

ЭЛЕКТРОЛИЗ

в конкурсных и олимпиадных заданиях

Электролиз — совокупность окислительно-восстановительных реакций на электродах в растворах или расплавах электролитов при прохождении электрического тока. Если в гальваническом элементе энергия химической реакции преобразуется в электрический ток, то при электролизе, напротив, электрическая энергия превращается в химическую [1]. Сами термины, используемые в определении электролиза, показывают, что этот процесс относится не только к области химии, но и в значительной степени к физике, что отражается в перекрывании программ вступительных испытаний: в МГУ в программе по физике есть тема «Электрический ток в электролитах. Законы электролиза» [2], а по химии — «Электролиз растворов и расплавов. Законы электролиза Фарадея» [3]. Подобное совпадение программ подтверждает междисциплинарный характер данной темы.

Для того чтобы выяснить, насколько широко представлены конкурсные задачи на электролиз, мы провели анализ имеющегося материала по письменным вступительным экзаменам и олимпиадам по химии в МГУ за тридцать лет [3–8]. Было обнаружено порядка тридцати оригинальных задач, которые можно условно разделить на группы в зависимости от того, как проявляются в них межпредметные связи с физикой. В данной статье будут рассмотрены задания, выполнение которых не требует применения закона Фарадея.

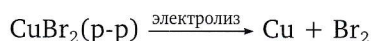
К первой группе мы отнесли чисто химические качественные задачи, при реше-

нии которых учащиеся должны записать уравнение электролиза или определить его продукты. Такие задачи часто встречаются на вступительных экзаменах или олимпиадах по химии, в ЕГЭ по химии они также присутствуют (задание 20 в демонстрационном варианте 2024 г.) [9]. Правда, при выполнении заданий ЕГЭ не требуется записывать уравнения полуреакций на катоде и аноде, иногда нет необходимости составлять и полное уравнение электролиза, учащимся достаточно умения определять, какие вещества образуются на электродах [10]. В университетских экзаменационных и олимпиадных задачах запись уравнения реакции электролиза обязательна. Приведём примеры подобных задач.

Задача 1. При электролизе водного раствора соли на инертных электродах газы при н.у. не выделялись. Какая соль могла быть взята? Запишите уравнение реакции электролиза.

Решение

Один из вариантов решения — бромид меди(II). При электролизе водного раствора CuBr_2 на катоде выделяется медь (поскольку она расположена правее водорода в ряду активности металлов), а на аноде — бром, который при н.у. представляет собой частично растворимую в воде жидкость. Уравнение реакции:

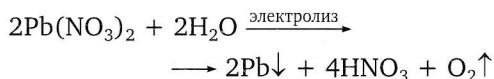


Ответ: CuBr_2 .

Задача 2. Определите, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата свинца(II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подверглась электролизу, после чего электроды сразу вынули из раствора; б) соль полностью подверглась электролизу, после отключения тока в течение некоторого времени электроды оставались в растворе.

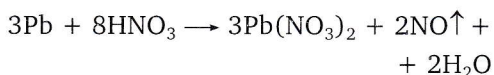
Решение

При электролизе раствора нитрата свинца на катоде осаждается свинец, а на аноде выделяется кислород:



а) Если сразу отключить ток после полного разложения соли и вынуть электроды, в растворе останется только азотная кислота.

б) Если после отключения тока электроды оставить в растворе, выделившийся на катоде свинец будет растворяться в разбавленной азотной кислоте:



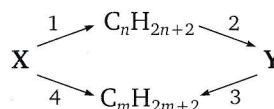
Из двух уравнений видно, что свинец по отношению к HNO_3 находится в избытке, поэтому азотная кислота полностью израсходуется, и при достаточном времени реакции в растворе останется только нитрат свинца.

Ответ: а) HNO_3 , б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

К этой же группе заданий можно отнести задачи на разделение смеси металлов, в которых электролиз используется для выделения металла в чистом виде из соединения, или популярные цепочки превращений, в которых одна из стадий является реакцией электролиза. Такие задания можно встретить как на вступительном испытании, так и в ЕГЭ, например в задании 32

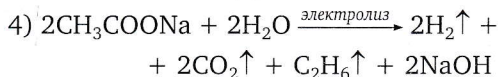
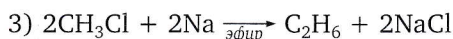
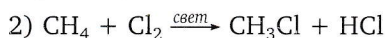
демонстрационного варианта 2024 г. присутствует реакция электролиза [9]. Следующая задача — пример задания, в условии которого отсутствует упоминание об электролизе, и учащийся по желанию может выбрать этот процесс в качестве одного из превращений.

