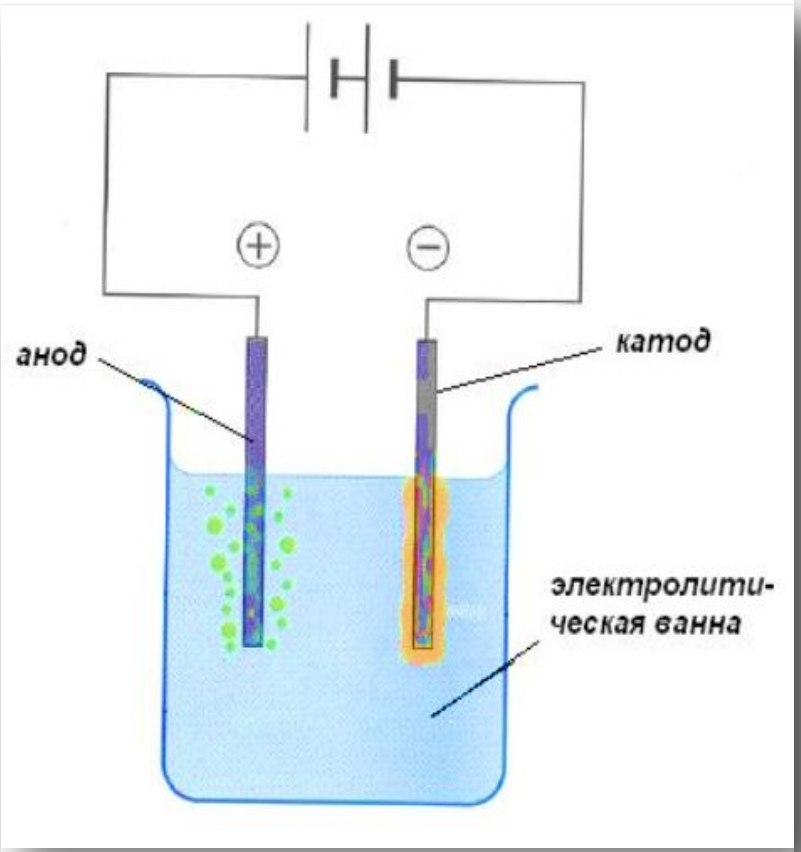


Электролиз

- окислительно-восстановительные процессы на электродах под действием внешнего источника тока

- Раствор или расплав электролита помещают в специальную емкость — электролитическую ванну.
- Отрицательно заряженный электрод - катод притягивает положительно заряженные ионы — катионы.
- Положительно заряженный электрод - анод притягивает отрицательно заряженные частицы анионы.
- Катод выступает в качестве восстановителя, а анод — в качестве окислителя.
- Катод – катионы – восстановление (+е)
- Анод – анионы – окисление (-е)

Электролиз растворов

Катодные процессы

При электролизе растворов солей на катоде наблюдаются следующие закономерности:

1. Если металл в соли — активный (от Li до Al^{3+} включительно), то на катоде ионы металлов не восстанавливаются, идет процесс восстановления молекул воды:

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

2. Если металл в соли – средней активности (между Al^{3+} и H^+), то на катоде восстанавливаются и ион металла, и молекулы воды :

$$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$$

$$2H^+_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0 + 2OH^-$$

Например, при электролизе раствора сульфата железа (II) на катоде будет восстанавливаться (**разряжаться**) и железо, и водород: $Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe^0$

