

Sargsyan Zhanna V.

The solution of chemical tasks as one of the ways to induce analytical thinking of students.

3. Electrolysis of water solutions of electrolytes

Abstract: Teaching of natural subjects stimulates imagination of pupils, develops understanding and logical thinking, enriches intellect, inner spiritual world and establishes appropriate conditions for the creation and regulation of human relationships. Task resolution develops pupil's creative thinking and skills, favors their improvement, elaborates skills to put forward and discuss various hypotheses. In this article tasks on electrolysis are discussed, the solution of which requires preliminary analysis of data and consideration of various possible solutions.

Keywords: electrolysis, analysis of electrode processes, schemes of electrolysis of salts of metals with medium activity.

Саргсян Жанна В.,

*доцент кафедры фармхимии и фармакогнозии
института фармации ЕГУ*

Решение химических задач как один из способов повышения аналитического мышления учащихся.

3. Электролиз водных растворов электролитов

Аннотация: Обучение естественным предметам стимулирует воображение, учащихся, развивает разум, логику, обогащает интеллект, внутренний духовный мир, создает благоприятные условия для создания и регулирования человеческих взаимоотношений. Решение задач развивает у учащихся творческие навыки и благоприятствует их усовершенствованию, формирует творческое мышление, умение выдвигать и обсуждать различные гипотезы. В данной статье рассмотрены задачи по электролизу, решение которых требует

предварительный анализ данных и рассмотрение различных возможных вариантов решения.

Ключевые слова: электролиз, анализ электродных процессов, схемы электролиза растворов соли металлов средней активности.

Для стимуляции творческой деятельности учащихся и оказания им помощи в процессе развития исследовательской деятельности в процессе обучения естественным наукам большую роль играют расчетные задачи. Обучение этим предметам создает почву для применения полученных учащимися знаний, позволяет использовать межпредметные связи в реальной жизни, при решении конкретных задач, предвидеть пути использования этих знаний и предлагать варианты их практического применения. Как известно, обучение естественным предметам стимулирует воображение детей, развивает разум, логику, обогащает интеллект, внутренний духовный мир, создает благоприятные условия для создания и регулирования человеческих взаимоотношений. Исходя из этого, целесообразно обучение естественным предметам, в том числе и обучение химии, с уровня изучения теоретических вопросов перевести на другой, а именно на уровень выявления межпредметных связей и их практического применения [1-3]. По этому не зря решение задач по естественным предметам, в том числе и по химии, предусмотрено школьной программой для всего изучаемого курса. Не секрет, что создание и решение любой химической задачи базируется на знаниях математики, физики, иногда и биологии, что и является подтверждением межпредметных связей. При обучении химии межпредметные связи можно выявлять при обсуждении различных тем, связывая изучаемый материал и с биологией, и с физикой, и с географией и т.д. С физикой интегрирована тема “электролиз”, имея ввиду электролиз как расплавов, так и водных растворов электролитов [1,4]. Однако, по программе законы Фарадея на уроках химии не рассматриваются и задачи с применением этих законов не решаются. По программе тема “электролиз”, предусмотренная для 9-го класса, достаточно интересна и сложна [5,6].

Учащиеся особенно затрудняются при решении задач по электролизу водных растворов солей металлов средней активности. Сложность решения таких задач в первую очередь обусловлена тем, что при электролизе водных растворов солей этих металлов вместе с катионами металлов на инертном

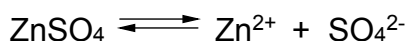
катоде восстанавливаются также молекулы воды. Эти процессы необходимо рассматривать каждое в отдельности и схему электролиза для каждого составлять отдельно. Составлять эти схемы и использовать их в суммарной форме крайне ошибочно и совершенно недопустимо. Рассмотрим ход решения одной такой задачи на примере соли кислородсодержащей кислоты

