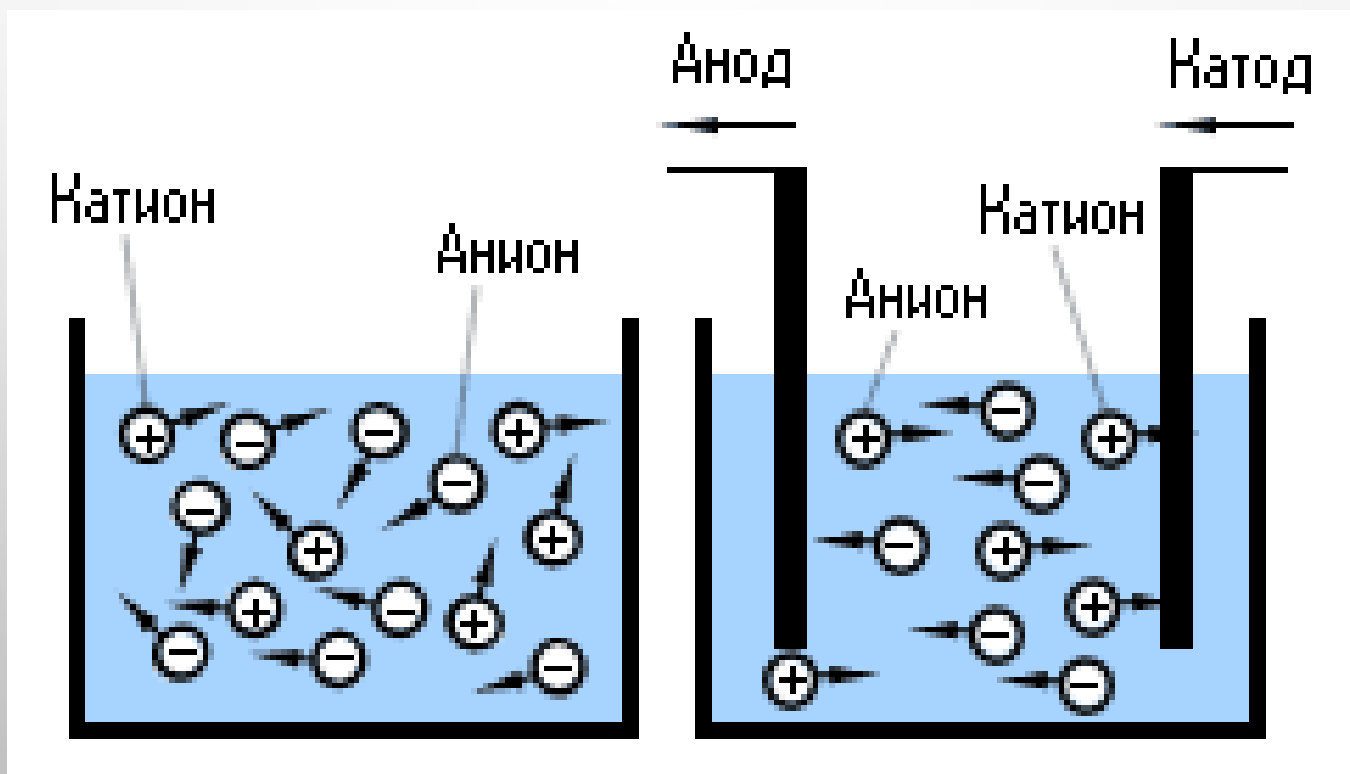
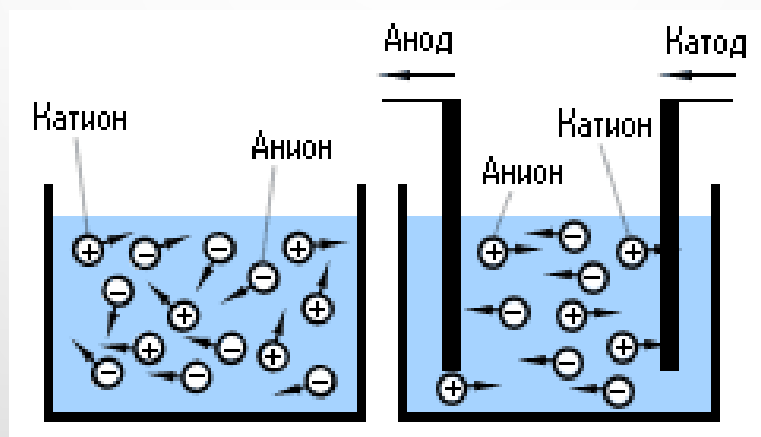


