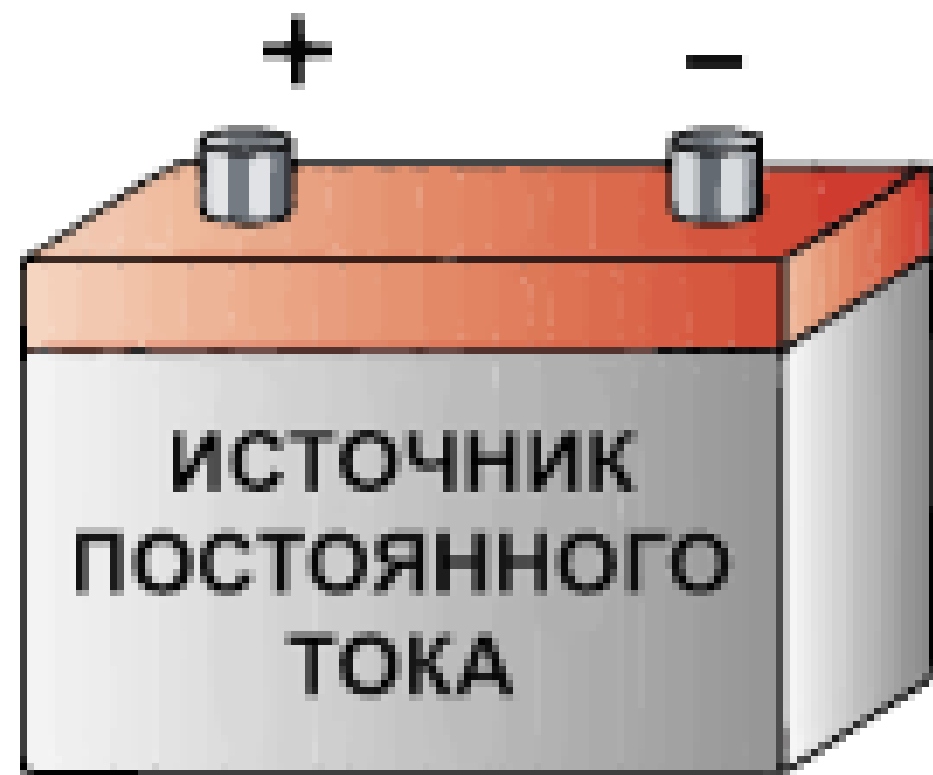
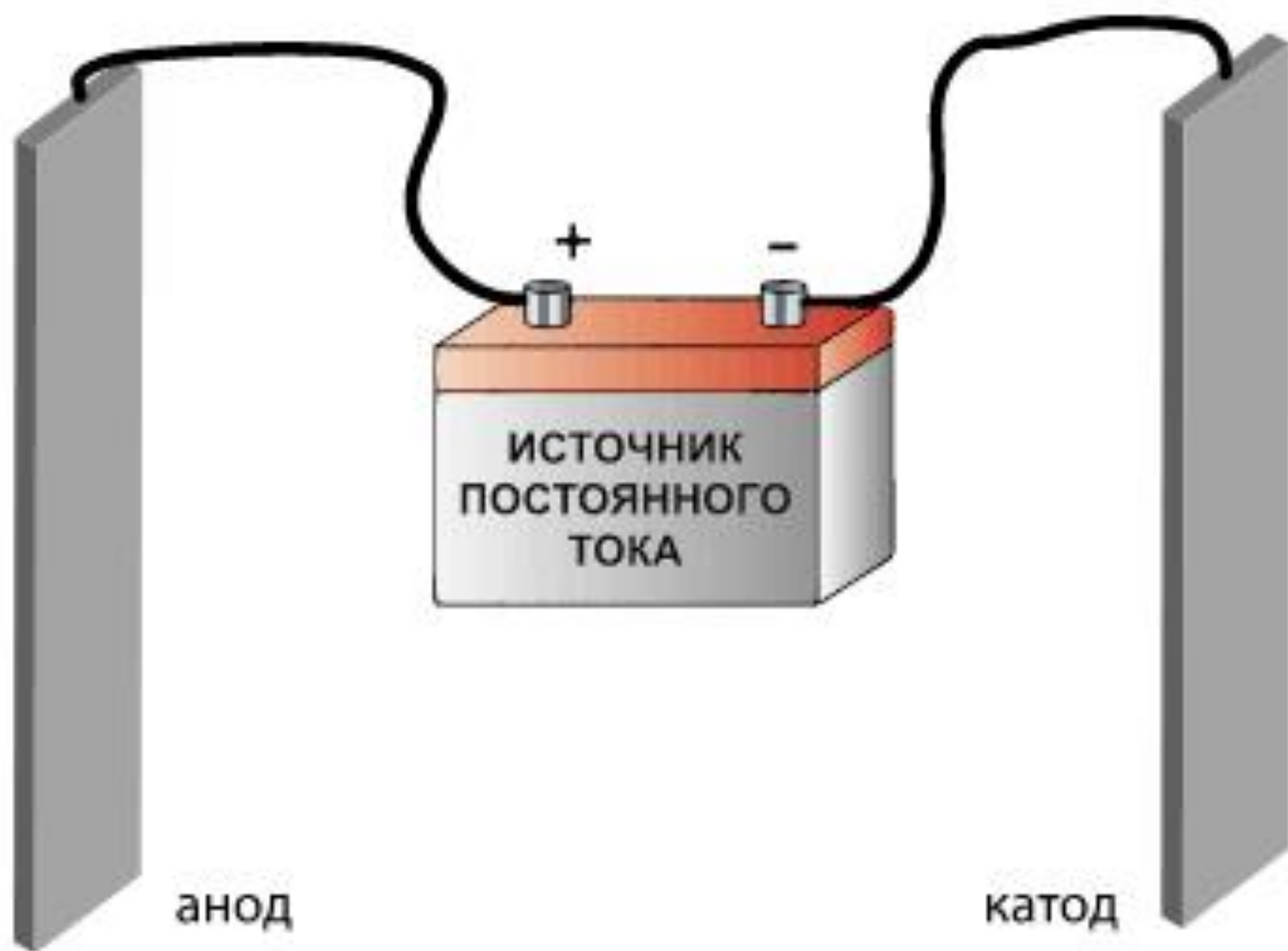
