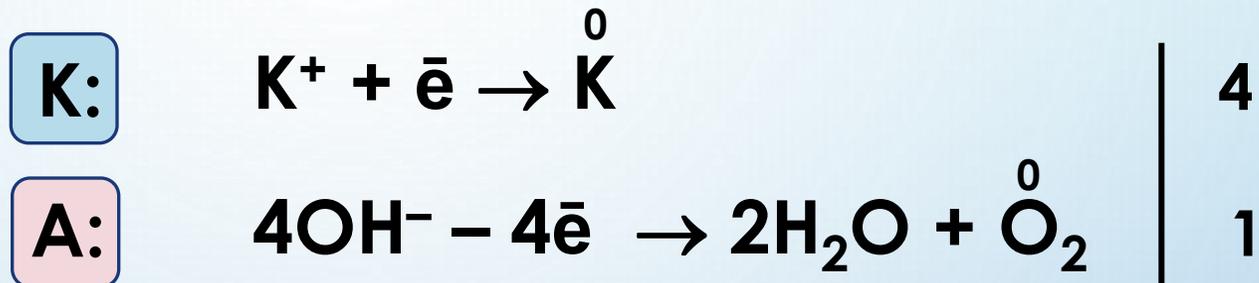
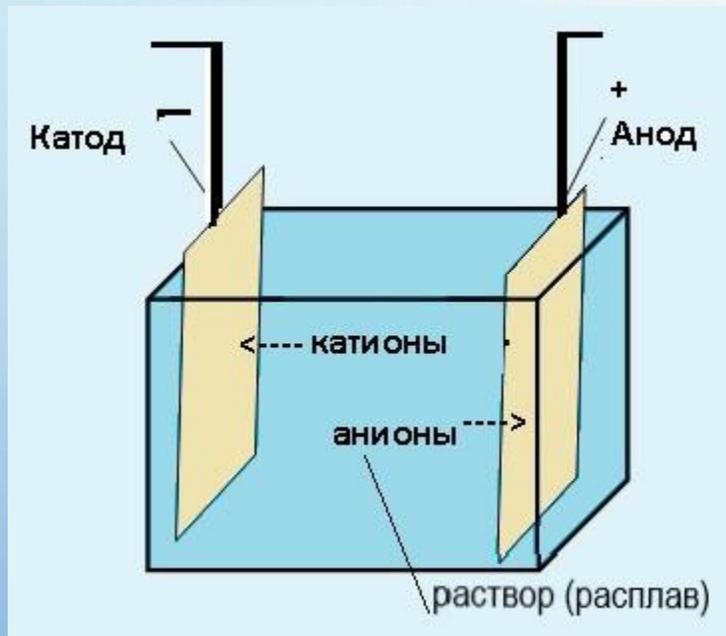


# Электролиз расплава

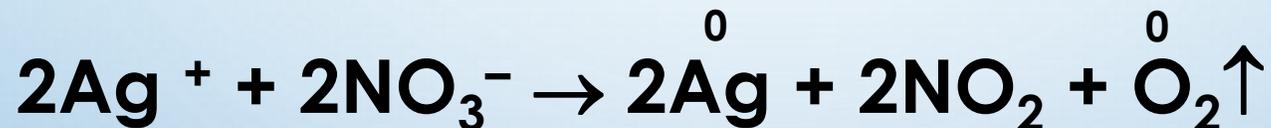
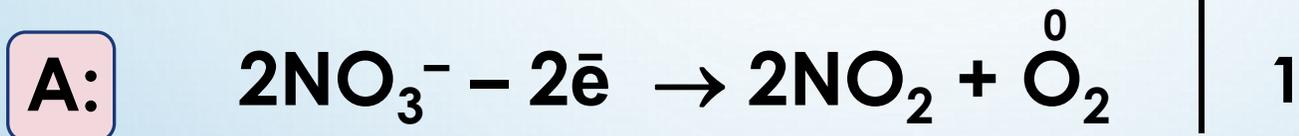
Рассмотрим электролиз расплава NaCl.



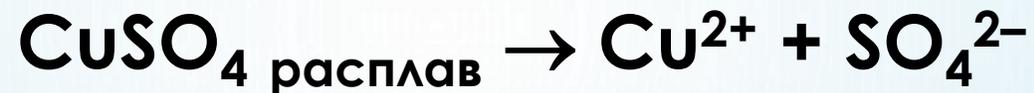
# Рассмотрим электролиз расплава KOH.



## Рассмотрим электролиз расплава $\text{AgNO}_3$ .



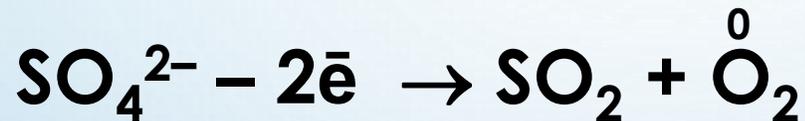
## Рассмотрим электролиз расплава $\text{CuSO}_4$ .