Электролиз



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



на **катоде (-)** протекает **восстановление**,
на **аноде (+)** - **окисление**

Электролиз расплавов

ХАРАКТЕРИСТИКА:

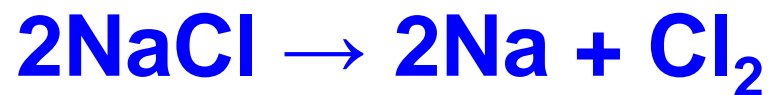
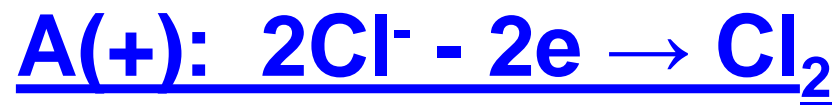
- энергетически ёмкий (электролиты плавятся при очень высоких температурах);
- при плавлении разрушаются кристаллические решётки;
- в расплаве беспорядочно двигаются *негидратированные* ионы.

ПРИМЕНЕНИЕ:

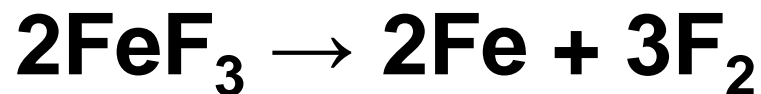
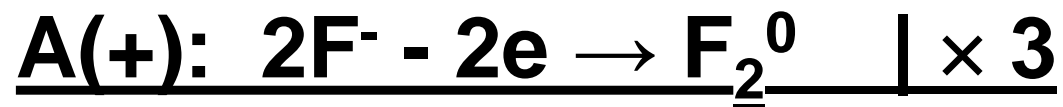
Электролиз расплава солей или оксидов – для получения высокоактивных металлов (калия, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой.

Примеры электролиза расплавов

1. NaCl



2. FeF₃

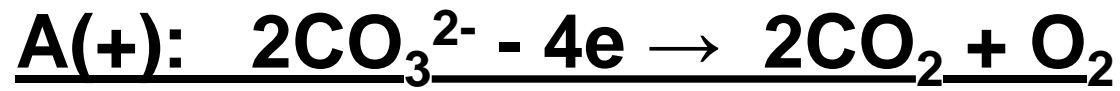


Примеры электролиза расплавов

3. Na_2SO_4

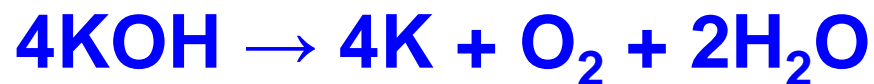


4. Na_2CO_3



Примеры электролиза расплавов

5. КОН



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:



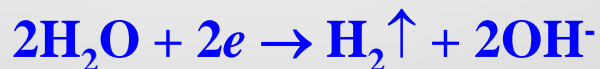
(в нейтральной,
щелочной среде)



(в кислой среде)

(Me^{n+} - в растворе)

Одновременно:



(без
восстановления
воды)

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

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 Me^{n+} , полученных при растворении анода

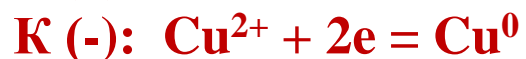
Применение: при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений, в гальваностегии, в гальванопластике.

Растворимый анод

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 (CuCl_2 , CuSO_4) с медным анодом на аноде, вместо разрядки ионов (Cl^- и выделения хлора) протекает окисление анода ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в раствор), на катоде выделяется медь.