Задача 1

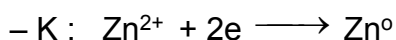
322g 50 %-ного водного раствора сульфата цинка подвергли электролизу инертными электродами. Электролиз прекратили в тот момент, когда количество выделившегося на инертном катоде вещества было достаточно для выделения 1 г водорода при взаимодействии с 36,5 %-ным раствором HCl. А количество выделившегося на аноде вещества было достаточно для полного горения 3,92 л (н.у.) пропана. К оставшемуся после электролиза раствору прибавили 20%-ый раствор гидроксида натрия до завершения всех возможных реакций. Можно оформить разные вопросы, а именно:

1. Какую массу (г) имеет выделившийся на аноде вещество?
2. Какую массу (г) имеет раствор в момент прекращения электролиза?
3. Определить массу (г) израсходованного раствора NaOH.
4. Определить массу (г) раствора после завершения всех возможных реакций? и т.д.

В первую очередь необходимо составить схемы электролиза водного раствора сульфата цинка. В растворе $ZnSO_4$ практически полностью диссоциирован:



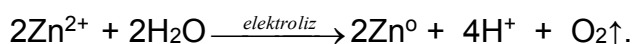
Исходя из теоретически обоснованных закономерностей катодных и анодных процессов электролиза с применением инертных электродов, на катоде происходит восстановление Zn^{2+} -ионов:



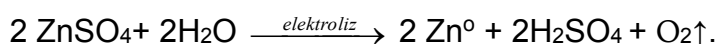
В растворе, а именно в анодном пространстве накоплены сульфат-ионы, которые не участвуют в электродных процессах и на инертном аноде происходит анодное окисление молекул воды:



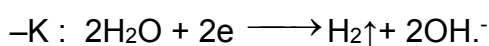
Уравнивая число электронов при помощи соответствующих коэффициентов и суммируя схемы полуреакций обеих электродных процессов, получаем ионное уравнение схемы электролиза:



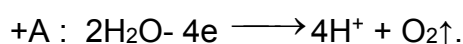
Учитывая наличие в растворе сульфат-ионов, получаем первую схему электролиза водного раствора ZnSO_4 в молекулярной форме:



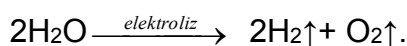
Однако, в ряду электрохимической напряженности металлов цинк расположен между магнием и водородом, следовательно, вместе с Zn^{2+} -ионами на катоде одновременно восстанавливаются и молекулы воды:



И поскольку в растворе имеются анионы кислородсодержащей кислоты, в то же время на инертном аноде опять происходит анодное окисление молекулы воды:

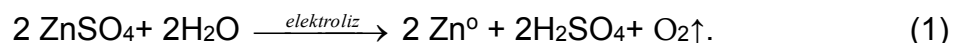


Как известно, если в катодных и анодных процессах участвуют молекулы воды, то происходит электролиз воды, что можно представить следующей схемой:

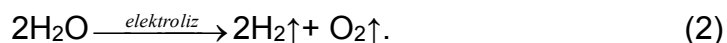


Таким образом, при электролизе водного раствора сульфата цинка с применением инертных электродов, одновременно протекают два процесса:

1. Электролиз водного раствора сульфата цинка:



2. Электролиз воды:



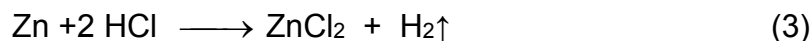
После такого анализа уже можно переходить к решению задачи:

Решение:

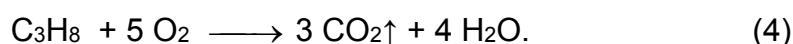
В исходном 322 г 50 %-ном растворе сульфата цинка определим массу и количество соли: $m(\text{ZnSO}_4) = \frac{322 \cdot 50}{100} = 161$ г, следовательно: $n(\text{ZnSO}_4) = 1$ моль, ($M(\text{ZnSO}_4) = 161$ г/моль).

Выделившееся на катоде вещество - это цинк, при взаимодействии которого с 36,5 %-ным раствором соляной кислоты выделился 1 г водорода; т.е.

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ моль}, \quad (M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}):$$



Из уравнения реакции следует, что для выделения 0,5 моль водорода в реакцию с HCl должен вступать столько же, т.е. 0,5 моль цинка, выделенный на катоде в процессе электролиза по первой схеме (1). Исходя из этой схемы, выделение 0,5 моль цинка на катоде сопровождается электролитическим разложением 0,5 моль соли ZnSO₄. В растворе одновременно образуется такое же количество серной кислоты, а на аноде выделяется 0,25 моль кислорода. По условию задачи выделенный на аноде кислород был использован для полного горения 3,92 л (н.у.) пропана:



$$\text{Определим количество пропана: } n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = \frac{3,92}{22,4} = 0,175 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции горения пропана видно, что для полного его горения требуется в 5 раз больше количество кислорода, т.е. $n(\text{O}_2) = 5 \cdot n(\text{C}_3\text{H}_8) = 5 \cdot 0,175 = 0,875$ моль, в том случае, когда по первой схеме (1) электролиза раствора сульфата цинка выделено всего 0,25 моль кислорода. Это свидетельствует о том, что остальное количество, а именно $0,875 - 0,25 = 0,625$ моль кислорода было выделено по (2) схеме, т.е. при электролизе воды. Следовательно, для выделения 0,625 моль кислорода электролизу подвергалось вдвое больше, т.е. $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n(\text{O}_2) = 2 \cdot 0,625 = 1,25$ моль воды и одновременно было получено такое же количество H₂. Таким образом, выделенное на аноде вещество – кислород, масса которого составляет:

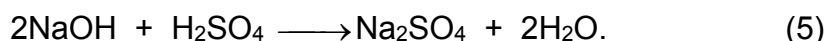
$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0,875 \cdot 32 = 28 \text{ г} \quad (M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}).$$

Анализ данных показывает, что после электролиза водного раствора сульфата цинка в растворе содержится 0,5 моль неэлектролизованной соли и такое же количество образовавшегося в ходе электролиза серной кислоты и масса этого раствора составляет:

$$m(\text{p-ра}) = 322 - 0,5 \cdot 65 (\text{Zn}) - 1,25 \cdot 18 (\text{H}_2\text{O}) - 0,25 \cdot 32 (\text{O}_2) = 259 \text{ г}^*.$$

При добавлении к этому раствору необходимого для завершения всех возможных реакций количества раствора едкой щелочи, естественно, будут протекать несколько реакций, а именно:

1. Реакция нейтрализации образовавшегося в ходе электролиза и имеющегося в растворе серной кислоты:

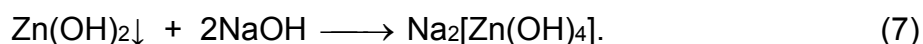


В растворе после электролиза содержится 0,5 моль H_2SO_4 , и по уравнению $n(\text{NaOH}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,5 = 1$ моль, значит только для нейтрализации серной кислоты необходимо прибавить к раствору 1 моль NaOH . Поскольку из содержащихся в исходном растворе 1 молей ZnSO_4 электролизу подверглись 0,5 моль, т.е. половина ее, значит в растворе остались столько же, т.е. 0,5 моль соли, которая также должна вступать в реакцию с NaOH .

2. Реакция взаимодействия ZnSO_4 с NaOH :



Однако $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - это амфотерный гидроксид и под действием избытка щелочи происходит его растворение, снова получается бесцветный и прозрачный раствор, что и является одной из возможных реакций протекающих со щелочью:



Суммируя последние два уравнения реакций, получается суммарное уравнение реакции взаимодействия сульфата цинка с избытком NaOH :



Исходя из уравнения последней реакции $n(\text{NaOH}) = 4 \cdot n(\text{ZnSO}_4) = 4 \cdot 0,5 = 2$ моль, значит для взаимодействия с ZnSO_4 необходимо еще 2 моль NaOH .

Таким образом для нейтрализации H_2SO_4 и взаимодействия с ZnSO_4 необходимо к раствору прибавить 3 моль NaOH , которое составляет:

$$n(\text{NaOH}) = n \text{ NaOH} \cdot M(\text{NaOH}) = 3 \cdot 40 = 120 \text{ г}; \quad (M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}).$$

Массу 20 %-ного раствора NaOH , содержащей такое количество щелочи, можно определить по формуле:

$$m(\text{р-ра NaOH}) = \frac{120 \cdot 100}{20} = 600 \text{ г (20 \% -ного р-ра NaOH)}.$$

И наконец, после прибавления 600 г 20 %-ного р-ра NaOH к раствору подвергнутому электролизу ZnSO₄, масса полученного раствора составляет:
 $m(\text{р-ра}) = 322 + 600 - 0,5 \cdot 65 (\text{Zn}) - 1,25 \cdot 18 (\text{H}_2\text{O}) - 0,25 \cdot 32 (\text{O}_2) = 859 \text{ г}^*$
 Ответы: 1. $m(\text{O}_2)$ на аноде = 28 г 2. $m(\text{р-ра}) = 259 \text{ г}$ 3. $m(\text{р-ра NaOH}) = 600 \text{ г}$.
 4. $m(\text{р-ра}) = 859 \text{ г}$.

* **Задачи составлены таким образом, чтобы все ответы имели целочисленные значения.**

Рассмотрим ход решения еще одной задачи на примере соли одной, но уже бескислородной кислоты. Для глубокого представления и понимания протекающих процессов попробуем ответить на нескольких вопросов.

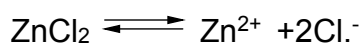
Задача 2

450 мл ($\rho = 1,024 \text{ г/мл}$) 11,07 %-ного раствора хлорида цинка подвергли электролизу инертными электродами. Электролиз прекратили, в тот момент когда на инертных электродах было выделено имеющий 59,5 г/моль среднюю молярную массу 6,72 л (н.у.) газовой смеси. Учитывая, что образовавшееся в ходе электролиза труднорастворимое вещество полностью удалено из раствора в виде осадка, определить:

1. Массу (г) выделившегося на катоде твердого вещества.
2. В момент прекращения электролиза какая масса соли (г) содержится оставшемся растворе?
3. В момент прекращения электролиза какую массу (г) имеет раствор?
4. Определить массовую долю (%) соли, в оставшийся после электролиза растворе.
5. Во сколько раз количество Zn²⁺ ионов, выделенное из раствора ZnCl₂, различается от Zn²⁺ ионов, оставшихся в растворе после электролиза?
6. Какой объем (мл) 1М раствора NaOH требуется для полного растворения выделившегося из раствора труднорастворимого вещества?

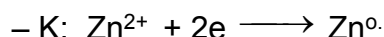
Анализ

Прежде всего необходимо составить схему (схемы) электролиза водного раствора хлорида цинка. В растворе хлорид цинка практически полностью диссоциирован:



В катодном пространстве раствора накапливаются Zn²⁺, а в анодном - Cl⁻-ионы. Исходя из теоретически обоснованных общеизвестных закономер-

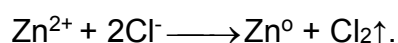
ностей катодных и анодных процессов электролиза с применением инертных электродов, на катоде опять происходит восстановление Zn^{2+} -ионов:



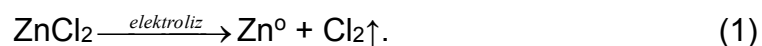
Однако, в отличие от сульфата цинка в анодном пространстве накоплены анионы бескислородной кислоты и по этому на аноде происходит окисление хлорид-ионов:



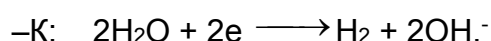
Суммируя оба электродных процесса, получаем ионное уравнение схемы электролиза $ZnCl_2$:



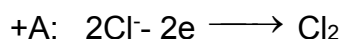
В молекулярной форме это будет:



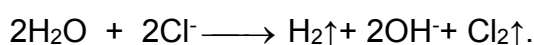
Однако, исходя из известных теоретических соображений, одновременно вместе с Zn^{2+} -ионами на катоде восстанавливаются также молекулы воды:



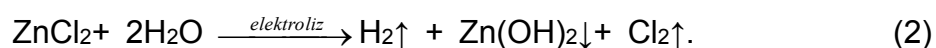
И, поскольку, в растворе имеются анионы бескислородной кислоты, то в отличие от сульфата цинка, на инертном аноде в то же время происходит анодное окисление не молекул воды, а хлорид-ионов:



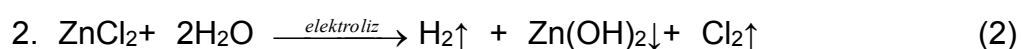
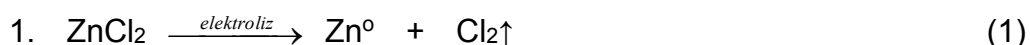
Суммируя схемы обеих электродных процессов, получится вторая схема электролиза водного раствора хлорида цинка инертными электродами в ионной форме:



Представим эту схему в молекулярной форме:



Таким образом, при электролизе водного раствора хлорида цинка инертными электродами одновременно, независимо друг от друга, протекают два процесса:



Как уже отмечалось, эти процессы необходимо рассматривать каждый в отдельности и использовать их в виде суммарной схемы недопустимо. После

составления схем электролиза водного раствора хлорида цинка, представим расчетную часть решения этой задачи.

Решение:

Определим массу исходного раствора $ZnCl_2$: $m = v \cdot \rho = 450 \cdot 1,024 = 460,8$ г.

В 11,07 %-ном растворе хлорида цинка определим массу и количество соли: $m(ZnCl_2) = \frac{460,8 \cdot 11,07}{100} = 51,068$ г, следовательно, округлив значение массы

соли до целых значений определим ее количество:

$$n(ZnCl_2) = \frac{51}{136} = 0,375 \text{ моль (} M(ZnCl_2) = 136 \text{ г/моль).}$$

Определим количество выделившихся на электродах газовой смеси:

$$n(H_2 \text{ и } Cl_2) = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \text{ моль.}$$

По условию задачи средняя молярная масса выделившейся на инертных электродах 0,3 моль газовой смеси равна 59,5 г/моль. Исходя из этого определим количество каждого компонента в этой смеси. Предположим, что в выделившихся на двух электродах 0,3 моль смеси газов содержится a моль хлора, а остальные $(0,3 - a)$ моль это водород. Исходя из формулы определения средней молярной массы газовой смеси вытекает, что:

$$M_{ср} = \frac{\nu(Cl_2) \cdot M(Cl_2) + \nu(H_2) \cdot M(H_2)}{\nu_{см}} \quad 5,95 = \frac{71 \cdot a + 2 \cdot (0,3 - a)}{0,3}$$

Решая это уравнение получим $a = 0,25$, следовательно $0,3 - a = 0,05$. Т.е. в выделившихся на инертных электродах 0,3 моль газовой смеси входят 0,25 моль хлора и 0,05 моль водорода. Однако водород в ходе электролиза выделяется только по (2) схеме, из которого видно, что одновременно, вместе с водородом на аноде выделяется такое же количество, т.е. 0,05 моль хлора, а в растворе образуется столько же $Zn(OH)_2$. Следовательно, по этой схеме электролизу подверглось 0,05 моль $ZnCl_2$, а из этого вытекает, что оставшая часть хлора, в количестве $0,25 - 0,05 = 0,2$ моль, выделилась по первой схеме: Это свидетельствует о том, что по этой схеме электролизу подверглась 0,2 моль $ZnCl_2$ и на катоде выделилась столько же, т.е. 0,2 моль металлического цинка. То есть, из имеющихся в растворе 0,375 моль $ZnCl_2$ в этих двух процессах электролиза участвовали $0,2 + 0,05 = 0,25$ моль, а ос-

тальные $0,375 - 0,25 = 0,125$ моль $ZnCl_2$ остались в растворе. Следовательно, выделенное из раствора $ZnCl_2$ количество Zn^{2+} -ионов различается от оставшихся в растворе после электролиза Zn^{2+} -ионов ровно в два раза:

$$0,25 : 0,125 = 2 \quad (\text{вопрос 5}).$$

Определим массу оставшегося в растворе $ZnCl_2$:

$$m(ZnCl_2) = 0,125 \cdot 136 = 17 \text{ г} \quad (M(ZnCl_2) = 136 \text{ г/моль}) \quad (\text{вопрос 2}).$$

На катоде выделились 0,05 моль водорода и 0,2 моль цинка, масса последнего составляет: $m(Zn) = 0,2 \cdot 65 = 13 \text{ г}$, ($M(Zn) = 65 \text{ г/моль}$) (вопрос 1).

Образовавшееся при электролизе труднорастворимое вещество, которое полностью удалено из раствора в виде осадка, это гидроксид цинка, масса которого составляет: $m(Zn(OH)_2) = 0,05 \cdot 99 = 4,95 \text{ г}$; ($MZn(OH)_2 = 99 \text{ г/моль}$).

Определим массу раствора в момент прекращения электролиза:

$$m(\text{р-ра}) = 460,8 - m(Zn) - m(Cl_2) - m(H_2) - m(Zn(OH)_2) = 460,8 - 0,2 \cdot 65 - 0,25 \cdot 71 - 0,05 \cdot 2 - 0,05 \cdot 99 = 460,8 - 13 - 17,75 - 0,1 - 4,95 = 425; \quad m(\text{р-ра}) = 425 \text{ г} \quad (\text{вопрос 3}).$$

В момент прекращения электролиза в растворе содержится 17 г $ZnCl_2$, массовая доля которого в растворе будет: $\omega(ZnCl_2) = \frac{17}{425} \cdot 100\% = 4\%$ (вопрос 4).

При рассмотрении электродных процессов было показано, что единственное труднорастворимое вещество, которое образуется в процессе электролиза, это $Zn(OH)_2$ (2), который будучи амфотерным взаимодействует с избытком щелочи, образуя растворимые гидроксокомплексные соединения по уравнению реакции:



Исходя из уравнения этой реакции $n(NaOH) = 2 \cdot n(Zn(OH)_2) = 2 \cdot 0,05 = 0,1$ моль, значит для взаимодействия с $Zn(OH)_2$ требуется 0,1 моль NaOH, для чего необходимы 100 мл 1 М раствора гидроксида натрия.

Ответы: 1. $m(Zn) = 13 \text{ г}$; 2. $m(ZnCl_2) = 17 \text{ г}$ 3. $m(\text{р-ра}) = 425 \text{ г}$
4. $\omega(ZnCl_2) = 4\%$, 5. Отношение Zn^{2+} -ионов = 2; 5. $V(\text{р-ра NaOH}) = 100 \text{ мл}$.

Список литературы:

1. Саркисян Ж., Гюлбенкян Ж. Решение химических задач как способ развития аналитического мышления. 1. Электролиз водных растворов электролитов. Бнагет, 5, стр. 31-34, 2009.

2. Саакян Л., Саркисян Ж. Создание проблемных ситуации и их решение в процессе преподавания химии. *Psychological Review*, Issue 6(2), v. 123, p. 941-950, 2016.
3. Саакян Л.А., Саркисян Ж. В. Новый подход к решению некоторых задач по химии. *Educational Researcher*, № 9(2), v. 45, p. 831-840, 2016.
4. Саргсян Ж.В., Шахназарян Р.П. Решение химических задач по теме “Электролиз водных растворов электролитов”. *Бнагет*, 2, с. 62-69, 2016.
5. Саакян Л.А., Хачатрян А.Г., Бдоян К.Х. “Химия”. 9 класс, Е., “Тигран Мец”, 2015, с. 232.
6. Пузаков С.А., Попков В.А. Пособие по химии. - М., “Студент”, 2011, с. 582.