

© *Карташов С.Н., Климачев Д.А., 2012*

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Аннотация. В статье анализируются наиболее распространенные ошибки при написании уравнений электролиза водных растворов электролитов, встречающиеся на вступительных испытаниях по химии в Московский государственный областной университет и при выполнении заданий химической олимпиады школьников Московской области.

Рассмотрены примеры написания процессов электролиза с использованием нерастворимых (инертных) и растворимых электродов; показаны процессы, происходящие на катоде и аноде при электролизе водных растворов электролитов, процессы электролиза растворов, содержащих смесь катионов. Уделено внимание решению задач, связанных с количественным определением выделяющихся веществ на электродах.

Ключевые слова: электролиз, водные растворы, электролиты, анод, катод.

© *S. Kartashov, D. Klimachev, 2012*

TO A QUESTION ABOUT ELECTROLYSIS WATER SOLUTIONS OF ELECTROLITS

Abstract. The article analyzes the most common mistakes when writing the equations of the electrolysis of aqueous solutions of electrolytes. The mistakes under analysis are typical for those who take the entrance test on chemistry at Moscow State Regional University, and the tasks of Moscow region Contest on Chemistry for schoolchildren.

The article covers the problems of describing the processes of electrolysis using insoluble (inert) and soluble electrodes. The authors show the possible processes occurring at the cathode and anode in the electrolysis of aqueous solutions of electrolytes. The article describes the processes of electrolysis of solutions containing a mixture of cations. Much attention is given to the tasks to quantify the substances released at the electrodes.

Key words: electrolysis, water solutions, electrolits, anode, cathode.

В современных условиях одной из самых актуальных проблем методики преподавания химии в школе становится обеспечение практической ориентированности предметного знания. Это означает необходимость выявления тесной взаимосвязи между изучаемыми теоретическими выкладками и практикой жизни, демонстрации прикладного характера химических знаний.

Явление электролиза широко применяется в современной промышленности: в частности, электролиз является одним из способов промышленного получения алюминия, водорода, гидроксида натрия, хлора и многих других соединений. Большое количество металлов извлекаются из руд и подвергаются переработке с помощью электролиза (электроэкстракция, электрорафинирование). Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электрофлотации) [2].

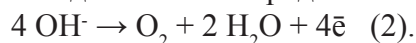
Тема «Электролиз» логически продолжает изучение закономерностей протекания химических реакций и является одним из существенных вопросов, рассматриваемых в школьном курсе химии.

Опыт работы на приемных экзаменах в Московский государственный областной университет и организации олимпиады по химии среди школьников показывает, что учащиеся не всегда справляются с заданиями, связанными с электролизом водных растворов электролитов.

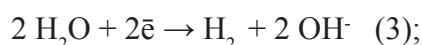
Так, электролиз соли, образованной активным металлом и кислородсодержащей кислотой (например, Na_2SO_4) в нейтральной среде идет с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде. При этом школьники правильно пишут суммарную реакцию процесса электролиза, но не всегда правильно пишут первичные процессы электролиза, т. е. электродные реакции на катод и аноде. Поэтому остается неясным процесс выделения водорода и кислорода. Часто реакцию выделения водорода на катоде в нейтральной среде пишут следующим образом:



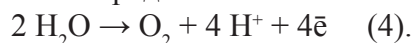
а выделения кислорода на аноде:



Следует заметить, что электроны могут принимать или отдавать не только ионы, но и нейтральные частицы, например молекулы воды. При этом ионы или нейтральные частицы, принимая электроны, восстанавливаются, а отдавая – окисляются. Поэтому на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления. И выделение водорода в рассмотренном выше примере происходит за счет восстановления воды на катоде:



а кислорода – за счет окисления воды на аноде:



Так как электролиз является окислительно-восстановительным процессом, при составлении суммарного уравнения электролиза следует помнить, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем. Таким образом, умножив уравнение (3) на (2) и произведя вычитание уравнения (4), мы получим суммарное уравнение электролиза:



Иногда встречаются ошибки в написании реакций выделения водорода на катоде в щелочной среде и выделения кислорода на аноде в кислой среде: выделение водорода пишут уравнением (1) вместо уравнения (3), а выделение кислорода – уравнением (2) вместо уравнения (4).

Также часто допускают ошибки в написании процессов электролиза с растворимым электродом. Так, например, при электролизе CuCl_2 с медным анодом многие пишут выделение хлора на аноде. И учащиеся не могут объяснить, почему происходит растворение анода, а не выделение хлора, как при электролизе этой соли с инертным анодом.

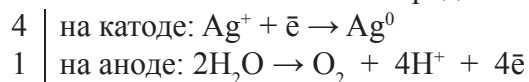
Еще большее затруднение вызывает у учащихся процесс электролиза раствора, содержащего смесь катионов, а именно абитуриенты не могут написать последовательность восстановления ионов металла на катоде. Т. е. создается такое впечатление, что они не знают электрохимического ряда напряжений металлов. Так, например, из смеси катионов Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ag^+ вначале восстанавливаются катионы серебра (+0,79 В), затем – ионы меди (+0,34 В) и в конце – ионы свинца (–0,13 В).

Особо следует обратить внимание на решение задач, связанных с количественным определением выделившегося вещества на электродах, т. е. школьники плохо знают за-

коны электролиза. Хотя в школьном курсе химии не проходят законы электролиза (проходят на уроках физики), задания на количественных соотношениях при электролизе вполне успешно решаются на основе суммарного уравнения электролиза.

В качестве примера рассмотрим задачу, взятую из учебного пособия И.Г. Хомченко [3]: при электролизе водного раствора нитрата серебра с графитовыми электродами на аноде выделился кислород массой 6 г. Определите массу серебра, которое образовалось при электролизе.