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):



Нерастворимый анод

Основные положения:

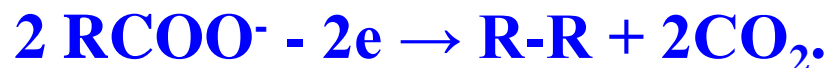
1. Анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , а также F^- и OH^-) – не окисляются, а **окисляются молекулы воды**, выделяется кислород:



2. Анионы бескислородных кислот (галогенид-ионов) – окисляются без окисления воды (выделяются свободные галогены):

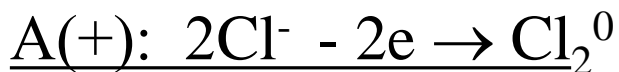


3. При окислении анионов органических кислот происходит процесс:

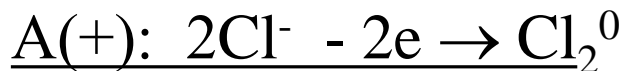


Разряжается анион соли и вода:

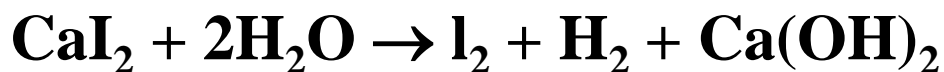
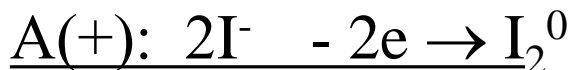
а) электролиз раствора **NaCl**



б) электролиз раствора **MgCl₂**

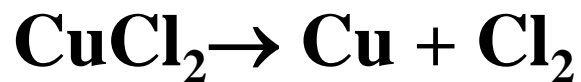
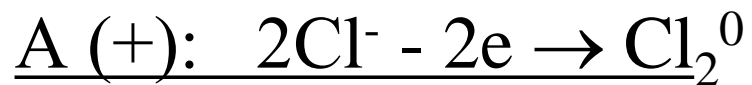
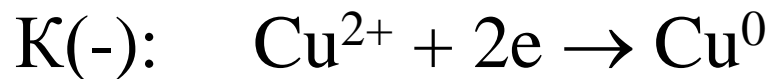


в) электролиз раствора **CaI₂**



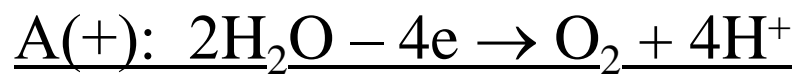
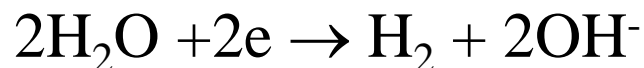
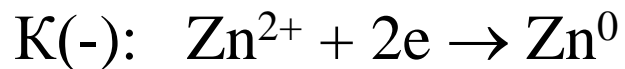
Разряжаются катион и анион соли:

электролиз раствора CuCl_2

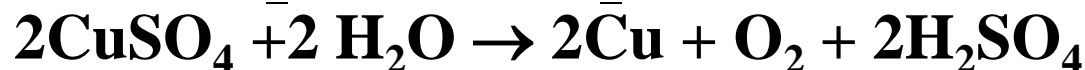
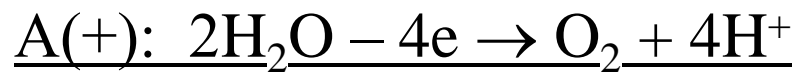
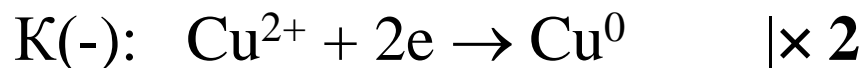


Разряжаются катион соли и вода:

а) электролиз раствора ZnSO_4

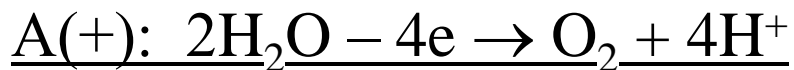
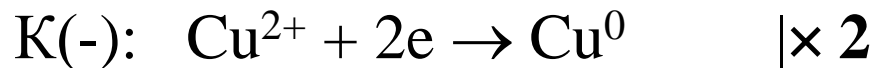


б) электролиз раствора CuSO_4 :