К:

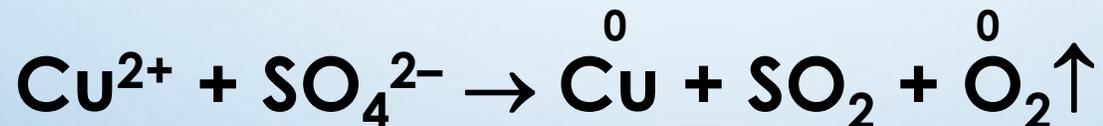


А:



1

1



Если в расплаве находятся катионы разных металлов, то сначала восстанавливаются менее активные металлы.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

← Усиление восстановительных свойств

Например

Пусть в расплаве находятся ионы K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

Сначала на катоде будет выделяться Mg.

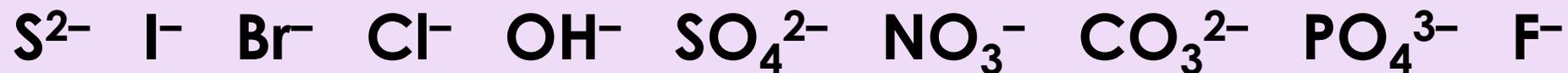


Ионы K<sup>+</sup> остаются в расплаве.

При дальнейшем электролизе расплава будет выделяться K.



Если в расплаве находятся различные анионы, то окисление происходит в следующем порядке.



Усиление окислительных свойств

Например

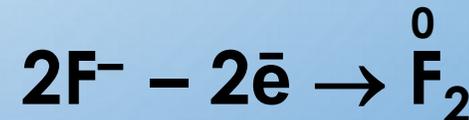
Пусть в расплаве находятся ионы  $Cl^-$  и  $F^-$ .

Сначала на аноде  
будет выделяться  $Cl_2$ .

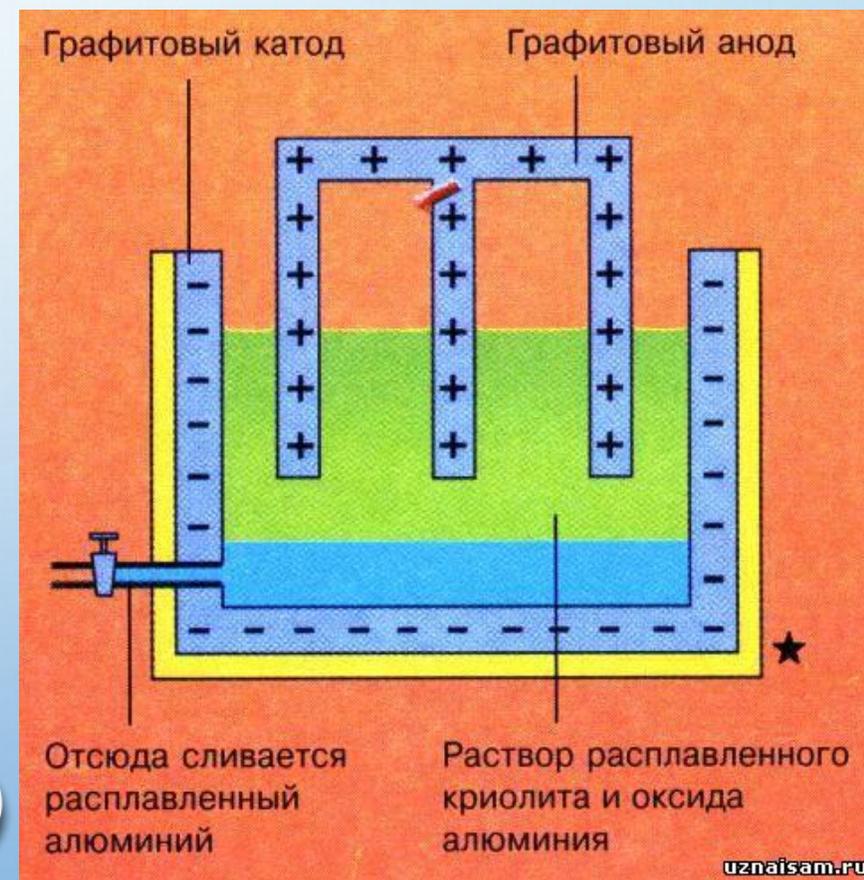
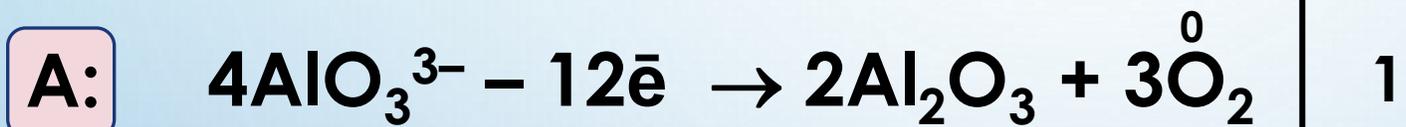
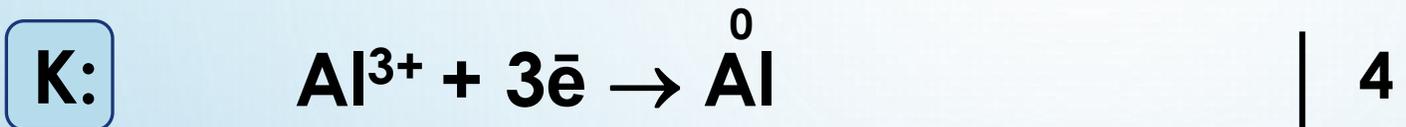


Ионы  $F^-$  остаются в расплаве.

При дальнейшем электролизе  
расплава будет выделяться  $F_2$ .



# Рассмотрим электролиз расплава $\text{Al}_2\text{O}_3$ в расплавленном криолите $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .



# Существует и другой вариант электролиза расплава $\text{Al}_2\text{O}_3$ в криолите.

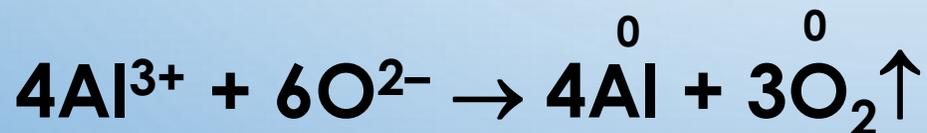
В расплаве идут реакции



К:



А:



# Электролиз водных растворов электролитов

Протекает сложнее. Здесь в процессе электролиза могут участвовать ионы и молекулы растворителя – воды.

## Катодные процессы

зависят от положения металла (катиона электролита) в электрохимическом ряду напряжения металлов (ЭХРН).

Весь ряд поделим на три части.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

активные металлы

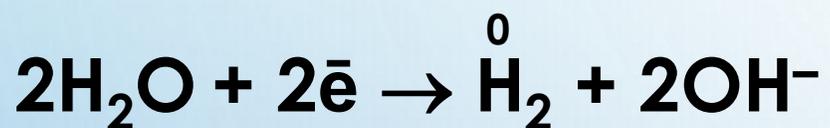
металлы средней  
активности

малоактивные  
металлы

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

Восстанавливаются  
только молекулы воды.



Восстанавливаются  
одновременно и  
катионы этого металла,  
и молекулы воды.



Восстанавливаются  
только катионы этого  
металла.



Например



При наличии в растворе H<sup>+</sup>  
идет реакция:



Если в растворе находятся катионы разных металлов, то  
сначала восстанавливаются менее активные металлы.

Будущий врач



ПИМУ  
Приволжский  
исследовательский  
медицинский университет

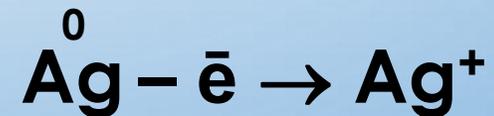
## Анодные процессы

зависят от материала электрода и природы аниона.

Анод бывает: **инертный** (Pt, Au, графит)  
и **растворимый** (Cu, Ag, Ni, Zn).

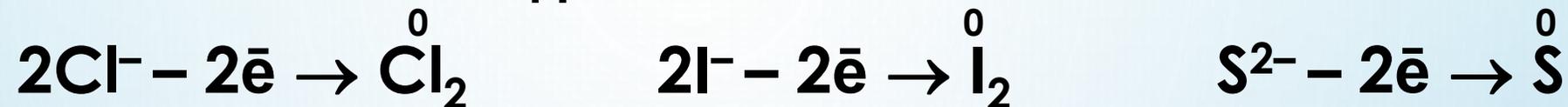
### Растворимый анод

Если анод активный (растворимый), то окисляется материал самого анода.



## Инертный анод

1. Анионы бескислородных кислот (кроме  $F^-$ ) сами окисляются на аноде.



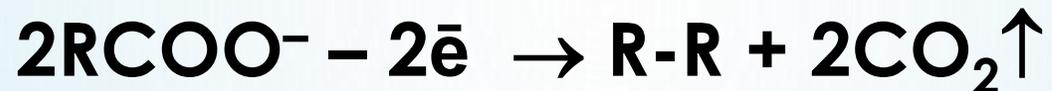
2. Анионы кислородсодержащих кислот и  $F^-$  сами не окисляются при электролизе растворов. Окисляются молекулы  $H_2O$  или  $OH^-$ -ионы.