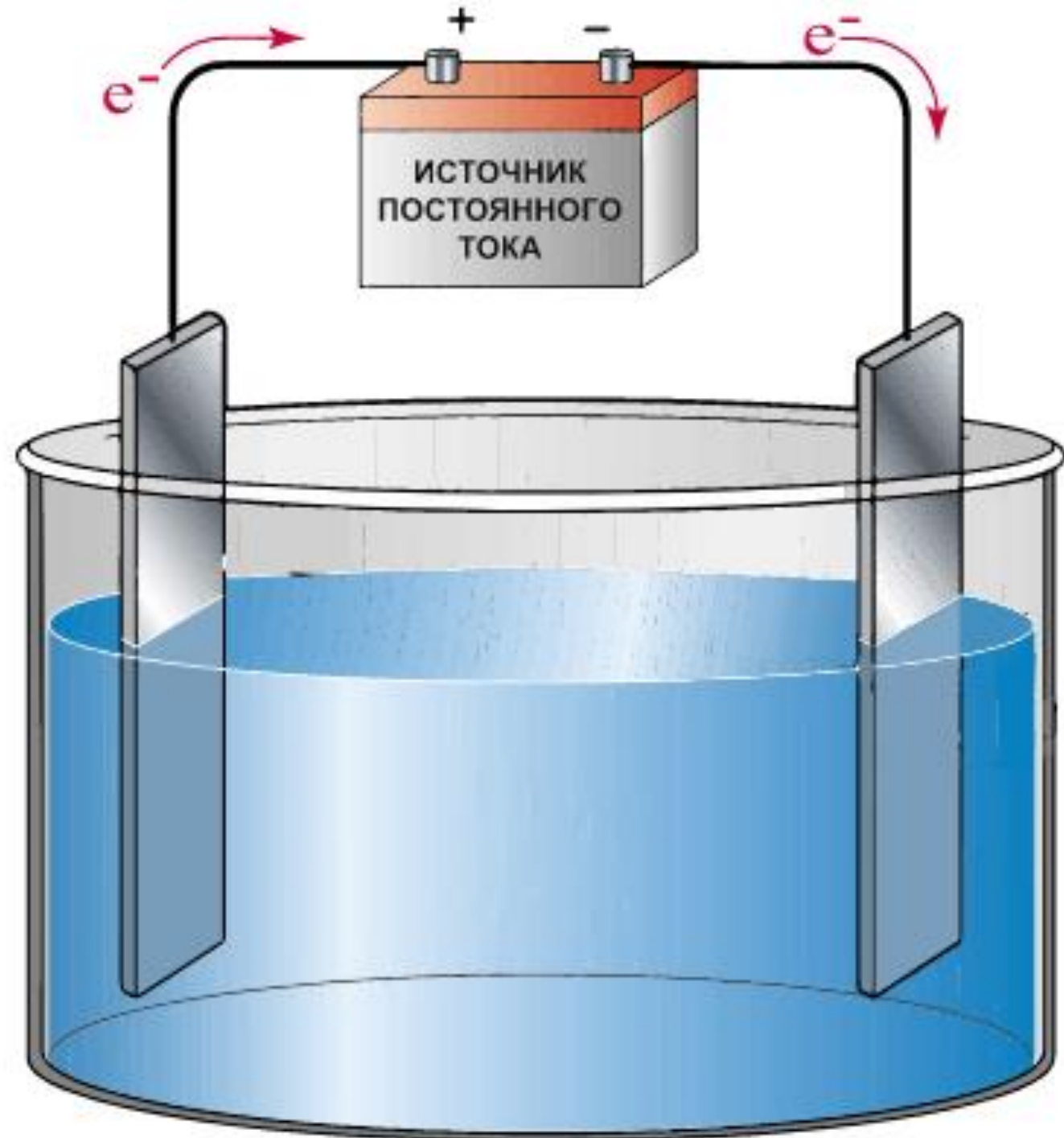


