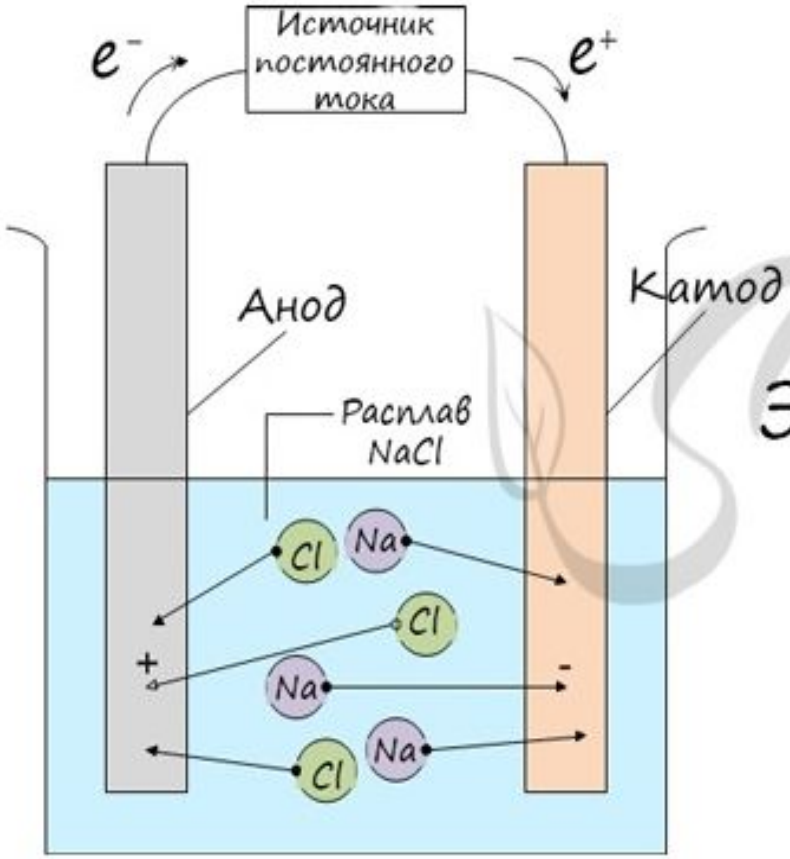
Электролиз

Электролиз (греч. elektron - янтарь + lysis — разложение) - химическая реакция, происходящая при прохождении постоянного тока через электролит. Это разложение веществ на их составные части под действием электрического тока.

Процесс электролиза заключается в перемещении катионов (положительно заряженных ио
к катоду (заряжен отрицательно), и отрицательно заряженных ионов (анионов) к аноду
(заряжен положительно).



Электролиз

Катод

К катоду притягиваются катионы – положительно заряженные ионы: Na^+, K^+, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+ и т.д.

Чтобы установить, какая реакция идет на катоде, прежде всего, нужно определиться с активностью металла: его положением в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Электролиз (катод)

Электрохимический ряд активности Me

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H_2) Cu Hg Ag Pt Au

Активный Me

$2e + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Me средней активности

$2e + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$

Me мало-активный

$Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$

Если на катоде появился активный металл (Li, Na, K) то вместо него восстанавливаются молекулы воды, из которых выделяется водород. Если металл средней активности (Cr, Fe, Cd) – на катоде выделяется и водород, и сам металл. Малоактивные металлы выделяются на катоде в чистом виде (Cu, Ag).

Замечу, что границей между металлами активными и средней активности в ряду напряжений считается алюминий. При электролизе на катоде металлы до алюминия (включительно!) не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды – выделяется водород.

В случае, если на катод поступают ионы водорода – H^+ (например при электролизе кислот HCl, H_2SO_4) восстанавливается водород из молекул кислоты: $2H^+ - 2e = H_2$

Анод

К аноду притягиваются анионы – отрицательно заряженные ионы: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, Br^-, I^-, F^-, S^{2-}, CH_3COO^-.

Электролиз (анод)

1. Кислородсодержащий анион:

на аноде – кислород

SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-	OH^-
$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$	$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + H_2O$

2. Бескислородный анион:

на аноде – галоген, простое вещество

Cl^-, Br^-, I^-	S	F – исключение!
$2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$	$S^{2-} - 2e \rightarrow S$	$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

3. Анион органической кислоты

$$2RCOO^- - 2e \rightarrow R{-}R + 2CO_2$$

$$2CH_3COO^- - 2e \rightarrow CH_3{-}CH_3 + 2CO_2$$

$$2C_2H_5COO^- - 2e \rightarrow C_2H_5{-}C_2H_5 + 2CO_2$$

При электролизе кислородсодержащих анионов: SO_4^{2-}, PO_4^{3-} – на аноде окисляются не анионы, а молекулы воды, из которых выделяется кислород.

Бескислородные анионы окисляются и выделяют соответствующие галогены. Сульфид-ион при оксилении окислении серу. Исключением является фтор – если он попадает анод, то разряжается молекула воды и выделяется кислород. Фтор – самый электроотрицательный элемент, поэтому и является исключением.