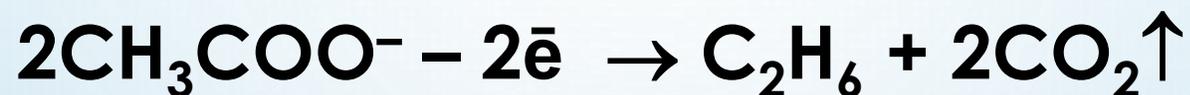
3. Анионы неустойчивых кислородсодержащих кислот ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ) окисляются до устойчивых анионов.



#### 4. Анионы карбоновых кислот окисляются по схеме.



Например

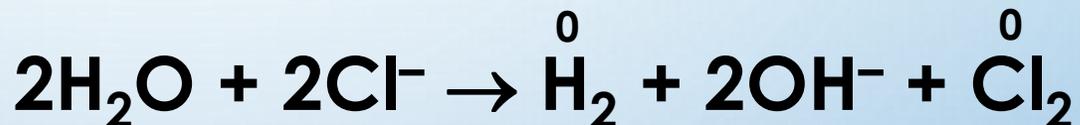
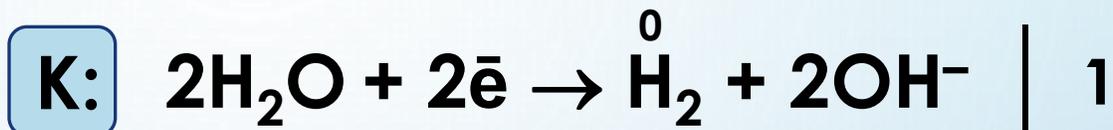
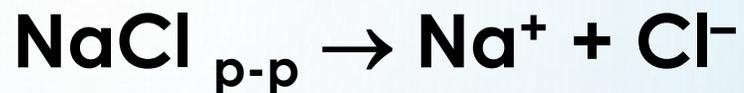


Если в растворе находятся различные анионы, то окисление происходит в порядке увеличения их окислительной способности.

**Щелочные и щелочно-земельные металлы,  $\text{F}_2$  можно получить только электролизом расплава!!!**

# Рассмотрим электролиз раствора NaCl.

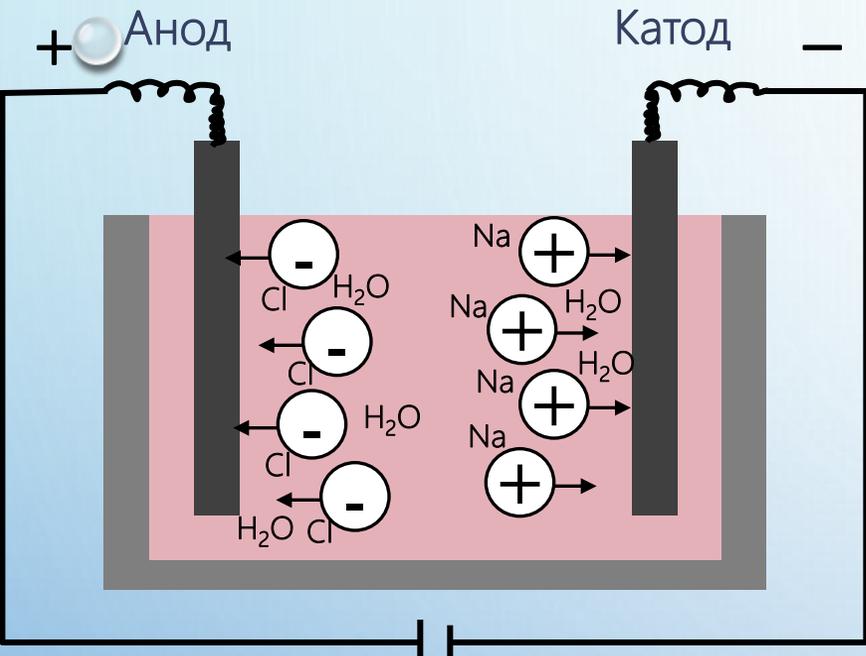
Электроды - инертные.



Среда при этом становится щелочной (рН увеличивается).

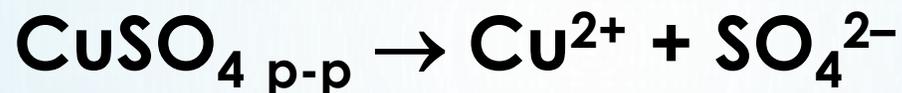
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au



# Рассмотрим электролиз раствора $\text{CuSO}_4$ .

Электроды - инертные.



$\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}$

К:



$\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{O}$

А:



Раствор при этом подкисляется (рН уменьшается).