Решение 1. Составляем электродные процессы электролиза:



Из суммарного уравнения электролиза видно, что при образовании одного моля кислорода выделяется четыре моля серебра, т.е.: $n(\text{Ag}^0) = 4n(\text{O}_2) = 4 \cdot 6 / 32 = 0,75$ моль;
 $m(\text{Ag}^0) = 0,75 \cdot 108 = 81$ г

Решение 2. Из объединенной формулы законов Фарадея масса выделившегося вещества равна:

$m = Q \cdot M / z \cdot F$, где Q – количество электричества, пропущенного через электролизер, M – молярная масса выделившегося вещества, F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, z – число электронов, участвующих в электродном процессе. Преобразовав формулу, получаем:

$Q = m \cdot z \cdot F / M = 6 \cdot 4 \cdot 96500 / 32 = 723,75$ Кл. Такое же количество электричества было затрачено для выделения серебра. Следовательно, масса выделившегося серебра равняется: $m = 72375 \cdot 108 / 1 \cdot 96500 = 81$ г.

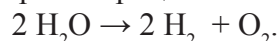
Пользуясь случаем, рассмотрим в качестве примеров электролиз водных растворов различных электролитов с нерастворимыми (инертными) и растворимыми электродами:

1. Электролиз водных растворов KOH (а) и H₂SO₄ (б):

а) на катоде (–): $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (на восстановление воды требуется меньше энергии, чем на восстановление ионов калия, т. е. электродный потенциал восстановления воды составляет –0,83 В (в нейтральной среде –0,41 В), а электродный потенциал калия – –2,71 В);

на аноде (+): $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$ (потенциал разряда OH[–] равен +0,401 В).

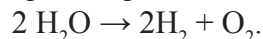
Суммарный процесс:



б) на катоде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$ (SO₄^{2–} – ионы не окисляются).

Суммарный процесс:



Из суммарных уравнений электролиза щелочи и кислоты видно, что разложению подвергается вода. Разложение KOH и H₂SO₄ при этом не происходит и поэтому их количество в растворе не меняется, а концентрация в растворе повышается. В случае щелочи среда у анода становится менее щелочной, у катода – более щелочной, а в случае кислоты среда у катода становится менее кислой, у анода – более кислой.

2. В случае электролиза водного раствора хлорида меди:

на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ (на восстановление Cu²⁺ требуется меньше энергии, чем на восстановление воды. Электродный потенциал меди + 0,34 В, а электродный потенциал восстановления воды более отрицателен);

на аноде: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$.

Выделение хлора на аноде (электродный потенциал хлора + 1,36 В), а не кислорода (потенциал разложения воды с выделением кислорода составляет + 1,23 В, в нейтральной среде + 0,82 В) в растворе с высокой концентрацией электролита объясняется высоким перенапряжением выделения кислорода. При низкой концентрации электролита выделяется кислород или кислород с хлором. Кстати, благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на ртути (ртутном катоде) происходит восстановление натрия с образованием амальгамы, а не выделение водорода.

Суммарный процесс: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$. Таким образом, в этом случае на катоде выделяется металлическая медь, а на аноде – газообразный хлор.

3. Рассмотрим электролиз нейтрального водного раствора CuCl_2 с медным (растворимым) анодом.

В этом случае:

на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ (см. пример электролиза раствора хлорида меди);

на аноде: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$, т. е. происходит растворение анода, а не выделение хлора (на окисление меди требуется меньше энергии, чем на окисление ионов хлора (на выделение хлора): электродный потенциал меди + 0,34 В, а хлора + 1,36 В. Таким образом, в этом случае анодный процесс обратен катодному и концентрация соли меди не изменяется.

Необходимо напомнить, что электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Характер протекания электролиза зависит от многих факторов: от состава электролита, материала электродов и режима электролиза (плотность тока, напряжения, температуры и др.).

Все процессы, протекающие при электролизе, можно подразделить на:

электролиз, сопровождающийся химическим разложением электролита;

электролиз, сопровождающийся химическим разложением растворителя;

электролиз растворов солей ряда металлов с растворимыми анодами из тех же металлов.

Иногда процессы 1 и 2 называются электролизом с нерастворимыми анодами. В качестве нерастворимых анодов применяют платину и платиновые металлы и другие металлы, имеющие положительные электродные потенциалы, а также графит.

Возможными восстановительными процессами на катоде при электролизе водных растворов электролитов являются:

а) восстановление катионов металла;

б) восстановление молекул воды в нейтральных и щелочных растворах (уравнение 3) или ионов водорода в кислой среде (уравнение 1).

Все катионы металлов, которые восстанавливаются на катоде, можно разделить на три группы:

1-я группа – катионы металлов, расположенные правее водорода (электродный потенциал которых более положителен, чем потенциал у водорода). Эти катионы восстанавливаются в первую очередь в порядке уменьшения электродного потенциала.

2-я группа – катионы металлов, расположенные левее водорода до алюминия (имеющие электродный потенциал меньший, чем у водорода, больший, чем у алюминия), т. е., от Mn^{2+} до H^+ в ряду напряжений. Эти катионы при электролизе чаще всего восстанавливаются одновременно с молекулами воды или ионами водорода в кислой среде);

3-я группа – катионы металлов, от алюминия до лития (электродным потенциалом меньшим, чем у Mn^{2+}). Восстановление этих катионов при электролизе не происходит, вместо них восстанавливаются молекулы воды, а в кислой среде ионы водорода.

Анодными процессами при электролизе водных растворов электролита являются:

