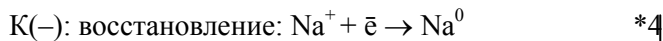


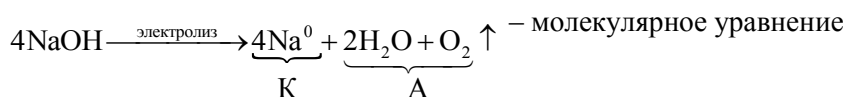
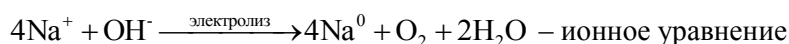
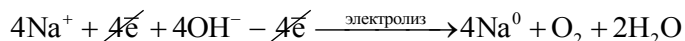
ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Задача 1. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе расплава: а) щелочи гидроксида натрия (NaOH) и б) соли нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$.

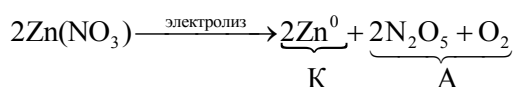
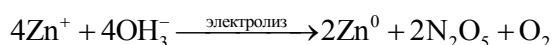
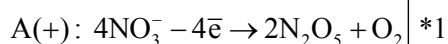
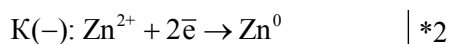
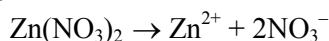
Решение. Расплав щелочи NaOH подвергается диссоциации:



Суммарное уравнение электролиза получают сложением правых и левых частей уравнений при условии равенства электронов, принимающих участие в катодном и анодном процессах.

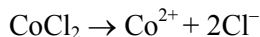


б) Расплав соли $Zn(NO_3)_2$ подвергается диссоциации:

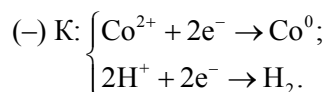


Задача 2. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $CoCl_2$ в электролизере с угольными электродами.

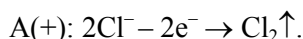
Решение. Запишем уравнение диссоциации соли:



Ионы Co^{2+} под действием электрического поля движутся к отрицательно заряженному катоду. Для катионов металлов, стоящих в ряду напряжений от Mn до H_2 (**II группа**), куда входит кобальт, идут параллельно конкурентные процессы восстановления катионов металлов и протонов водорода (образовавшихся в результате гидролиза по катиону слабого основания) до молекулярного водорода:



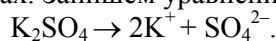
К положительно заряженному аноду движутся анионы Cl^- и полярные молекулы воды. Так как, Cl^- анион бескислородной кислоты, то окисляется он до молекулярного хлора:



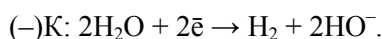
Задача 3. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора K_2SO_4 в электролизерах: а) с угольными электродами; б) с цинковыми электродами. Для каждого варианта вычислите массы (или объемы) веществ, полученных (или растворенных) на электродах, если через электролизеры пропущен ток силой 10 А в течение 1 ч 10 мин.

Решение

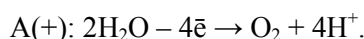
а) Электролиз на угольных электродах. Запишем уравнение диссоциации соли:



Ион Na^+ под действием электрического поля движется к отрицательно заряженному катоду. Для катионов металлов до Al включительно (**I группа**), куда входит калий (см. ряд напряжений металлов), катодный процесс – это восстановление воды до молекулярного водорода и подщелачивание среды:



К положительно заряженному аноду движутся анионы SO_4^{2-} и полярные молекулы воды. Если анион кислородсодержащий, как сульфат анион, то анодному окислению подвергается только вода:



По законам Фарадея объем восстановленного на катоде водорода:

$$V = \frac{V_{\text{экв}}}{F} I_A t_c,$$

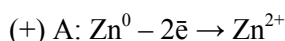
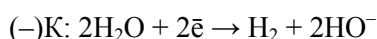
где $V_{\text{экв}} = V_m/n$ ($V_m = 22,4$ л/моль – объем 1 моль газа при н.у., n – число отданных или принятых электронов), $V_{\text{экв}} = 22,4/2 = 11,2$ л/моль; I_A – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

$$V(\text{H}_2) = \frac{11,2 \cdot 10 \cdot 4200}{96500} = 4,87 \text{ л.}$$

Рассчитаем объем кислорода, выделившегося на аноде: так как $n = 4$ (см. электродную реакцию), то $V_{\text{экв}} = 22,4/4 = 5,6$ л/моль:

$$V(\text{O}_2) = \frac{5,6 \cdot 10 \cdot 4200}{96500} = 2,43 \text{ л.}$$

б) В случае, если электролиз проводится с цинковым электродом, который является растворимым (сам подвергается окислению), процессы на катоде не изменятся, а на аноде будет окисляться цинк.