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

# Рассмотрим электролиз раствора KOH.

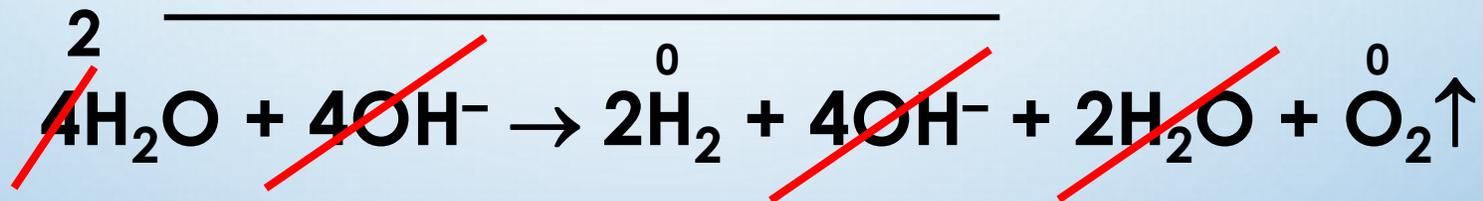
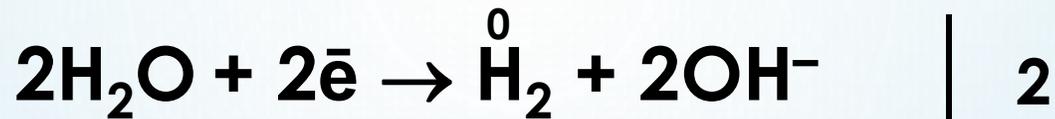


**K:**

$\text{K}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$

**A:**

$\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

Электролиз растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей сводится к электролизу воды.

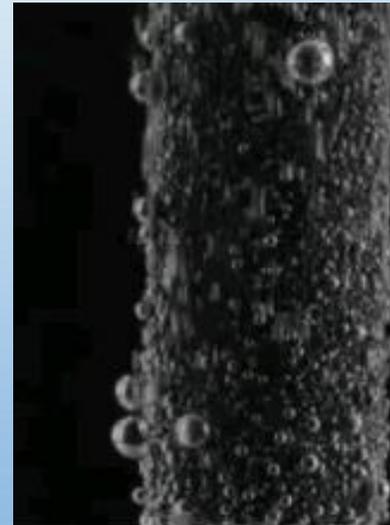
Т.е. электролиз растворов  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  и т.п. сводится к электролизу  $\text{H}_2\text{O}$ .



$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$   
Cathode Reaction

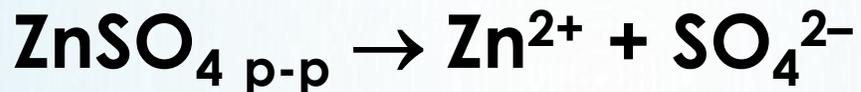


$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2$   
Anode Reaction



# Рассмотрим электролиз раствора $ZnSO_4$ .

Электроды - инертные.



$Zn^{2+}$  и  $H_2O$

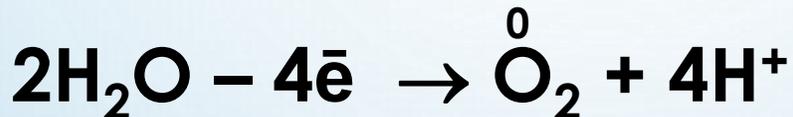
**К:**



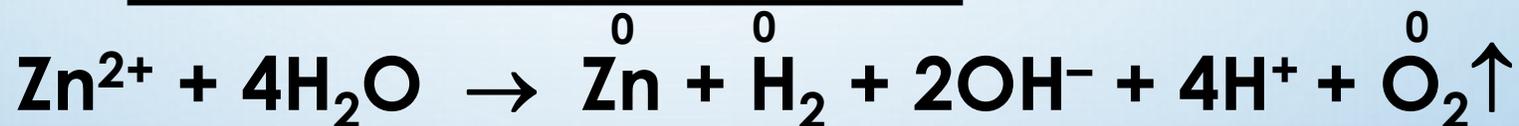
1

$SO_4^{2-}$  и  $H_2O$

**А:**



1



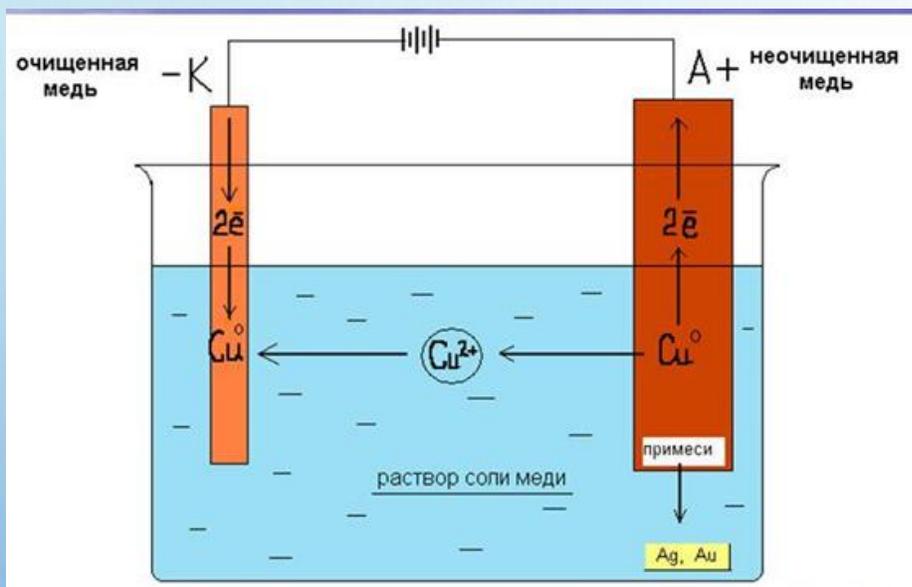
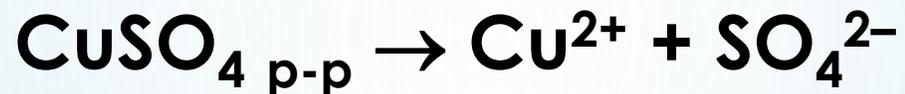
Суммарное уравнение не пишут. Т.к. не известно относительное содержание катиона металла в каждый момент времени.

