

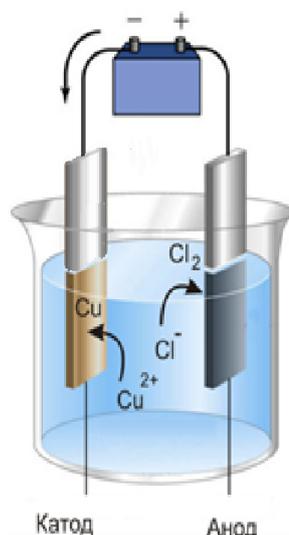
ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, Т. А. Колевич,

§ 1. Понятие об электролизе

Проведем следующий опыт. Поместим в раствор хлорида меди(II) две металлические пластинки, подключенные к источнику постоянного тока. В результате будут наблюдаться следующие явления:

1. Электрод, заряженный отрицательно (катод), постепенно покрывается красным налетом меди.
2. На электроде, заряженном положительно (анод), образуются пузырьки газа – хлора (см. рисунок).



Электролиз раствора хлорида меди(II)

Объясняется это следующим образом. Хлорид меди(II) CuCl_2 в водном растворе диссоциирует на ионы:



При пропускании электрического тока через этот раствор положительно заряженные **катионы** меди (Cu^{2+}) движутся к отрицательно заряженному электроду – **катоде**. Достигнув катода, ионы меди принимают электроны, превращаясь в атомы меди:

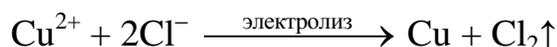


Отрицательно заряженные **анионы** хлора (Cl^-) движутся к положительно заряженному электроду – **аноду**. Достигнув анода, ионы хлора

отдают электроны, превращаясь в атомы хлора, а затем в молекулы Cl_2 , который выделяется в виде газа:



Сложим записанные уравнения, и получим ионное уравнение реакции, протекающей при пропускании электрического тока через раствор хлорида меди(II):



Уравнение протекающей реакции в молекулярной форме:



В результате пропускания электрического тока через раствор хлорида меди(II) протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой катионы меди восстанавливаются до металла, анионы хлора – окисляются с образованием простого вещества хлора.

Электрический ток проводят не только растворы электролитов, но также расплавленные соли, щелочи и оксиды металлов, при этом также происходят окислительно-восстановительные реакции. Такой процесс называется **электролизом**.

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита

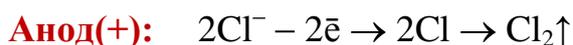
При электролизе **катод(-)** имеет отрицательный заряд, к нему движутся положительно заряженные катионы, которые принимают электроны и **восстанавливаются**.

Анод(+) – электрод, который имеет положительный заряд, к нему движутся отрицательно заряженные анионы, они отдают электроны аноду и **окисляются**.

§ 2. Электролиз расплавов

В расплавах солей, так же, как и в их растворах, присутствуют катионы металла и анионы кислотного остатка. Не все соли могут образовывать расплавы. Например, некоторые соли при нагревании разлагаются (карбонаты, нитраты, соли аммония). В то же время для ряда солей электролиз их расплавов вполне осуществим, и даже используется в промышленности. Это в основном электролиз расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Рассмотрим электролиз расплава NaCl, который применяется в процессе промышленного получения натрия и хлора. Температура плавления NaCl составляет 801 °С. В расплаве хлорида натрия имеются катионы натрия и анионы хлора. При пропускании электрического тока катионы натрия движутся к катоду, принимают электроны и восстанавливаются до металлического натрия; анионы хлора – к аноду, отдают электроны и окисляются сначала до атомарного хлора, затем образуются молекулы Cl₂. Запишем уравнения катодного и анодного процессов.



Суммарное уравнение:



Электролиз расплава хлорида кальция ($t_{\text{пл.}} = 772$ °С) используется в промышленности для получения металлического кальция:



Обратите внимание, что самопроизвольно подобные реакции протекать не могут! Наоборот, щелочные и щелочноземельные металлы активно соединяются с галогенами (следовательно, при обычных условиях должны протекать обратные реакции). Таким образом, в процессах электролиза для осуществления невозможных при обычных условиях реакций используется энергия электрического тока.

Основной промышленный способ получения алюминия – электролиз расплава оксида алюминия



Температура плавления Al₂O₃ чрезвычайно высока и составляет 2050 °С. В связи с этим в процессе промышленного получения алюминия используют не оксид алюминия, а смесь Al₂O₃ с криолитом Na₃AlF₆, температура плавления которой существенно ниже (950 °С).

§ 3. Особенности электролиза водных растворов

Электролиз водных растворов солей осуществить гораздо проще. Для этого необходим подходящий сосуд, электроды и низковольтный источник постоянного тока, в качестве которого подходит даже обычная батарейка.

Несмотря на простоту практического осуществления, записать уравнения химических реакций, протекающих при электролизе водных

растворов, труднее, чем в случае электролиза расплавов. Объясняется это тем, что при электролизе водных растворов в реакции могут участвовать не только ионы электролита, но и молекулы воды.

При электролизе водного раствора соли или щелочи на **катоде**, в зависимости от активности восстанавливающегося металла, возможны следующие реакции:

- Восстановление катионов металла (Me^{n+}):
 $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$
- Восстановление водорода из воды:
 $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

Легче всего восстанавливаются наименее активные металлы, расположенные в ряду активности после водорода.

Наиболее активные металлы являются сильными восстановителями, поэтому обратный процесс – восстановление активных металлов из соединений – осуществить сложно. В связи с этим, при электролизе водных растворов солей активных металлов на катоде протекает восстановление не катионов этих металлов, а воды с образованием водорода.

