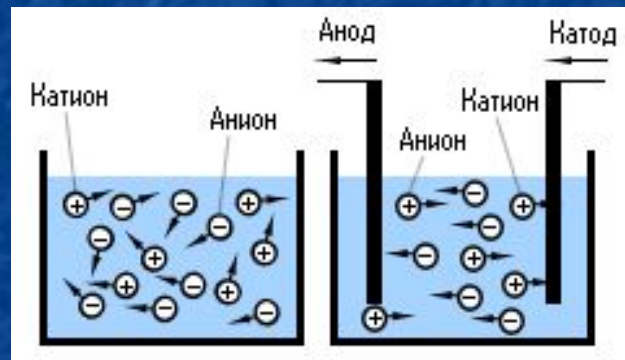


Электролиз

это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.



Сущность электролиза:

за счет электрической энергии осуществляются химические реакции

- восстановления катионов на катоде (-)
- окисления анионов на аноде (+),

которые не могут протекать самопроизвольно.

Электролиз расплавов

ХАРАКТЕРИСТИКА:

- энергетически ёмкий (электролиты плавятся при очень высоких температурах);
- при плавлении разрушаются кристаллические решётки;
- в расплаве беспорядочно двигаются *не гидратированные* ионы.

ПРИМЕНЕНИЕ:

Электролиз расплава солей или оксидов – для получения высокоактивных металлов (калия, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой.

Примеры электролиза расплавов

- 1. NaCl**
K(-): $\text{Na}^+ + 1e \rightarrow \text{Na}^0$
A(+): $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$
 $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$
- 2. FeF₃**
K(-): $\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0 \quad | \times 2$
A(+): $2\text{F}^- - 2e \rightarrow \text{F}_2^0 \quad | \times 3$
 $2\text{FeF}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{F}_2$
- 3. Na₂SO₄**
K(-): $2\text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Na}^0 \quad | \times 2$
A(-): $2\text{SO}_4^{2-} - 4e \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$
 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Na} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$
- 4. Na₂CO₃**
K(-): $2\text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Na}^0 \quad | \times 2$
A(-): $2\text{CO}_3^{2-} - 4e \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$
 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{Na} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$
- 5. KOH**
K(-): $\text{K}^+ + 1e \rightarrow \text{K}^0 \quad | \times 4$
A(+): $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $4\text{KOH} \rightarrow 4\text{K} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Электролиз растворов

- **процесс более энергетически выгодный, чем электролиз расплавов**
- **при электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы**
- **при выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде исходят из положения, что протекает та реакция, которая требует наименьшей затраты энергии.**

Ряд напряжений металлов

Li K Rb Ba Ca Na Mg Al | Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H | Cu Hg Ag Pt Au

Чем правее металл (больше алгебраическое значение электродного потенциала), тем меньше энергии расходуется на разрядку его ионов.

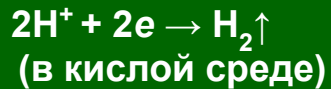
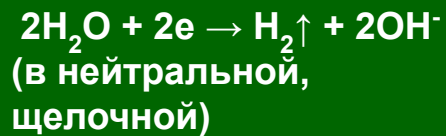
Если в растворе катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , то последовательность выделения на катоде: Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} и только после исчезновения в растворе ионов металлов начнется разрядка ионов H^+ .

Катодные процессы

не зависят от материала катода,
зависят от положения металла в ряду напряжений

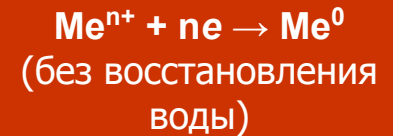
Li K Rb Ba Ca Na Mg Al | Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H | Cu Hg Ag Pt Au

Только:



(Me^{n+} - в растворе)

Одновременно:



Анодные процессы

зависят от материала анода и от природы аниона

ПРОЦЕССЫ НА АНОДЕ:

- с растворимым анодом
- с нерастворимым анодом (поведение кислородсодержащих и бескислородных кислотных остатков)

Растворимый анод /активный, расходуемый/

Электролиз растворов солей с анодом (Cu, Zn, Fe, Ag и др.):

- не зависит от аниона соли,
- окисление материала анода (его растворение),
- перенос металла с анода на катод,
- концентрация соли в растворе не меняется.