При решении задач восстановлением воды на катоде обычно пренебрегают (если не указано иное).

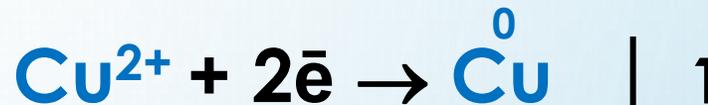
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb ( $H_2$ ) Cu Hg Ag Pt Au

## Рассмотрим электролиз раствора $\text{CuSO}_4$ с растворимым анодом (медным).



К:



A(Cu):



Происходит растворение материала электрода. Металл растворимого анода вновь осаждается на катоде.

Применяют для очистки металлов от примесей (рафинирование).

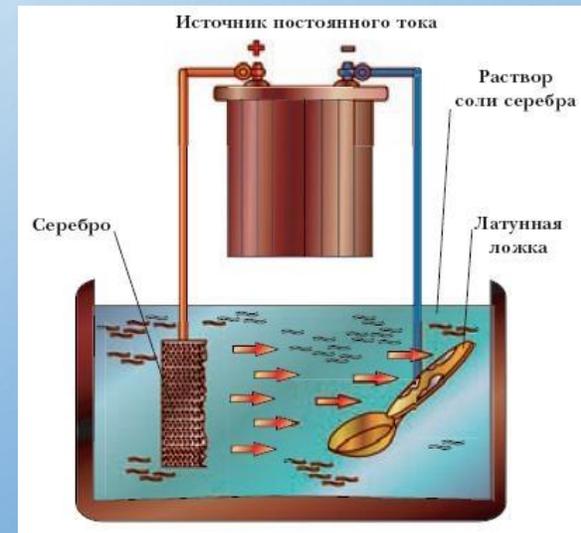
# Применение электролиза

- получение металлов  
(щелочные и щелочно-земельные металлы, алюминий получают только электролизом)
- получение галогенов, водорода, кислорода, фтора
- получение щелочей
- получение органических соединений
- защита металлов от коррозии (гальваностегия)

## Гальваностегия



(покрывают серебром, золотом, никелем, хромом, цинком)



- очистка металлов (рафинирование)
- получение окислителей (пероксид водорода)

- изготовление металлических копий (гальванопластика)

- электрофорез

- очистка воды (удаление растворимых примесей)

- в косметологии  
(электроэпиляция)



## КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

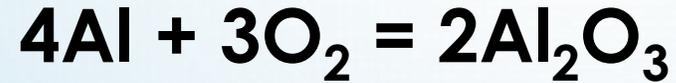
- самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой.

Коррозионные процессы зависят от природы металла, характера среды и температуры.

Различают два вида коррозии – **химическую** и **электрохимическую**.

**Химическая** коррозия обусловлена взаимодействием металлов с веществами, содержащимися в окружающей среде без возникновения электрического тока.

В производственных условиях такими веществами являются помимо  $O_2$  также  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  и др.



**Химическую** коррозию, обусловленную взаимодействием с газами, называют газовой. Основной вклад в газовую коррозию вносит кислород воздуха.

Различные металлы обладают различной устойчивостью по отношению к кислороду.