Для металлов со средней химической активностью, расположенных в ряду активности после алюминия, на катоде происходят одновременно две реакции – образование водорода и выделение металла.

В общем виде схема катодных процессов электролиза водных растворов солей выглядит следующим образом:

Схема катодных процессов:

Н																
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}
Только: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$						Одновременно: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M$						Только: $M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M$				

При электролизе водного раствора соли или щелочи на **аноде**, в зависимости от природы аниона, возможны следующие реакции:

- Окисление анионов (An^{n-}), образующихся при диссоциации соли или щелочи:
 $An^{n-} - n\bar{e} \rightarrow An$

Для щелочи: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

- Окисление воды:

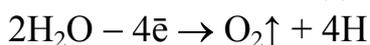


Схема анодных процессов:

I^-	Br^-	Cl^-	OH^-	F^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}
$2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$			$4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$				

Отсюда следует, что при электролизе растворов галогенидов (кроме фтора) на аноде происходит выделение галогена. При электролизе растворов щелочей и солей кислородсодержащих кислот на аноде выделяется кислород.

§ 4. Примеры электролиза водных растворов солей

✚ Электролиз раствора хлорида меди CuCl_2

Медь располагается в ряду активности после водорода, поэтому на катоде выделяется металлическая медь:



На аноде образуется хлор:



Суммарное уравнение:

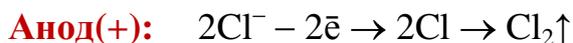


✚ Электролиз раствора NaCl

В отличие от электролиза расплава хлорида натрия, в процессе электролиза его водного раствора участвуют молекулы воды. Натрий располагается в ряду активности перед алюминием, поэтому на катоде восстанавливаются не катионы натрия, а вода, при этом выделяется водород и образуются гидроксид-ионы:



На аноде выделяется хлор:



Суммарное уравнение:



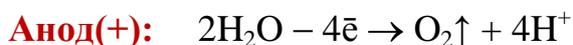
Таким образом, в процессе электролиза водного раствора хлорида натрия на аноде выделяется хлор, на катоде – водород, а в растворе образуется гидроксид натрия. Эта реакция используется в промышленности для получения гидроксида натрия и хлора. При промышленном осуществлении электролиза водного раствора хлорида натрия с целью получения гидроксида натрия и хлора катодное и анодное пространства электролизера разделяют мембраной либо пористой керамической перегородкой (диафрагмой) во избежание взаимодействия продуктов электролиза между собой.

Электролиз раствора CuSO_4

Медь располагается в ряду активности после водорода, поэтому на катоде восстанавливается металл:



На аноде протекает окисление воды, выделяется кислород и образуются катионы водорода:



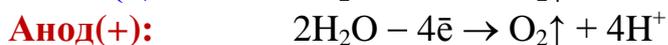
Суммарное уравнение:



Таким образом, при электролизе водного раствора медного купороса на катоде выделяется медь, на аноде – кислород, в растворе образуется серная кислота.

⚡ Электролиз раствора Na_2SO_4

Натрий располагается в ряду активности перед алюминием, поэтому на катоде протекает восстановление воды. На аноде происходит окисление воды.



Суммарное уравнение:



В данном случае, протекает электролиз воды, соль только увеличивает электропроводность раствора (напомним, что чистая вода очень плохо проводит электрический ток).

Такой же процесс (разложение воды) будет протекать при электролизе растворов фторидов, сульфатов, нитратов, фосфатов и карбонатов активных металлов (расположенных в ряду активности до алюминия включительно), растворов HF , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и растворов щелочей.

Обратите внимание, что электролизом водных растворов фтороводородной кислоты и фторидов нельзя получить F_2 , так как в этом случае на аноде будет выделяться кислород.

⚡ Электролиз раствора NiCl_2

Никель располагается в ряду активности между алюминием и водородом, поэтому на катоде протекают одновременно две реакции – образование водорода и выделение никеля:



На аноде образуются молекулы Cl_2 :



В случае электролиза водного раствора NiCl_2 одновременно протекают два процесса:



Можно сделать вывод, что электролизом водных растворов нельзя получить металлы, расположенные в ряду активности до алюминия включительно, так как в этом случае, вместо металла, на катоде будет выделяться водород.

Обобщение

- **Электролизом** называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита.
- Отрицательно заряженный электрод, к которому движутся катионы, называется **катодом**. На катоде протекают процессы **восстановления**.
- Положительно заряженный электрод, к которому движутся анионы, называется **анодом**. На аноде протекают процессы **окисления**.
- При электролизе водных растворов в реакции могут участвовать не только ионы электролита, но и молекулы воды.

Вопросы и задания

1. Что такое электролиз?
2. Какие заряды (положительный или отрицательный) имеют катод и анод при электролизе?
3. Какие процессы (окисление или восстановление) протекают на катоде и аноде при электролизе?
4. Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде, а также суммарные уравнения электролиза водных растворов следующих веществ:
$$\text{KBr, NaI, SnCl}_2, \text{NaOH, Hg(NO}_3)_2.$$
5. Что произойдет, если при электролизе раствора иодида натрия в электролит добавить крахмал?
6. Как получают натрий, кальций и алюминий в промышленности? Напишите уравнения реакций этих процессов.
7. Электролизом водного раствора хлорида натрия без диафрагмы получают раствор гипохлорита натрия, использующийся в качестве отбеливателя. Напишите уравнение реакции его образования в данном процессе.