# Тема: Электролиз расплавов и растворов

Учебный материал, задания с решением и для самостоятельной работы

Составитель: профессор Литвинова Т.Н.

#### Теоретическая часть.

Электролиз — совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих под действием постоянного электрического тока на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита.

При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне. Электролиз проводят в особых приборах — электролизерах. Это сосуд с раствором или расплавом электролита и опущенными в него электродами из металла или графита. К электродам прикладывают разность потенциалов от внешнего источника постоянного тока. Катод отдает электроны частицам вещества в электролите и восстанавливает их. Анод отбирает электроны от частиц в электролите, окисляя их.

При электролизе процессы окисления и восстановления протекают на различных электродах – аноде и катоде.

**Анод** — это электрод, на котором происходит процесс **окисления**. При электролизе анод заряжен **положительно**.

**Катод** — это электрод, на котором происходит процесс **восстановления**. При электролизе катод заряжен **отрицательно**.

На окислительно-восстановительные процессы, протекающие при электролизе, влияют различные факторы:

- Природа электролита и растворителя;
- Материал электродов;
- Режим электролиза (напряжение, сила тока, температура). Различают 2 типа электролиза: электролиз расплава и электролиз растворов электролитов.

## Электролиз расплавов оксидов

**На като**де идет восстановление катионов металла:  $Me^{n+}$  +  $n\bar{e} = Me^{0}$ , т.е. на катоде выделяется металл.

**На аноде** окисляется кислород:  $O^{-2} - 2\bar{e} = O_2$ 

Например, электролиз расплава оксида калия:  $2K_2O = 4K + O_2$ 

При изучении алюминия, способов получения металлов, надо знать электролиз оксида алюминия.

Металлический алюминий получают электролизом раствора глинозема  $Al_2O_3$  в расплавленном криолите  $Na_2AlF_6$  при 960-970°C.

Электролиз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно представить следующей схемой:

в расплаве оксид алюминия диссоциирует:  $Al_2O_3 = Al^{3+} + AlO_3^{3-}$ , на катоде восстанавливаются ионы  $Al^{3+}$ :  $Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al^0$ ,

на аноде окисляются ионы  $AlO_3^{3-}$ :  $4AlO_3^{3-} - 12\bar{e} \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$ .

Суммарное уравнение процесса:  $2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$ .

Жидкий алюминий собирается на дне электролизера.

#### Электролиз расплавов оснований

**На катоде** традиционно восстанавливается металл:  $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$  **На аноде** будет окисляться кислород в составе гидроксид-группы:  $4OH^- - 4\bar{e} = 2H_2O + O_2$ 

#### Электролиз расплавов солей

1. Электролиз расплава бескислородной соли:

**На катоде** всегда восстанавливается металл:  $Me^n + n\bar{e} = Me^0$ 

**На аноде** окисляется бескислородный анион:  $A^{n-}$  -  $n\bar{e} = A^{0}$ 

Например: Электролиз расплава NaCl:  $2NaCl = 2Na + Cl_2$ 

**2.Электролиз расплава кислородсодержащей соли** (элемент аниона находится *не* в высшей степени окисления):

**На катоде** всегда восстанавливается металл:  $Me^{n+}$  +  $n\bar{e} = Me^0$ 

**На аноде** будет окисляться элемент аниона:  $SO_3^{2-} - 2\bar{e} = SO_3^{0}$ 

Например, электролиз расплава сульфита натрия:  $Na_2SO_3 = 2Na + SO_3$ 

Сера S в сульфите имеет степень окисления +4, при электролизе она окисляется до +6 ( $SO_3$ ).

3. Электролиз расплава кислородсодержащей соли (элемент аниона <u>в</u> высшей степени окисления):

**На като**де всегда восстанавливается металл:  $Me^{n+}$  +  $n\bar{e} = Me^0$ 

**На аноде:** т.к. элемент уже в высшей степени окисления, то окисляться будет кислород, например:  $2CO_3^{-2} - 4\bar{e} = 2CO_2 + O_2$ 

Например, электролиз расплава карбоната натрия:

 $2Na_2CO_3 = 4Na + 2CO_2 + O_2$ 

Важно понимать, что эти реакции не идут сами по себе. Их протекание возможно только при действии электрического тока.

# Электролиз растворов

На катоде могут протекать следующие реакции восстановления.

Катодные процессы:

LiKCaNaMgAl MnZnFeNiSnPbH2CuHgAgPtAuLi\*K\*Ca²\*Na\*Mg²\*Al³\*Mn²\* Zn²\* Fe²\* Ni²\* Sn²\* Pb²\*2H\*Cu²\*Hg₂²\*Ag\*Pt²\*Au³\*Восстанавливается вода:Восстанавливаются катионы Восстанавливаются $2H_2O+2\bar{e}=H_2\uparrow+2OH^-;$ металла и вода:  $M^{n+}+n\bar{e}=M^0$ катионы металла: $M^{n+}$  не восстанавливается $2H_2O+2\bar{e}=H_2\uparrow+2OH^ M^{n+}+n\bar{e}=M^0$ 

а) при электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений **после водорода**, происходит выделение металлов на катоде: (-)  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ .

- б) при электролизе растворов солей, содержащих катионы, расположенные между алюминием и водородом, на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода:
- (-)  $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$ ;
- (-)  $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ .
- в) если растворы солей содержат катионы, находящиеся в ряду напряжения до алюминия, то в водном растворе такие ионы восстановленными быть не могут, на катоде выделяется водород:

(-) 
$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$
.

**Процесс на аноде** зависит от материала анода и от природы аниона. **На аноде** протекают реакции **окисления.** 

Анодные процессы:

Кислотный	Анод растворимый	Анод нерастворимый
остаток, Аст-	(медь, железо, цинк)	(графит, золото, платина)
бескислородный	Окисляется металл	Окисление аниона, кроме
	анода	фторида
		Анионы серы, иода, брома, хлора
		(в этой последовательности)
		окисляются до простых веществ:
		$2Cl^{-}-2e \rightarrow Cl_{2}^{0}$ $S^{2-}-2e \rightarrow S^{0}$
кислородный	Окисляется металл	Анионы не окисляются
	анода	В кислотной и нейтральной средах:
	сам анод за счёт	$2H_2O-4\bar{e}=O_2\uparrow+4H^+$
	окисления атомов	В щелочной среде:
	металла посылает	4OH¯−4ē=O <sub>2</sub> ↑+4H <sup>+</sup>
	электроны во	
	внешнюю цепь	

- а) при электролизе растворов, содержащих в своем составе анионы  $F^-$ ,  $SO_4^{\ 2^-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{\ 3^-}$ , а также растворов щелочей окисляется вода и выделяется кислород: (+)  $2H_2O-4\bar{e} \to O_2\uparrow + 4H^+$ .
- б) при окислении анионов  $S^{2-}$ ,  $\Gamma$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  выделяется соответственно, сера, иод, бром, хлор.
- в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс:  $2R-COO^- \rightarrow R-R+2CO_2 \uparrow$ .

**Правила электролиза надо выучить и закрепить при выполнении заданий.** 

#### Примеры заданий с решением

## 1) Анод нерастворимый (например, графитовый).

В растворе идет процесс электролитической диссоциации:



Суммарное уравнение:

 $2H_2O+2Cl^-=H_2\uparrow+Cl_2\uparrow+2OH-.$ 

Учитывая присутствие ионов Na<sup>+</sup> в растворе, составляем молекулярное уравнение: 2NaCl + 2H<sub>2</sub>O электролиз  $H_2\uparrow+Cl_2\uparrow+2NaOH$  (щелочь образуется в катодном пространстве).

## 2) Анод растворимый (например, медный):

Если анод растворимый, то металл анода будет окисляться:  $Cu^0 - 2\bar{e} = Cu^{2+}$ 

Катионы  $Cu^{2+}$  в ряду напряжений стоят после ( $H^+$ ), поэтому они и будут восстанавливаться на катоде:

анод (+) катод (-) 
$$Cu^0 - 2\overline{e} = Cu^{2+}$$
  $Cu^{2+} + 2\overline{e} = Cu^0$  выделение на катоде чистой меди с анода на катод

Концентрация NaCl в растворе не меняется, NaCl =  $Na^+ + Cl^-$ .

# 3) Электролиз раствора сульфата меди (II) на нерастворимом аноде:

(K) 
$$Cu^{2+}+2\bar{e}=Cu^{0}$$
 |2  
(A)  $2H_{2}O-4\bar{e}=O_{2}\uparrow+4H^{+}$  |1

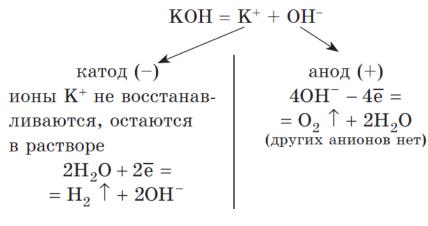
Суммарное ионное уравнение: 
$$2Cu^{2+} + 2H_2O = 2Cu^0 + O_2 \uparrow + 4H^+$$

Суммарное молекулярное уравнение с учетом присутствия анионов  $SO_4^{\ 2-}$  в растворе:

$$\begin{array}{c} 2\mathrm{CuSO_4} + 2\mathrm{H_2O} \xrightarrow{_{\mathrm{ЭЛЕКТРОЛИЗ}}} \\ & \xrightarrow{_{\mathrm{ЭЛЕКТРОЛИЗ}}} 2\mathrm{Cu^0} + \mathrm{O_2} \uparrow + 2\mathrm{H_2SO_4}. \end{array}$$