**Благородные металлы (Au, Pt, Ir) не подвергаются коррозии из-за химической инертности.**

**Некоторые металлы (Al, Zn, Ti, Cr, Ni, Sn, Pb) образуют на воздухе плотные пленки оксидов, которые не разрушаются при изгибе или нагревании. Такие пленки защищают металл от доступа к нему газов и жидкостей и процесс коррозии резко замедляется, хотя металлы активные.**

**Оксидные пленки других металлов (Fe) представляют собой рыхлые, пористые, механически непрочные образования. Они не предохраняют металл от доступа к нему газов и жидкостей. Поэтому такие металлы корродируют особенно быстро.**

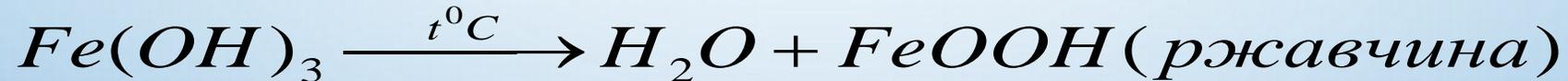
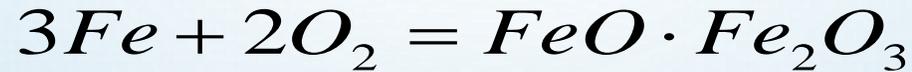


**Коррозионная стойкость металлов зависит и от кислотно-основных свойств оксидных пленок металлов.**

**Например, оксиды на поверхности железа – основные. Поэтому они растворяются в кислотах. Т.е. железо не устойчиво к коррозии в кислой среде.**

**Оксиды цинка и алюминия - амфотерные. Поэтому металлы устойчивы в нейтральной среде, но легко корродируют в кислой и щелочной средах.**

Процесс химической коррозии железа схематично можно представить следующими уравнениями:



Однако, наибольший вред приносит электрохимическая коррозия, связанная с переходом электронов от одних участков металла к другим. Химическая коррозия сопровождается электрохимической и усиливает ее.

- **Электрохимическая** коррозия – разрушение металла в среде электролита, сопровождающееся возникновением внутри системы электрического тока.

**Электрохимическая** коррозия характерна для сред с ионной проводимостью.

Для нее нужна вода или раствор электролита.

Из-за неоднородности металлов и сплавов на поверхности возникают микрогальванические элементы.

Происходит растворение металла (на аноде) и восстановление окислителя (на катоде).

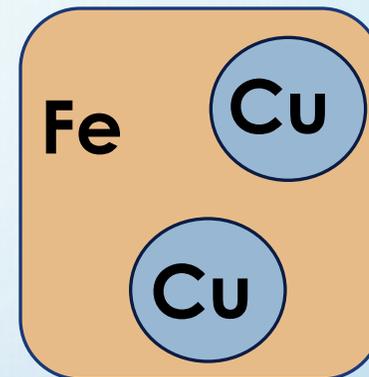
## Рассмотрим поведение железного образца в присутствии примесей меди.

Железо **более активный** металл, чем медь.

Поэтому при соприкосновении с электролитом происходит окисление металла и переход его катионов в раствор.

Т.е. железо является анодом.

Поток электронов перемещается к меди.



### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

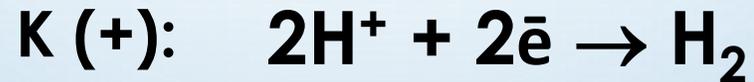
Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

Медные участки являются катодом (+) и на них протекают процессы восстановления.

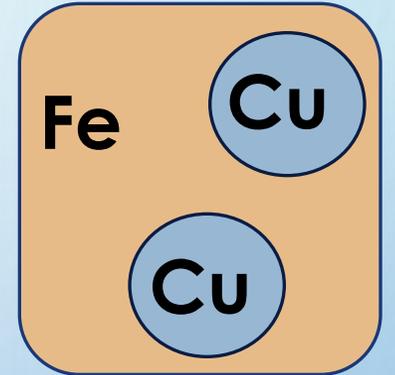
В зависимости от кислотности среды восстанавливается либо кислород, либо протоны, либо вода.

Fe/Cu

pH < 7

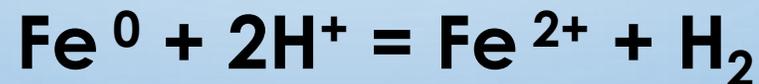


на поверхности меди



Итак, подведем итог:

Водородная  
деполяризация



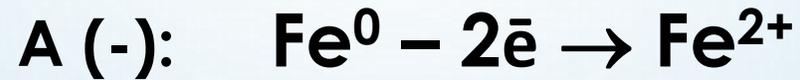
**Деаэрированная** кислая среда.



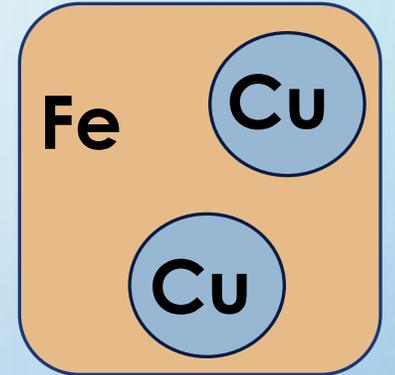
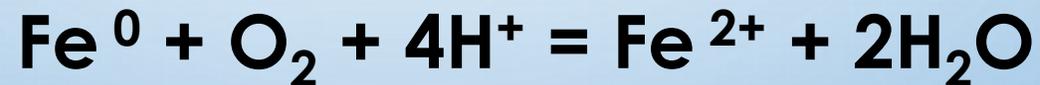
В **аэрированной** кислой среде деполяризация может протекать с участием и кислорода, и протонов.