$$2H^+_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0 + 2OH^-$$

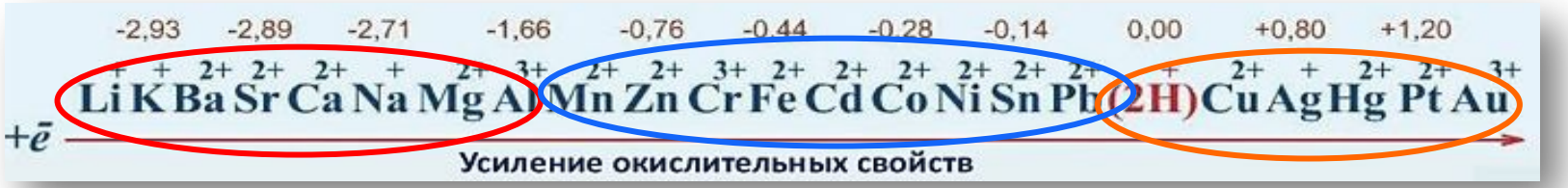
3. Если металл в соли — неактивный (после H), то на катоде восстанавливается только ион металла: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$

Например, при электролизе раствора сульфата меди (II) на катоде будет восстанавливаться медь:

$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$

4. Если на катод попадают катионы водорода H^+, то они и восстанавливаются до молекулярного водорода:

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0$$



Электролиз растворов

Анодные процессы

При электролизе растворов солей на аноде наблюдаются следующие закономерности:

1. Если на анод попадает бескислородный кислотный остаток, то он окисляется до свободного состояния (до степени окисления 0):

$$неMe^{n-} - n\bar{e} = неMe^{0}$$

Например: при электролизе раствора хлорида натрия на аноде окисляются хлорид-ионы:

$$2Cl^{-} - 2\bar{e} = Cl_2^{0}$$

Исключение: при электролизе растворов фторидов окисляются молекулы воды, а не фторид-ионы:

$$2H_2O^{-2} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^{0} + 4H^{+}$$

2. Если на анод попадает кислородсодержащий кислотный остаток, либо фторид-ион, то окислению подвергается вода с выделением молекулярного кислорода:

$$2H_2O^{-2} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^{0} + 4H^{+}$$

3. Если на анод попадает гидроксид-ион, то он окисляется и происходит выделение молекулярного кислорода:

$$4O^{-2}H^{-} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^{0} + 2H_2O$$

4. При электролизе растворов солей карбоновых кислот окислению подвергается атом углерода карбоксильной группы, выделяется углекислый газ и соответствующий алкан.

Например, при электролизе растворов ацетатов выделяется углекислый газ и этан:

$$2CH_3C^{+3}OO^{-} - 2\bar{e} \rightarrow 2C^{+4}O_2 + CH_3\text{-}CH_3$$

Катодные процессы

Катод – **к**атионы – **в**осстановление – **в**зятие электронов – может образоваться **в**одород H_2

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al	Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb	H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Li^+, Rb^+, K^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Be^{2+}, Al^{3+}	Mn^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}	H^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pt^{2+}, Au^{3+}
$2\,H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$ Катион металла M^{n+} не восстанавливается	$M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M^0$ $2\,H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	$M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M^0$ Вода не восстанавливается
$\xrightarrow{+\,n\bar{e}}$ усиление окислительных свойств катионов (способности принимать электроны)		

Анодные процессы

Анод – **а**нионы – **о**кисление – **о**тдача электронов – может образоваться O_2

Инертные аноды (электроды из графита, стеклоуглерода, из металлов с высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов - Au, Pt и др.)		Активные (растворимые) аноды
Окисление простых анионов (кроме фторидов F^-)	$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$; $2Br^- - 2\bar{e} \rightarrow Br_2$ $2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2$; $S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S$	$M^0 - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$
Анионы кислородсодержащих кислот, имеющих центральные атомы в высших степенях окисления (SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и др.), а также ионы F^- на аноде не окисляются. При электролизе растворов солей таких кислот на аноде окисляется вода с выделением кислорода и накоплением в растворе ионов водорода	$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H+$	$M^0 - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$
В щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- (как и в расплаве NaOH)	$4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O$	$M^0 - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$
Окисление анионов карбоновых кислот с выделением оксида углерода (IV)	$2\,RCOO^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\,CO_2 + R\text{-}R$	$M^0 - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$

Суммарные процессы электролиза

Рассмотрим электролиз растворов различных солей.