Электролиз

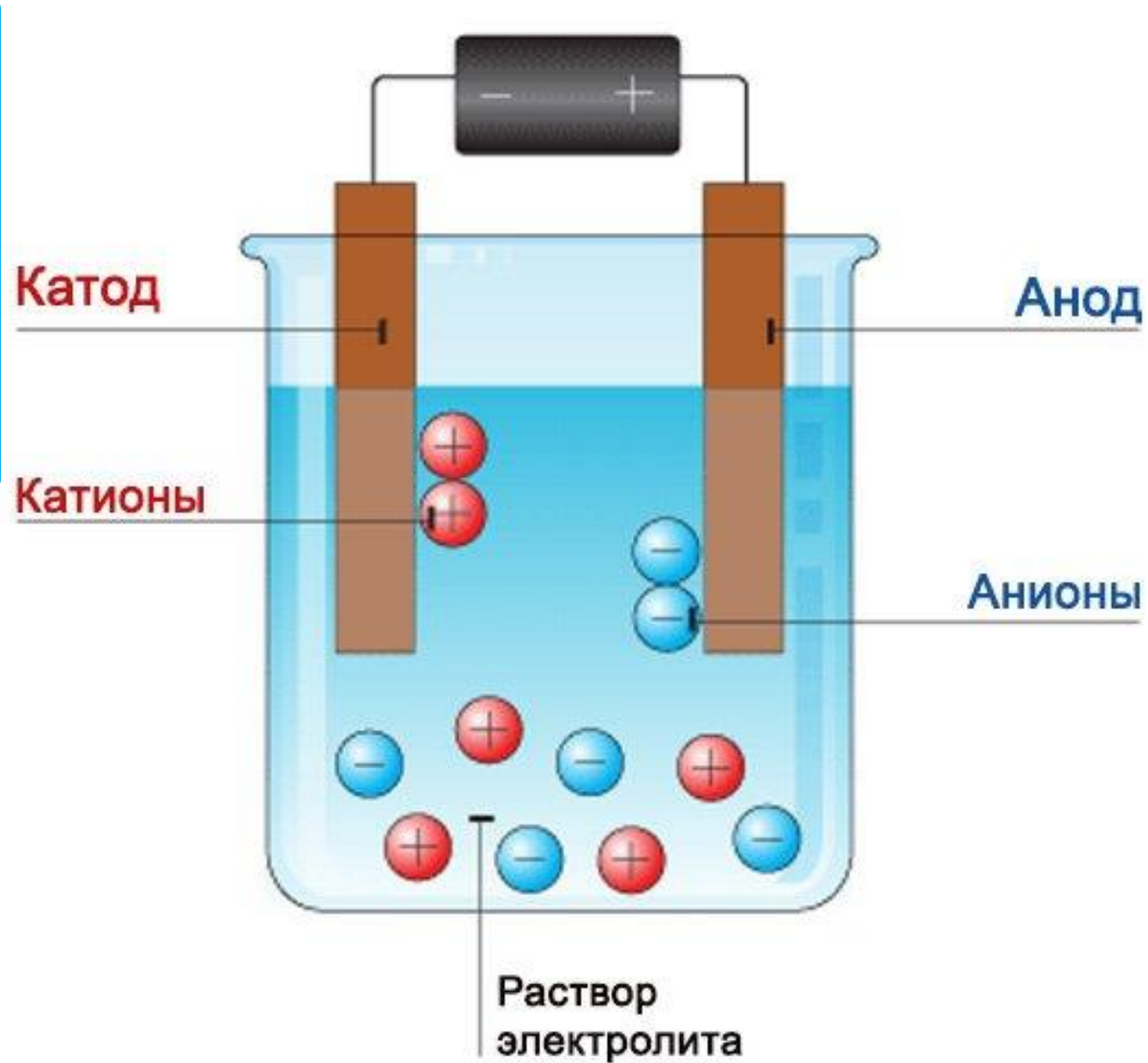
Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при пропускании постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и раствора или расплава электролита.







На катоде
катионы
приобретают
электроны,
протекает
процесс
восстановления.