Fe/Cu

pH < 7



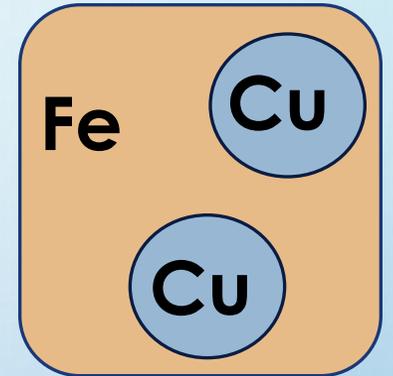
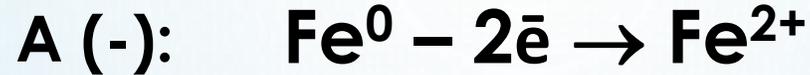
Итак:



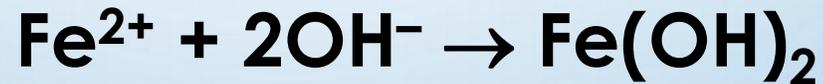
В нейтральной и щелочной **аэрированной** среде пойдет кислородная деполяризация с участием и кислорода, и воды.

Fe/Cu

pH ≥ 7



В растворе:

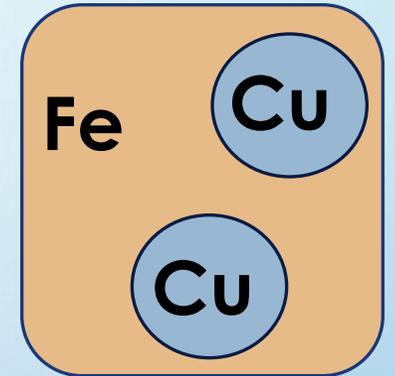
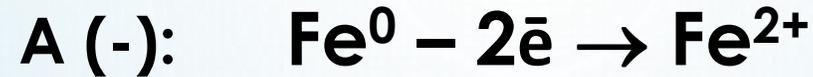


Бурая ржавчина

В **деаэрированной** нейтральной и щелочной среде пойдет деполяризация с участием только молекул воды.

Fe/Cu

pH ≥ 7



В растворе:

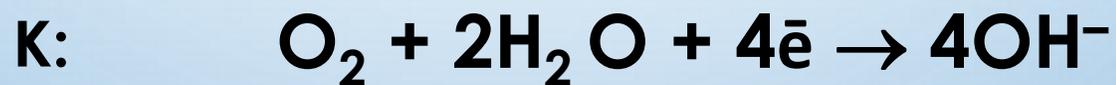




**Какие вещества образуются при повреждении листов оцинкованного железа во влажном воздухе? Приведите электронные и молекулярные уравнения протекающего процесса.**

Цинк более активен, чем железо (находится левее в ряду активности), поэтому при контакте 2-х металлов будет разрушаться он; освобождающиеся электроны будут перемещаться на железо, на поверхности которого происходит процесс восстановления окислителя.

Fe/Zn



Молекулярные уравнения:

Первичный процесс коррозии:



Вторичный процесс, протекающий при коррозии:  
гидроксид цинка разлагается с выделением  $\text{H}_2\text{O}$ .



Продукты коррозии – смесь  $\text{ZnO}$  и гидроксида цинка.

Скорость электрохимической коррозии тем больше, чем дальше друг от друга расположены металлы а ряду напряжений, и чем выше температура окружающей среды.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

Коррозия наносит большой ущерб.  
Поэтому существуют методы защиты от коррозии.

## Методы защиты от коррозии

### 1. Нанесение защитных покрытий:

#### а) неметаллических:

- неорганические - эмали;
- органические – пленки лаков, красок, пластмасс, резины, битума.

#### б) химических – искусственно создаваемые поверхностные пленки (оксидные, нитридные и др.);

#### в) металлических – покрывают тонким слоем другого металла (хромирование, цинкование, лужение и др.).



## 2. Электрохимические методы защиты:

а) протекторная защита заключается в соединении защищаемого изделия проводником с протектором – пластиной из более активного металла (Al, Mg, Zn). В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, предохраняя от коррозии металлическое изделие.

б) катодная защита заключается в соединении защищаемого изделия с катодом внешнего источника тока, вследствие чего изделие становится катодом.

Анодом служит вспомогательный, обычно стальной, электрод (кусочек металла), который и разрушается в процессе коррозии.



### **3. Специальная обработка электролита или среды:**

- а) введение веществ-ингибиторов, замедляющих коррозию;**
- б) удаление растворенного в воде воздуха.**

### **4. Легирование:**

**добавки в состав металла/сплава специальных компонентов, замедляющих коррозию.**

**Спасибо  
за  
внимание!**