Например, электролиз раствора сульфата меди.

$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

Катод (–): Cu^{2+}, H_2O $\quad Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ | 2

Анод (+): SO_4^{2-}, H_2O $\quad 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$ | 1

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + 4H^+ + O_2$$

$$+2SO_4^{2-} \qquad\qquad +2SO_4^{2-}$$

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\lightning} 2Cu + 2H_2SO_4 + O_2$$

Электролиз раствора хлорида натрия выглядит так:

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

Катод (–): Na^+, H_2O $\quad 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | 1

Анод (+): Cl^-, H_2O $\quad 2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ | 1

$$2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2OH^- + Cl_2$$

$$+2Na^+ \qquad\qquad +2Na^+$$

$$2H_2O + 2NaCl \xrightarrow{\lightning} H_2 + 2NaOH + Cl_2$$

Электролиз водного раствора K_2CO_3.

$$K_2CO_3 \rightarrow 2K^+ + CO_3^{2-}$$

Катод (–): K^+, H_2O $\quad 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | 2

Анод (+): CO_3^{2-}, H_2O $\quad 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$ | 1

$$4H_2O + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 + 4OH^- + 4H^+$$

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

$$(K_2CO_3) + 2H_2O^{-2} \xrightarrow{\lightning} 2H_2 + O_2 + (K_2CO_3)$$

Электролиз водного раствора $CuCl_2$.

Катод (–): Cu^{2+}, H_2O $\quad Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$ | 1

Анод (+): Cl^-, H_2O $\quad 2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2^0$ | 1

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cu^0 + Cl_2^0$$

$$CuCl_2 \xrightarrow{\lightning} Cu + Cl_2$$

Электролиз раствора NaOH

Катод (–): Na^+, H_2O $\quad 2H^+{}_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | 2

Анод (+): H_2O, OH^- $\quad 4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O$ | 1

$$4H_2O + 4OH^- \rightarrow 2H_2 + O_2 + 4OH^- + H^+$$

$$(NaOH) + 2H_2O^2 \xrightarrow{\lightning} 2H_2 + O_2 + (NaOH)$$

Электролиз расплавов

При электролизе расплава на аноде окисляются анионы кислотных остатков, а на катоде восстанавливаются катионы металлов. Молекул воды в системе нет.

Например: электролиз расплава хлорида натрия.

Катод (–): $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na \mid 2$

Анод (+): $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2 \mid 1$

$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na + Cl_2$

$2NaCl \xrightarrow{\lightning} 2Na + Cl_2$

Электролиз расплава гидроксида натрия.

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Катод (–): $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na \mid 4$

Анод (+): $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O \mid 1$

$4Na^+ + 4OH^- \rightarrow 4Na + O_2 + 2H_2O$

$4NaOH \xrightarrow{\lightning} 4Na + O_2 + 2H_2O$

Многие металлы получают в промышленности электролизом расплавов.

Например, алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплаве криолита. Криолит – $Na_3[AlF_6]$ плавится при более низкой температуре (1100°С), чем оксид алюминия (2050°С). А оксид алюминия отлично растворяется в расплавленном криолите и диссоциирует на ионы:

$$Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

Катод (–): $Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al$

Анод (+): $4AlO_3^{3-} - 12\bar{e} \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$