Пример: электролиз раствора (CuCl₂, KCl, CuSO₄) с медным анодом на аноде, вместо разрядки ионов (Cl⁻ и выделения хлора) протекает окисление анода (Cu⁰ → Cu²⁺ в раствор), на катоде выделяется медь.



Конкурирующие реакции на электродах :

- на аноде — окисление анионов и гидроксид-ионов, анодное растворение металла (материала анода);
- на катоде — восстановление катиона соли и H⁺, восстановление катионов Meⁿ⁺, полученных при растворении анода

Применение: при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений, гальваностегии, гальванопластике.

Нерастворимый анод

Конкурирующие процессы при электролизе с инертным анодом (графит, платина) – два окислительных и восстановительных процесса:

- на аноде — окисление анионов и OH^- ,
- на катоде — восстановление катионов и ионов H^+ .

В ряду (\rightarrow) уменьшается восстановительная активность анионов (способность отдавать электроны):

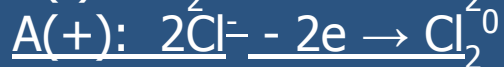


ПРАВИЛА

1. Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , а также F^- и OH^-) – не окисляются, а окисляются молекулы воды, выделяется кислород:
$$2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+,$$
$$4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$$
2. Анионы бескислородных кислот (галогенид-ионов) – окисляются без окисления воды (выделяются свободные галогены):
$$\text{Ac}^{m-} - me \rightarrow \text{Ac}^0.$$
3. При окислении анионов органических кислот происходит процесс:
$$2 \text{RCOO}^- - 2e \rightarrow \text{R-R} + 2\text{CO}_2.$$

Пример 1. Разряжается анион соли и вода:

а) электролиз раствора NaCl:



б) электролиз раствора MgCl₂:

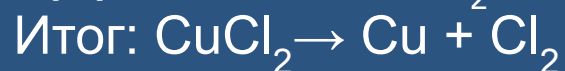
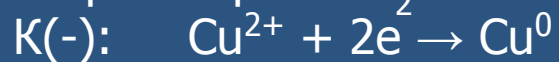


в) электролиз раствора CaI₂:



Пример 2. Разряжаются катион и анион соли:

электролиз раствора CuCl_2 :



Пример 3. Разряжаются катион соли и вода:

а) электролиз раствора $ZnSO_4$



б) электролиз раствора $CuSO_4$:



в) электролиз раствора $Cu(NO_3)_2$:



г) электролиз раствора FeF_3 :

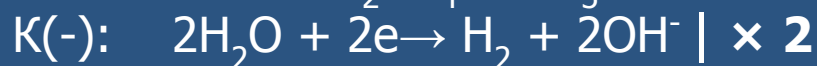


д) электролиз раствора $AgNO_3$:



Пример 4. Разряжается только вода:

Электролиз раствора Na_2SO_4 , KNO_3



При электролизе водного раствора соли активного металла кислородсодержащей кислоты (например, KNO_3) ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются.

На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, и электролиз раствора нитрата калия сводится к электролитическому разложению воды.

Пример 5.