На аноде
анионы
отдают
электроны,
протекает
процесс
окисления.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

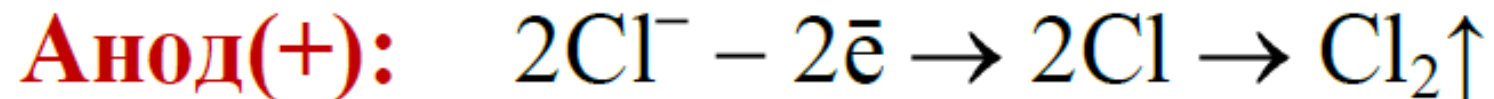
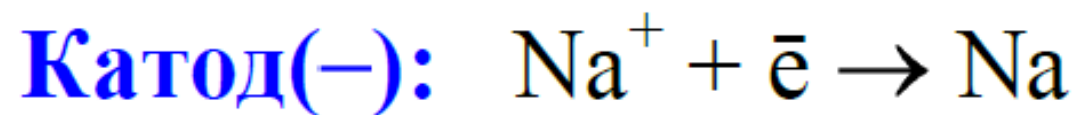
Электролиз

```
graph TD; A[Электролиз] --- B[расплава]; A --- C[раствора];
```

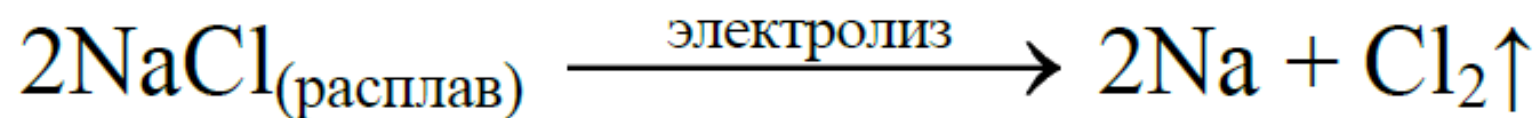
расплава

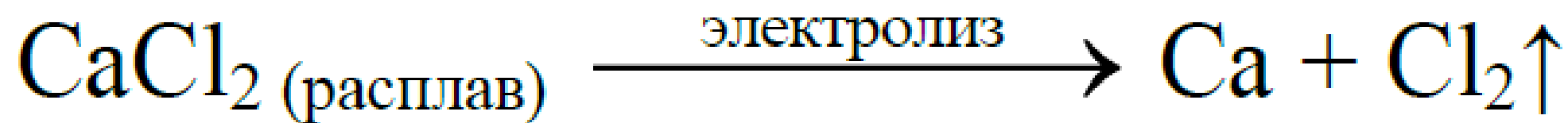
раствора

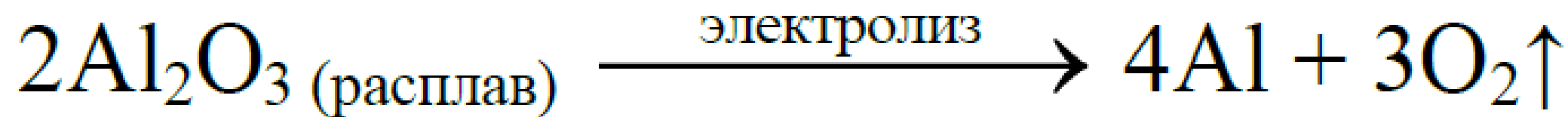
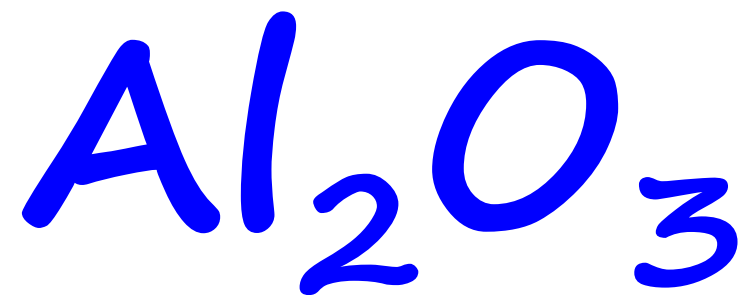
NaCl



Суммарное уравнение:







Электролиз

С инертными
электродами
(нерастворимыми)

Pt, графит

Не участвуют в окислении-
восстановлении

С активными
электродами
(растворимыми)