Анионы органических кислот окисляются особым образом: радикал, примыкающий к карбоксильной группе, удваивается, а сама карбоксильная группа (COO) превращается в углекислый газ – CO_2.

В процессе тренировки вам могут попадаться металлы, которые пропущены в ряду активности. На этапе обучения вы можете пользоваться расширенным рядом активности металлов.

Электрохимический ряд активности металлов

Eu, Sm, Li, Cs, Rb, K, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, Ac, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Tb, Mg, Y, Dy, Am, Ho, Er, Tm, Lu,
Sc, Pu, Th, Np, U, Hf, Be, Al, Ti, Zr, Yb, Mn, V, Nb, Pa, Cr, Zn, Ga, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Te, Mo, Sn, Pb,

H_2

W, Sb, Bi, Ge, Re, Cu, Tc, Te, Rh, Po, Hg, Ag, Pd, Os, Ir, Pt, Au

Теперь вы точно будете знать, что выделяется на катоде ;-)

Итак, потренируемся. Выясним, что образуется на катоде и аноде при электролизе растворов $AgCl$, $Cu(NO_3)_2$, $AlBr_3$, NaF, FeI_2, CH_3COOLi.

Электролиз растворов

	Катод	Анод
$AgCl$	Ag	Cl_2
$Cu(NO_3)_2$	Cu	O_2
$AlBr_3$	H_2	Br_2
NaF	H_2	O_2
FeI_2	Fe, H_2	I_2
CH_3COOLi	H_2	CH_3-CH_3 + CO_2

Иногда в заданиях требуется записать реакцию электролиза. Сообщаю: если вы понимаете, что образуется на катоде, а что на аноде, то написать реакцию не составляет никакого труда. Возьмем, например, электролиз NaCl и запишем реакцию:

$NaCl + H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + NaOH$ (обычно в продуктах оставляют именно запись "NaOH", не подвергая его дальнейшему электролизу)

Натрий – активный металл, поэтому на катоде выделяется водород. Анион не содержит кислорода, выделяется галоген – хлор. Мы пишем уравнение, так что не можем заставить натрий испариться бесследно :) Натрий вступает в реакцию с водой, образуется NaOH.

Запишем реакцию электролиза для $CuSO_4$:

$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + O_2 + H_2SO_4$

Медь относится к малоактивным металлам, поэтому сама в чистом виде выделяется на катоде. Анион кислородсодержащий, поэтому в реакции выделяется кислород. Сульфат-ион никуда не исчезает, он соединяется с водородом воды и превращается в серую кислоту.

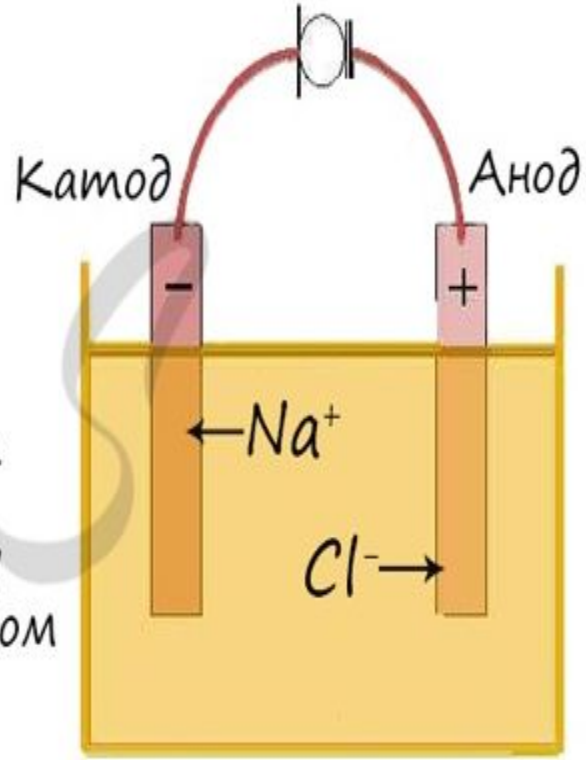
Электролиз расплавов

Все, что мы обсуждали до этого момента, касалось электролиза растворов, где растворителем является вода.

Перед промышленной химией стоит важная задача – получить металлы (вещества) в чистом виде. Малоактивные металлы (Ag, Cu) можно легко получать методом электролиза растворов.

Но как быть с активными металлами: Na, K, Li? Ведь при электролизе их растворов они не выделяются на катоде в чистом виде, вместо них восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород. Тут нам как раз пригодятся расплавы, которые не содержат воды.

Электролиз
расплава NaCl



$$NaCl \rightarrow Na + Cl_2$$

Активные металлы получают электролизом **расплава**

В безводных расплавах реакции записываются еще проще: вещества распадаются на составные части:

$AlCl_3 \rightarrow Al + Cl_2$

$LiBr \rightarrow Li + Br_2$