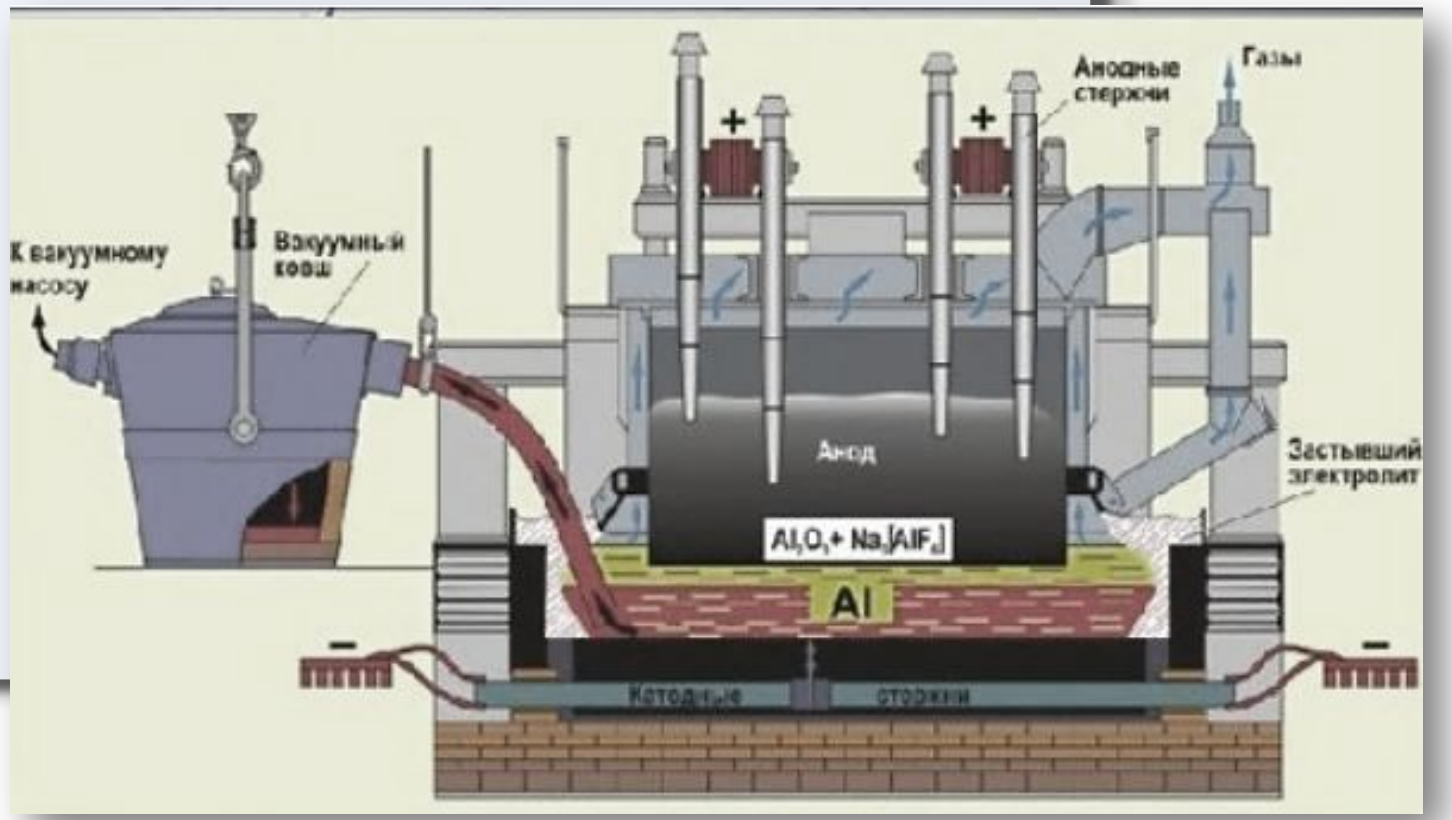
Общее уравнение электролиза раствора оксида алюминия в расплаве криолита:

$$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2$$

В промышленности при электролизе оксида алюминия в качестве электродов используют графитовые стержни.

При этом электроды частично окисляются в выделяющемся кислороде:

$$C + O_2 = CO_2$$



Электролиз с растворимыми электродами

Если материал электродов выполнен из того же металла, который присутствует в растворе в виде соли, или из более активного металла, то на аноде разряжаются не молекулы воды или анионы, а окисляются частицы самого металла в составе электрода.

Например, рассмотрим электролиз раствора сульфата меди (II) с медными электродами.