серная кислота образуется в анодном пространстве

# 4) Электролиз раствора гидроксида калия на нерастворимом аноде:



$$2H_2O+2\bar{e}=H_2\uparrow+2OH^-$$
 |2  
 $4OH^--4\bar{e}=O_2\uparrow+2H_2O$  |1

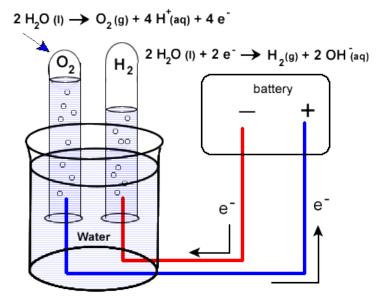
Суммарное ионное уравнение:

 $4H_2O+4OH^-=2H_2\uparrow+4OH^-+O_2\uparrow+2H_2O$ 

Суммарное молекулярное уравнение:

$$2H_2O^{3$$
Лектролиз  $2H_2\uparrow + O_2\uparrow$ 

В данном случае идет только электролиз воды.



Аналогичный результат получим и в случае электролиза растворов  $H_2SO_4,NaNO_3,K_2SO_4$  и др.

# 5) Электролиз ацетата натрия на нерастворимом аноде:

 $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ 

$$K(-)2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$A(+)2CH_3COO^- - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2$$

Общее уравнение электролиза:

$$CH_3COONa + 2H_2O$$
 электролиз

электролиз 
$$H_2 + 2NaHCO_3 + C_2H_6$$

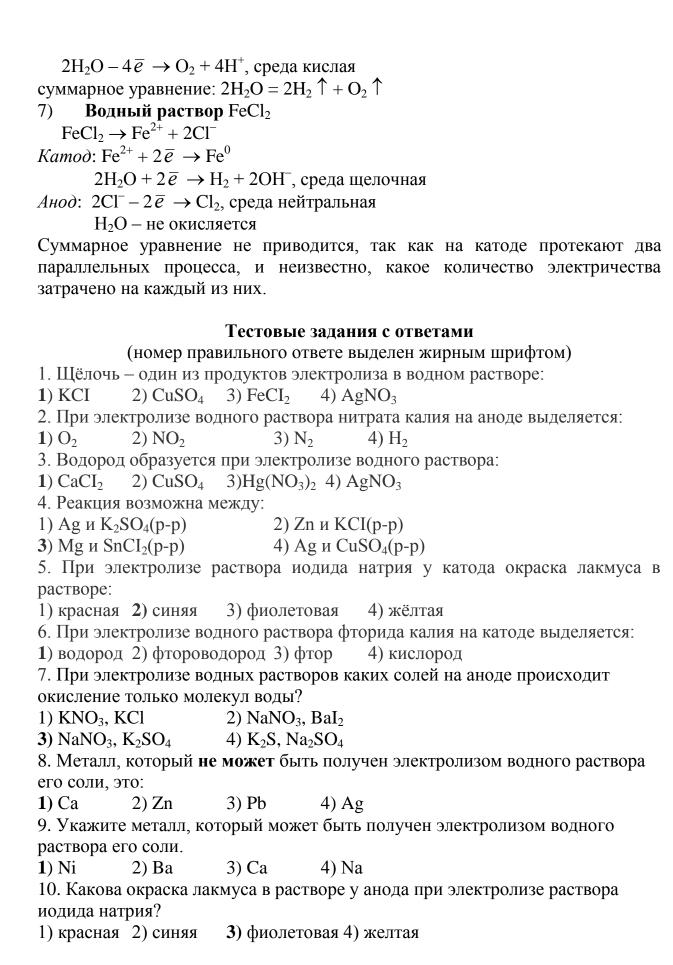
# 6) Водный раствор NaF

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$

 $Kamo\partial$ : ионы  $Na^+$  – **не** окисляются

$$2H_2O + 2\overline{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
, среда щелочная

*Анод*: ионы F<sup>−</sup> – **не** окисляются



#### Задания для самостоятельного решения

1.Установите соответствие между формулой соли и уравнением процесса, протекающего на аноде при электролизе её водного раствора.

## ФОРМУЛА СОЛИ УРАВНЕНИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА

- A) KCl 1)  $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ 2)  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Б) AlBr<sub>3</sub>
- 3)  $2\text{Cl}^- 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$ B) CuSO<sub>4</sub> 4)  $2Br^{-} - 2e \rightarrow Br_{2}^{0}$  $\Gamma$ ) AgNO<sub>3</sub> 5)  $2SO_4^{2-} - 2e \rightarrow S_2O_8^{2-}$

6)  $2NO_3^- - 2e \rightarrow 2NO_2 + O_2$ 

2. Установите соответствие между формулой соли и продуктом, образующимся на инертном аноде при электролизе её водного раствора.