Cu, Fe

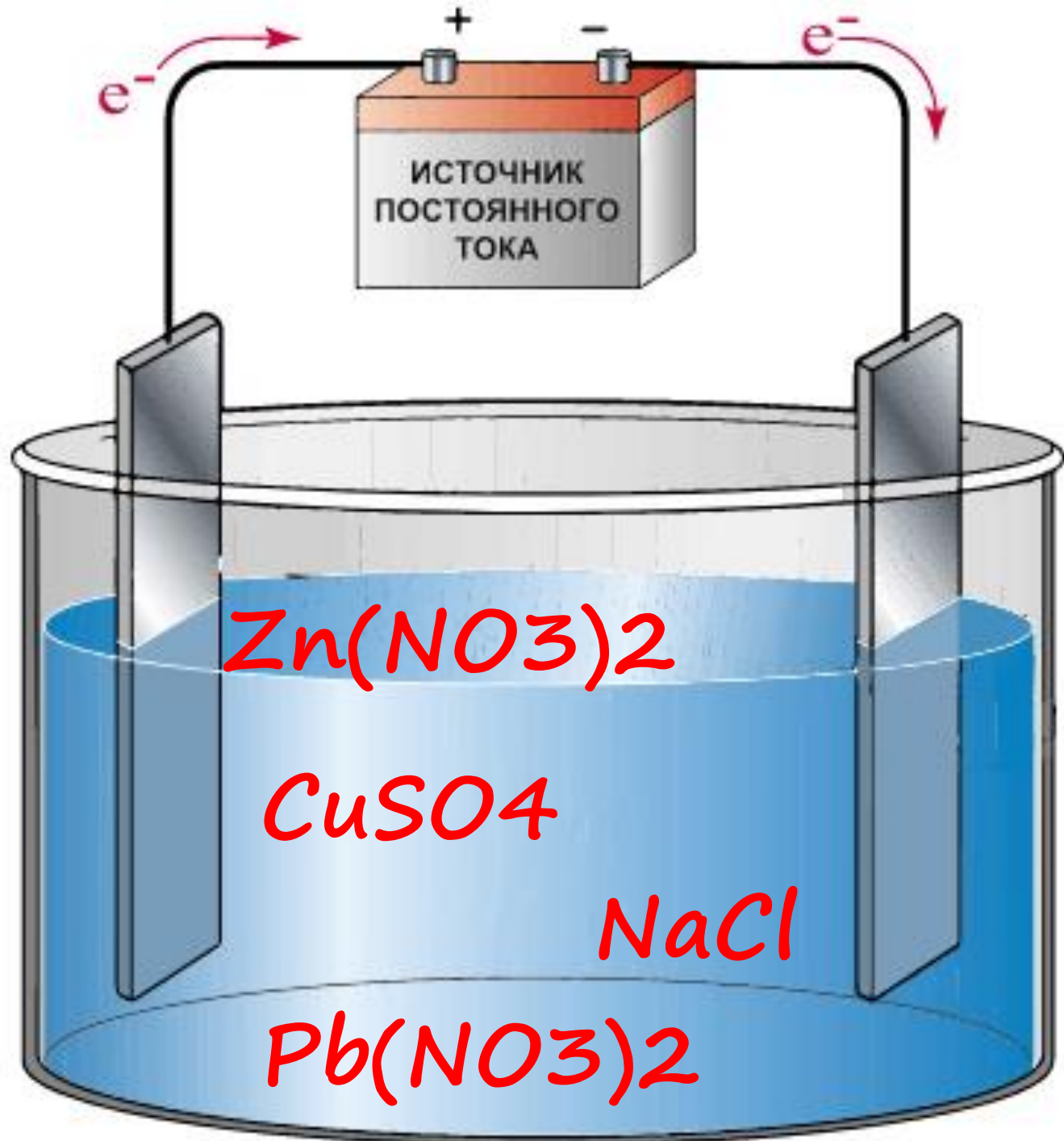
Участвуют в электролизе,
растворяясь в электролите

Правила

для объяснения
электродных процессов
при электролизе
разбавленных растворов

1

Если система, в которой проводят электролиз, содержит различные окислители, то на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, т.е. окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение стандартного электродного потенциала (φ^0).

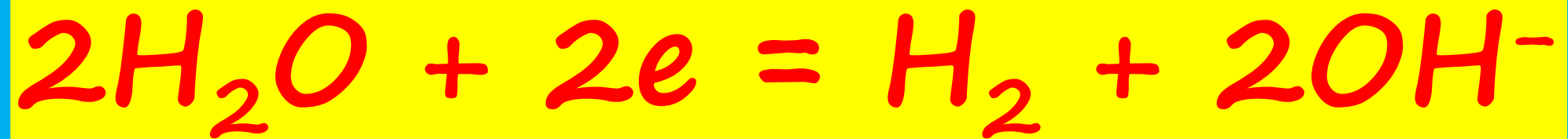


Ряд напряжений металлов

Уравнение электродного процесса	Стандартный электродный потенциал при 25 °С, В	Уравнение электродного процесса	Стандартный электродный потенциал при 25 °С, В
$\text{Li}^+ + 1e = \text{Li}^0$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}^0$	-0,277
$\text{Rb}^+ + 1e = \text{Rb}^0$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{K}^+ + 1e = \text{K}^0$	-2,925	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}^0$	-0,136
$\text{Cs}^+ + 1e = \text{Cs}^0$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}^0$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}^0$	-0,036
$\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}^0$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}^0$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}^0$	-1,662	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$	0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}^0$	-1,628	$\text{Cu}^+ + 1e = \text{Cu}^0$	0,521
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}^0$	-1,180	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}^0$	0,788
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}^0$	-0,913	$\text{Ag}^+ + 1e = \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0$	0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}^0$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}^0$	1,2
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}^0$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}^0$	-0,403	$\text{Au}^+ + 1e = \text{Au}^0$	1,691