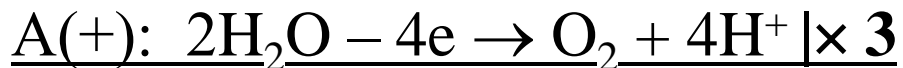
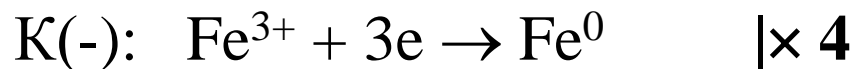


Разряжаются катион соли и вода:

в) электролиз раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

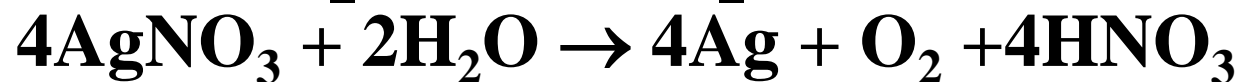
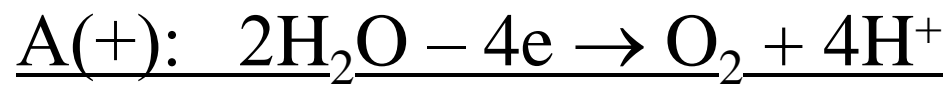
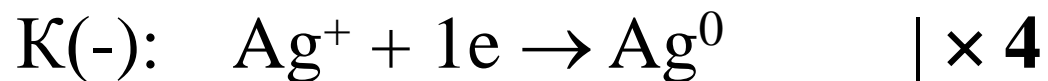


г) электролиз раствора FeF_3 :



Разряжаются катион соли и вода:

д) электролиз раствора AgNO_3 :

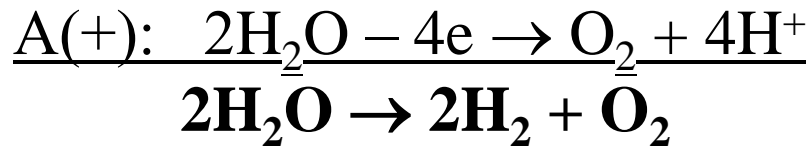
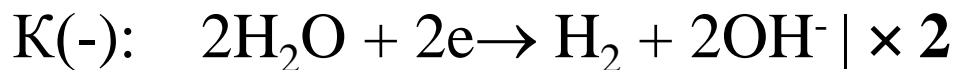


Разряжается только вода:

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

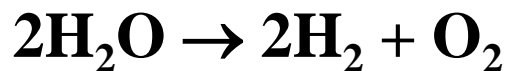
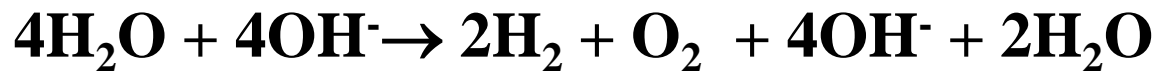
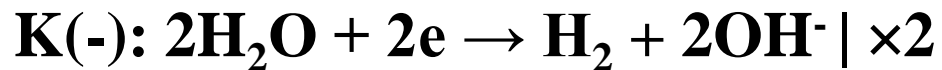
На **катоде** выделяется **водород**, а на **аноде** — **кислород**, и электролиз сводится к электролитическому разложению **воды**.

Электролиз растворов Na_2SO_4 , KNO_3



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).

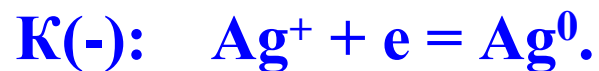
Задача

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

При полном электролитическом разложении данного количества соли:

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

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

Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит:

$$21,6 + 1,6 = \mathbf{23,2} \text{ (г).}$$

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: $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,8/18 = 0,1$ (моль).

На электродах выделилось:

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

$n(\text{O}_2) = 0,1/2 = 0,05$ (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:

$n(\text{HNO}_3) = n(\text{AgNO}_3) = 0,2$ 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: $\omega(\text{HNO}_3) = 12,6/375 = 3,36\%$.

Ответ: на катоде выделилось **21,6 г Ag** и **0,2 г H₂**,
на аноде — **3,2 г O₂**.