Катод (–): Cu^{2+}, H_2O $\quad Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu \mid 1$

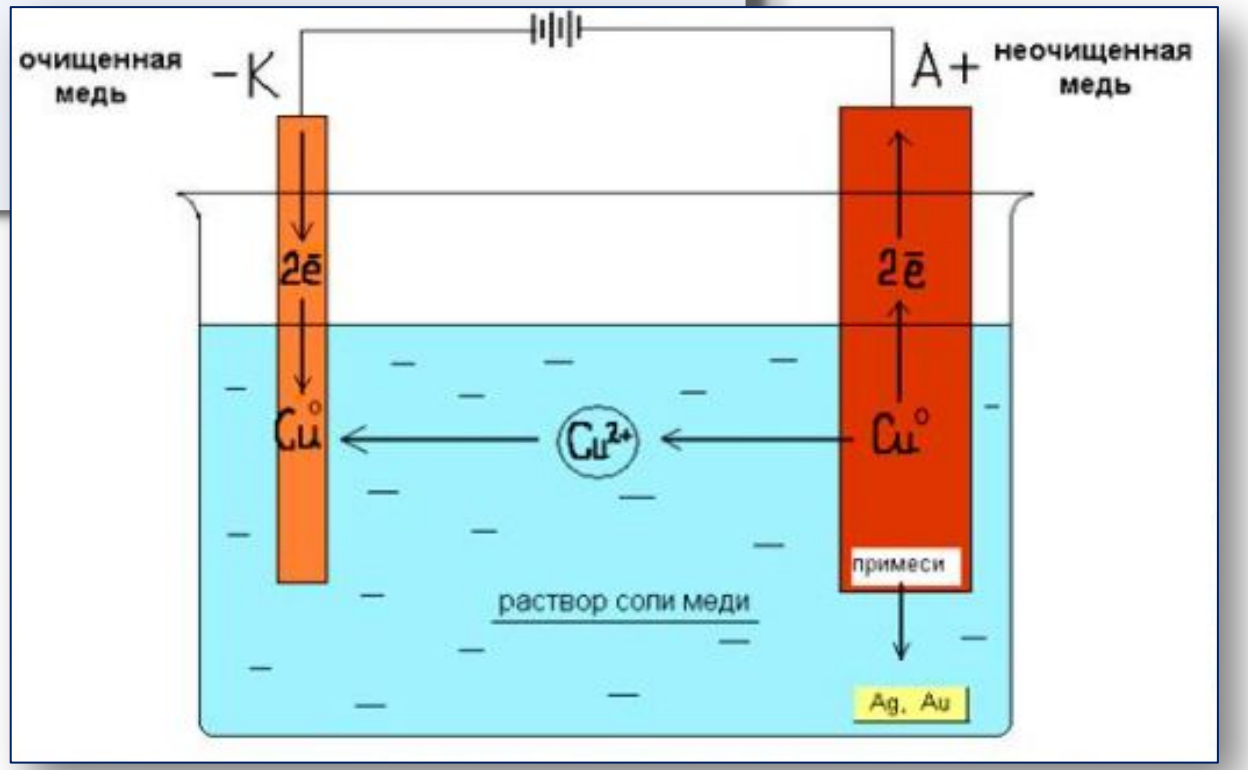
Анод (+): Cu, SO_4^{2-}, H_2O $\quad Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+} \mid 1$

$$Cu^{2+} + Cu \rightarrow Cu + Cu^{2+}$$

$$+SO_4^{2-} \qquad\qquad +SO_4^{2-}$$

$$CuSO_4 + Cu \xrightarrow{\lightning} Cu + CuSO_4$$

Неочищенная медь, которая является анодом, растворяется, переходит в раствор в виде ионов.

Энергия электрического тока расходуется на перенос этих ионов к катоду, их восстановление и осаждение чистой меди.

Примеси (Ag, Au и другие благородные металлы), не окисляются, а выпадают в осадок на дне ванны, тем самым окупая расходы на проведение рафинирования меди.