Объем восстановленного на катоде водорода определяется, как и в предыдущем случае, а масса растворенного на аноде цинка находится по законам Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{F} I_A t_c,$$

где $M_{\text{экв}} = M/n$, где M – молярная масса; n – число принимаемых или отдаваемых в реакции электронов, $M_{\text{экв}} (\text{Zn}) = 65/2 = 32,5$ г/моль;

$$m(\text{Zn}) = \frac{32,5 \cdot 10 \cdot 4200}{96500} = 14,14 \text{ г.}$$

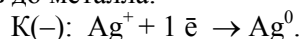
Задача 4. В течение какого времени следует проводить электролиз при силе тока 8 А для выделения на катоде всего серебра, содержащегося в 250 мл 0,1 М раствора AgNO_3 ?

Решение

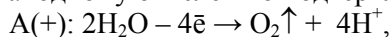
В водном растворе соль подвергается диссоциации:



Ион Ag^+ под действием электрического поля движется к отрицательно заряженному катоду. Для катионов металлов, стоящих правее водорода (**III группа**), куда входит серебро, катодный процесс – это восстановление катионов до металла:



К положительно заряженному аноду движутся анионы NO_3^- и полярные молекулы воды. Так как анион кислородсодержащий, то анодному окислению подвергается только вода:



т.е. среда будет кислой в анодном пространстве.

По законам Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{F} I_A t_c \quad \text{или} \quad t = \frac{M_{\text{экв}} \cdot F}{m_{\text{Ag}} \cdot I};$$

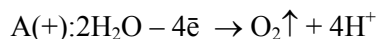
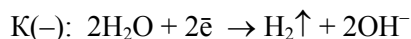
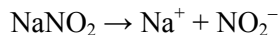
$$m_{\text{Ag}} = c \cdot V \cdot M_{\text{Ag}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} \cdot 108 \text{ г/моль} = 2,7 \text{ г.};$$

$$M_{\text{экв Ag}} = 108/1 = 108 \text{ г/моль};$$

$$t = (2,7 \cdot 96500) / (108 \cdot 8) = 301,56 \text{ с} = 5,026 \text{ мин.}$$

Задача 5. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора NaNO_2 . Укажите реакцию среды раствора (pH) до электролиза и изменение pH у анода и катода в процессе электролиза. Рассчитайте массы веществ, выделившихся при электролизе за 10 мин на графитовых электродах, при силе тока 6 А. Катодный выход по току 90 %, а анодный – 70 %.

Решение. Соль диссоциирует в водном растворе по уравнению:



Для того чтобы определить pH до электролиза, необходимо написать гидролиз соли в ионно-молекулярном виде, учитывая, что соль образована сильным основанием и слабой кислотой:



отсюда видно, что в растворе накапливаются ионы OH^- , следовательно, среда должна быть щелочной, $\text{pH} > 7$.

После электролиза на катоде накапливаются также OH^- ионы, следовательно, среда станет более щелочной, $\text{pH} \gg 7$, а на аноде вследствие накопления ионов H^+ pH начнет понижаться и будет стремиться к нейтральной среде, $\text{pH} \rightarrow 7$.

По закону Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{F} I_A t_{\text{с}} B_j,$$

где B_j – выход по току в долях; $M_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 32/4 = 8 \text{ г/моль}$; $M_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 2/2 = 1 \text{ г/моль}$.

$$m(\text{O}_2) = \frac{8 \cdot 6 \text{ А} \cdot 600 \text{ с}}{96500} \cdot 0,7 = 0,2 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{1 \cdot 6 \text{ А} \cdot 600 \text{ с}}{96500} \cdot 0,9 = 0,03 \text{ г}.$$