2

Если в растворе содержатся ионы металлов, у которых $\varphi^0 < -1,18 \text{ В}$, то на катоде будут восстанавливаться молекулы воды:



KCl

3

Если в растворе содержатся ионы металлов, у которых $\varphi^0 \geq 0$, то на катоде они легко восстанавливаются.

CuSO_4

HCl

4

Растворы, содержащие ионы металлов с

$$-1,18 \text{ В} \leq \varphi^0 < 0, \text{ при}$$

электролизе протекает одновременно два процесса:

восстановление катионов металла и

восстановление молекул воды:



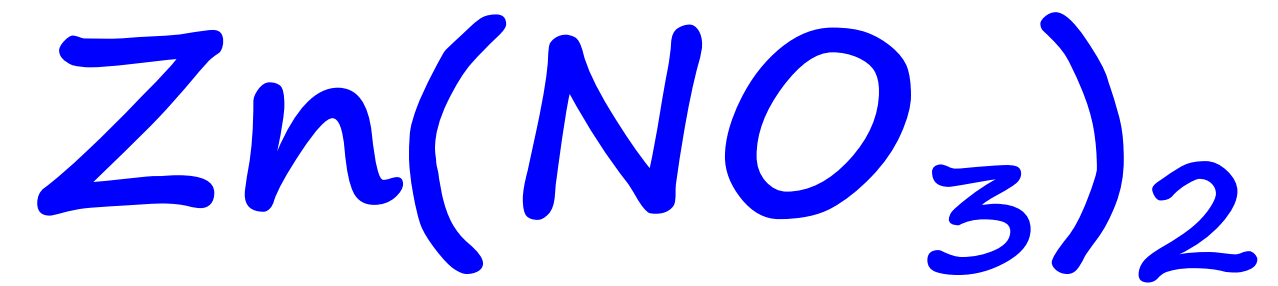


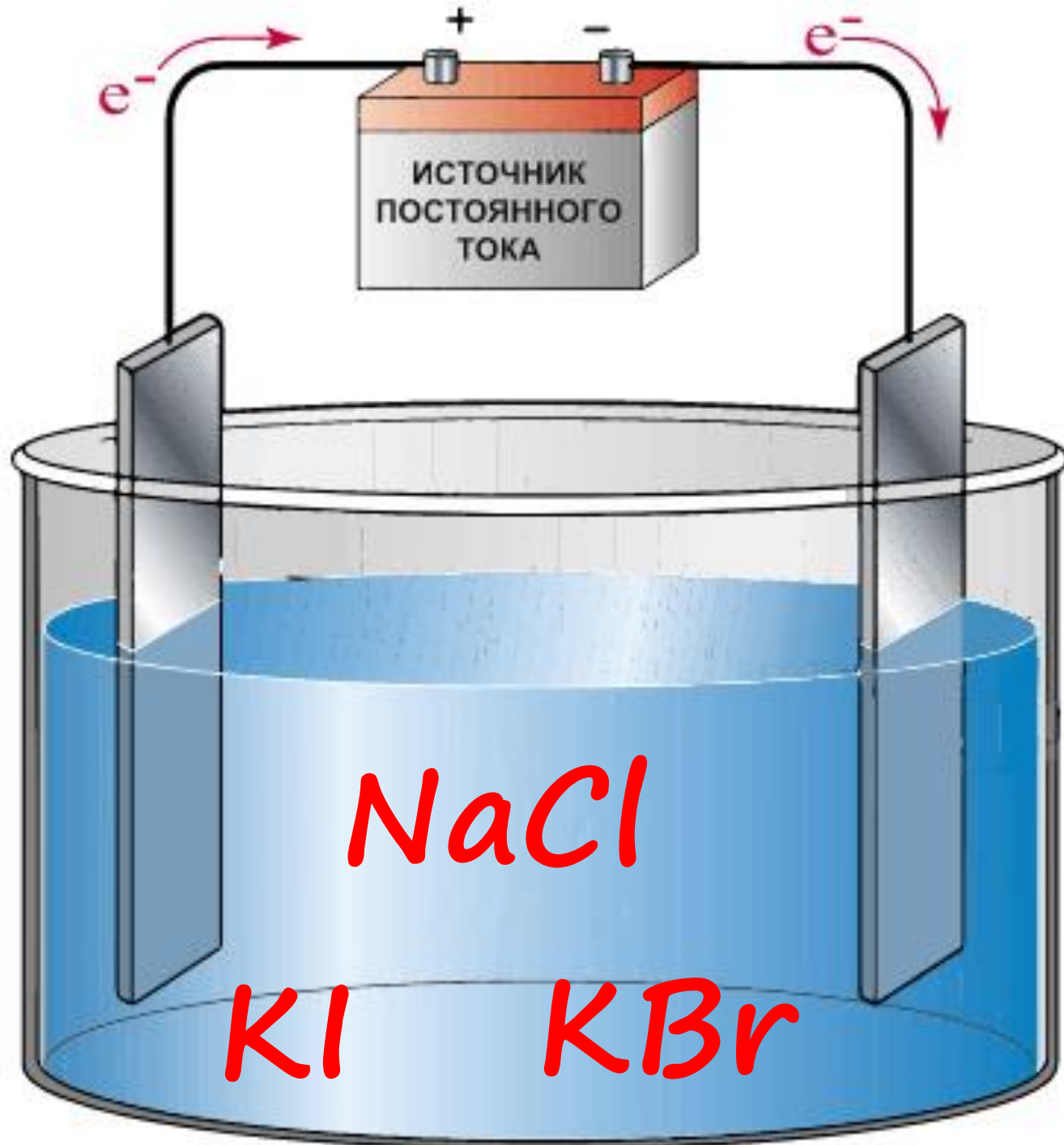
Схема катодных процессов:



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⁺
<p>Только:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$						<p>Одновременно:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{M}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{M}$						<p>Только:</p> $\text{M}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{M}$				

5

При наличии в системе, подвергающейся электролизу нескольких восстановителей, на аноде будет окисляться наиболее активный из них, т.е. восстановленная форма той электрохимической системы, которая характеризуется наименьшим значением стандартного электродного потенциала (φ^0).



$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,359 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,087 \text{ В,}$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,535 \text{ В.}$$

6

На аноде в первую очередь окисляются простые анионы (бескислородсодержащие, кроме F^-) в порядке возрастания их значения стандартного электродного потенциала (φ°), не превышающего $+1,5 \text{ В}$.

KCl

7

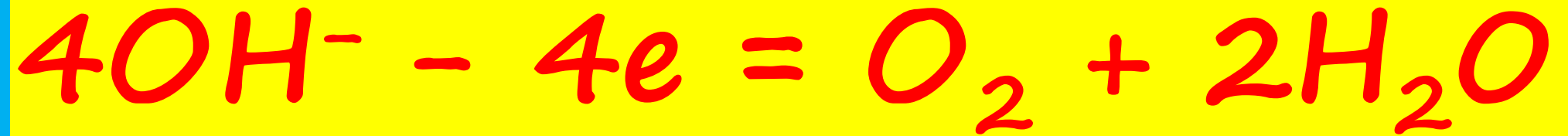
Кислородсодержащие ионы и F^- характеризуются слишком высокими значениями φ^0 , в водных растворах не окисляются, вместо них окисляются молекулы воды:





8

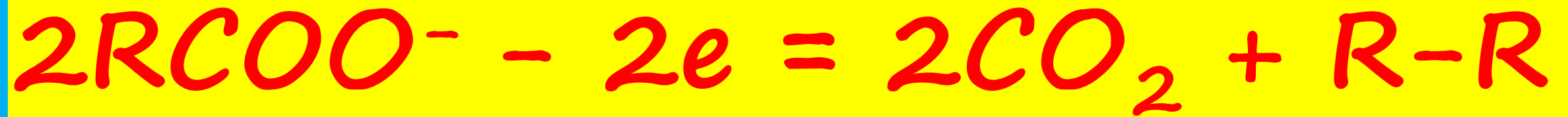
В щелочных растворах на аноде окисляются гидроксид-ионы:



NaOH

9

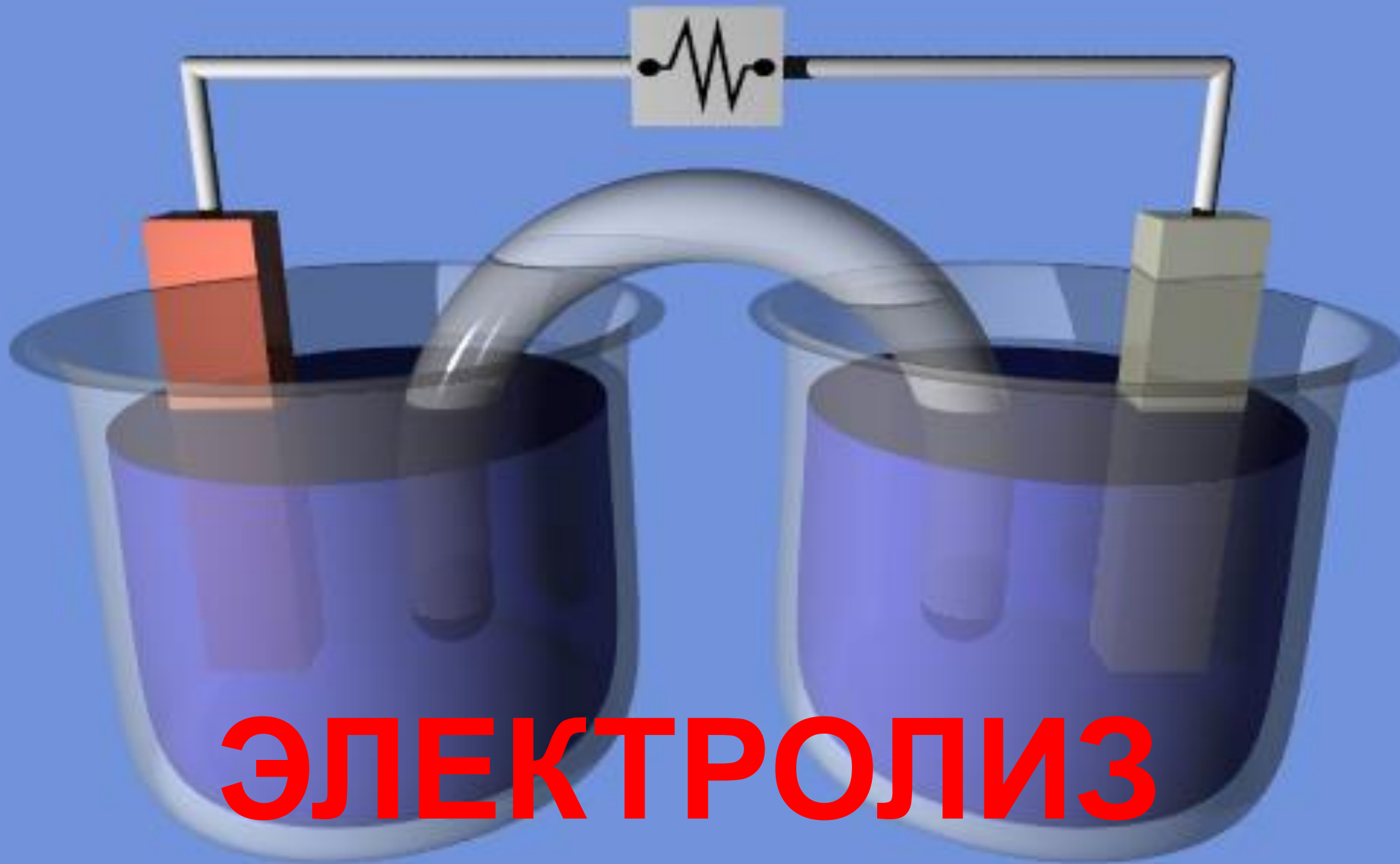
При электролизе анионов карбоновых кислот на аноде выделяется углекислый газ и алкан:



CH_3COONa

Схема анодных процессов:

I^-	Br^-	Cl^-	OH^-	F^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}
$2I^- - 2e^- \rightarrow 2I \rightarrow I_2$			$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$				



ЭЛЕКТРОЛИЗ

Соль	φ^0 , В	катод	анод
KNO_2	-2,93		
Ca(OH)_2 расплав	-2,87		
MgCl_2	-2,36		
Na_2CO_3	-2,71		
KCl	-2,93		
HNO_3	0		
FeCl_3	-0,44		



Соль	φ^0 , В	катод	анод
$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$	-1,66		
CH_3COONa	-2,71		
FeCl_3	-0,44		
AlI_3	-1,66		
Na_2SO_3	-2,71		
Na_3PO_4	-2,71		
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	-0,74		



Соль	φ^0 , В	катод	анод
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-1,66		
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	-0,40		
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	-0,13		
Na_2S	-2,71		
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-0,44		
KF	-2,93		
CuCl_2	0,34		



Соль	φ^0 , В	катод	анод
BaCl ₂	-2,91		
KOH расплав	-2,93		
MgSO ₃	-2,36		
BaI ₂	-2,91		
NaCl расплав	-2,71		
Al ₂ (SO ₄) ₃	-1,66		
KNO ₃	-2,93		



Соль	φ^0 , В	катод	анод
LiCl	-3,05		
H ₂ SO ₄	0		
NiSO ₄	-0,25		
Cu(NO ₃) ₂	0,34		
AgNO ₃	0,8		
CrCl ₃	-0,74		
NaClO ₄	-2,71		