# ФОРМУЛА СОЛИ ПРОДУКТ, ОБРАЗУЮЩИЙСЯ НА АНОДЕ

A) RbSO<sub>4</sub> 1) метан

 $\Gamma$ ) CuSO<sub>4</sub>

Б) CH<sub>3</sub>COOK 2) сернистый газ 3) кислород B) BaBr<sub>2</sub>

4) водород

5) бром

6) этан и углекислый газ

3. Установите соответствие между формулой соли и уравнением процесса, протекающего на катоде при электролизе её водного раствора.

## ФОРМУЛА СОЛИ УРАВНЕНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА

- 1)  $2H_2O 4e \rightarrow O_2 + 4H +$ A)  $Al(NO_3)_3$ 2)  $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Б) CuCl<sub>2</sub>
- 3)  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$ B) SbCl<sub>3</sub> 4)  $Cu^{2+} + 1e \rightarrow Cu^{+}$  $\Gamma$ ) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5)  $Sb^{3+} + 3e \rightarrow Sb^{0}$
- 4. Установите соответствие между названием вещества и способом его получения.

# НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

- 1) раствора LiF А) литий Б) фтор расплава LiF В) серебро 3) раствора MgCl<sub>2</sub> 4) pacтвора AgNO<sub>3</sub> Г) магний 5) расплава Ag<sub>2</sub>O 6) расплава MgCl<sub>2</sub>
- 5. Установите соответствие между формулой вещества и продуктами электролиза водного раствора этого вещества, которые образовались на инертных электродах: к каждой позиции, обозначенной буквой, подберите соответствующую позицию, обозначенную цифрой.

#### ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА

#### ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- $\mathbf{A}$ ) Na<sub>2</sub>S
- **Б)** K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- B) CuSO<sub>4</sub>
- $\Gamma$ ) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- 1)  $H_2, O_2$
- $\mathbf{2}$ ) Cu,  $O_2$
- 3) H<sub>2</sub>, S
- 4) Cu, S
- 5) H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>
- 6. Установите между формулой соли соответствие И продуктом, образующимся на инертном аноде при электролизе её водного раствора.

#### ФОРМУЛА СОЛИ

- A) AlBr<sub>3</sub>
- **Б)** Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- **B)**  $Hg(NO_3)_2$
- $\Gamma$ ) AuCl<sub>3</sub>

# ПРОДУКТ НА АНОДЕ

- 1) Cl<sub>2</sub>
- **2**) O<sub>2</sub>
- 3) H<sub>2</sub>
- 4) Br<sub>2</sub>
- **5**) SO<sub>2</sub>
- **6)** NO<sub>2</sub>
- 7.Установите соответствие между названием вещества и продуктами электролиза его водного раствора.

## НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА

## ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- А) бромид калия
- Б) сульфат меди (II)
- В) бромид меди (II)
- 1) водород, бром, гидроксид калия
- 2) натрий, углекислый газ
- 3) медь, оксид серы (IV)
- 4) медь, кислород, серная кислота
- 5) медь, бром
- 8. Установите соответствие между формулой соли и продуктом, образующимся на катоде при электролизе водного раствора этой соли.

## ФОРМУЛА СОЛИ

# ПРОДУКТ НА КАТОДЕ

- A)  $Mg(NO_3)_2$
- **Б)** Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- $\mathbf{B}$ ) AgNO<sub>3</sub>
- $\Gamma$ ) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- **1**) кислород
- 2) серебро 3) водород
- **4**) ртуть
- 5) натрий
- 6) магний
- 9. Установите соответствие между формулой вещества и продуктами электролиза водного раствора этого вещества, которые образуются на

инертных электродах: к каждой позиции, обозначенной буквой, подберите соответствующую позицию, обозначенную цифрой. ФОРМУЛА

#### ВЕЩЕСТВА ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

A) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1) этан, углекислый газ, водород

Б) NaCl 2) натрий, кислород

В) СН<sub>3</sub>СООNа 3) метан, углекислый газ, водород

Г) NaOH 4) хлор, водород

5) водород, кислород

**10.** Установите соответствие между формулой соли и продуктами электролиза водного раствора этой соли, которые выделились на инертных электродах: к каждой позиции, обозначенной буквой, подберите соответствующую позицию, обозначенную цифрой.

#### ФОРМУЛА СОЛИ ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

A) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
 B) KCl
 Cu, O<sub>2</sub>
 Cu, Br<sub>2</sub>
 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
 Cu, NO<sub>2</sub>
 H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>
 Cu, NO<sub>2</sub>

Желаю успехов