Электролиз растворов щелочей

Раствор NaOH , KOH :



Применение электролиза

- получение щелочей, хлора, водорода, алюминия, магния, натрия, кадмия
- очистка металлов (меди, никеля, свинца)
- защита от коррозии

Закон Фарадея

Зависимость количества вещества, образовавшегося при электролизе, от времени и силы тока описывается:

$$m = (\mathcal{E} / F) \cdot I \cdot t = (M / (n \cdot F)) \cdot I \cdot t,$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества (г);

\mathcal{E} — эквивалентная масса вещества (г/моль);

M — молярная масса вещества (г/моль);

n — количество отдаваемых или принимаем электронов;

I — сила тока (А);

t — продолжительность процесса (с);

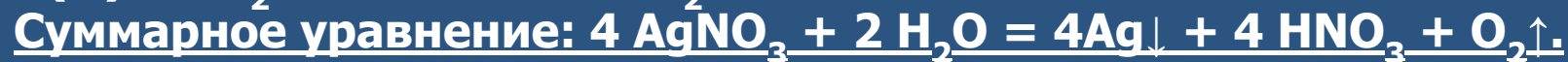
F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96500$ Кл/ моль = $26,8$ А· ч / моль).

ЗАДАЧА

Электролиз 400 г 8,5%-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение:

При электролизе водного раствора AgNO_3 на катоде происходит восстановление ионов Ag^+ , а на аноде — окисление молекул воды:



По условию: $\nu(\text{AgNO}_3) = 400 \cdot 0,085 / 170 = 0,2$ (моль).

При полном электролитическом разложении данного количества соли:

$$\nu(\text{Ag}) = 0,2 \text{ моль, } m(\text{Ag}) = 0,2 \cdot 108 = 21,6 \text{ (г)}$$

$$\nu(\text{O}_2) = 0,05 \text{ моль, } m(\text{O}_2) = 0,05 \cdot 32 = 1,6 \text{ (г)}.$$

Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит $21,6 + 1,6 = 23,2$ (г).

При электролизе образовавшегося раствора азотной кислоты разлагается вода: $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.

Потеря массы раствора за счет электролиза воды: $25 - 23,2 = 1,8$ (г).

Количество разложившейся воды равно: $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1,8/18 = 0,1$ (моль).

На электродах выделилось:

$\nu(\text{H}_2) = 0,1$ моль, $m(\text{H}_2) = 0,1 \cdot 2 = 0,2$ (г)

$\nu(\text{O}_2) = 0,1/2 = 0,05$ (моль), $m(\text{O}_2) = 0,05 \cdot 32 = 1,6$ (г).

Общая масса кислорода, выделившегося на аноде в двух процессах, равна: $1,6 + 1,6 = 3,2$ г.

В оставшемся растворе содержится азотная кислота:

$\nu(\text{HNO}_3) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0,2$ моль, $m(\text{HNO}_3) = 0,2 \cdot 63 = 12,6$ (г). Масса раствора после окончания электролиза: $400 - 25 = 375$ (г). Массовая доля азотной кислоты: $\omega(\text{HNO}_3) = 12,6/375 = 0,0336$, или 3,36%.

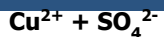
Ответ:

$\omega(\text{HNO}_3) = 3,36\%$, на катоде выделилось 21,6 г Ag и 0,2 г H_2 ,
на аноде — 3,2 г O_2 .

ЗАДАЧИ

Составьте схемы электролиза водных растворов: а) сульфата меди б) хлорида магния
сульфата калия.

Во всех случаях электролиз проводится с использованием угольных электродов
Решение.



Ионы меди могут восстанавливаться, на катоде в водном растворе. Сульфат-ионы в водном растворе не окисляются, поэтому на воды. Схема электролиза:



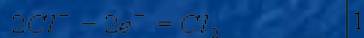
или



б) Диссоциация хлорида магния в водном растворе:
 MgCl_2



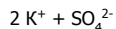
Ионы магния не могут восстанавливаться в водном растворе (идет восстановление воды), хлорид-ионы — окисляются. Схема электролиза:



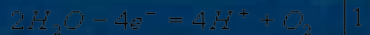
или



в) Диссоциация сульфата калия в водном растворе:
 K_2SO_4



Ионы калия и сульфат-ионы не могут разряжаться на электродах в водном растворе, следовательно, на катоде будет протекать восстановление, а на аноде — окисление воды. Схема электролиза:



или, учитывая, что $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$ (осуществляется при перемешивании),
 $2\text{H}_2\text{O}$