Задача 3. Запишите уравнения четырёх реакций, соответствующих следующей схеме ($n \neq m$), укажите условия их протекания.



Решение

Два алкана с разным числом углеродных атомов можно получить из соли предельной карбоновой кислоты. Пусть вещество X — ацетат натрия, тогда



Ответ: X — CH_3COONa , Y — CH_3Cl .

Ко второй группе можно отнести задания, в которых требуется не просто определить продукты и записать уравнение реакции электролиза, но и выполнить по нему расчёт количества вещества продукта. Это также чисто химические задачи, решение которых не подразумевает наличия специфических знаний по физике. Задачи этой группы очень разнообразны. Продемонстрируем несколько типов заданий.

Задача 4. 100 г 8%-ного водного раствора гидроксида натрия в течение некоторого времени подвергали электролизу с разделёнными анодным и катодным простран-

ствами равных объёмов. После электролиза в катодном пространстве 10 г раствора из которого потребовалось 100 мл 0,1 моль/л раствора азотной кислоты такой же концентрации для нейтрализации. Сколько граммов кислорода выделилось в анодном пространстве?

Решение
До начала электролиза в катодном и анодном пространствах было по 10 г раствора, и в каждом пространстве было по 5 г щёлочи.

$n(\text{NaOH}) = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ моль}$
Рассмотрим процесс электролиза. В катодном пространстве:

$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
В анодном пространстве:

$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4e^-$

Пусть в катодном пространстве выделилось x моль водорода, тогда в анодном пространстве выделилось $0,5x$ моль кислорода.

$m(\text{H}_2) = n \cdot M = 2x$
тогда масса раствора в катодном пространстве увеличилась на $2x$ г, а в анодном пространстве уменьшилась на $32 \cdot 0,5x = 16x$ г. Нейтрализация произошла в катодном пространстве.

$n(\text{HCl}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ моль}$
 $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Значит, в 10 г раствора катодного пространства содержалось $5 - x$ моль NaOH . Составим пропорцию:
 $(5 - x) \text{ г} \rightarrow 0,01 \text{ моль}$
 $10 \text{ г} \rightarrow 0,03 \text{ моль}$
 $10(0,1 + x) = 0,03 \cdot 10$
 $x = 0,05 \text{ моль}$

В анодном пространстве выделилось $0,05 \cdot 32 = 1,6 \text{ г}$ кислорода. Было израсходовано $10 - 1,6 = 8,4 \text{ г}$ раствора (поскольку количество раствора в обоих пространствах было равным).

ствами равных объёмов. На нейтрализацию 10 г раствора из катодного пространства потребовалось 100 мл соляной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л. Сколько азотной кислоты такой же концентрации потребуется для нейтрализации 10 г раствора из анодного пространства?

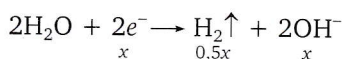
Решение

До начала электролиза в катодном и анодном пространствах было по 50 г раствора, и в каждом содержалось следующее количество щёлочи:

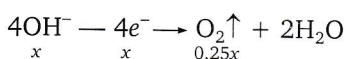
$$n(\text{NaOH}) = 50 \cdot 0,08 / 40 = 0,1 \text{ (моль)}.$$

Рассмотрим процессы, происходившие во время электролиза.

В катодном пространстве:



В анодном пространстве:

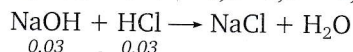


Пусть в катодном пространстве образовалось x моль ионов OH^- и выделилось $0,5x$ моль водорода массой

$$m(\text{H}_2) = n \cdot M = 0,5x \cdot 2 = x \text{ (г)},$$

тогда масса раствора стала равна $(50 - x)$ г, и в нём содержится $(0,1 + x)$ моль ионов OH^- . Нейтрализация порции раствора из катодного пространства потребовала по условию

$$n(\text{HCl}) = c \cdot V = 0,3 \cdot 0,1 = 0,03 \text{ (моль)}.$$



Значит, в 10 г раствора из катодного пространства содержалось 0,03 моль ионов OH^- . Составим пропорцию:

$$(50 - x) \text{ г} \text{ — } (0,1 + x) \text{ моль},$$

$$10 \text{ г} \text{ — } 0,03 \text{ моль}.$$

$$10(0,1 + x) = 0,03(50 - x)$$

$$x = 0,05 \text{ моль}.$$

В анодном пространстве за это же время было израсходовано 0,05 моль ионов OH^- (поскольку количества электронов, участвующих в обоих процессах, должны быть

одинаковы), в растворе осталось гидроксид-ионов

$$n(\text{OH}^-) = 0,1 - 0,05 = 0,05 \text{ (моль)}.$$

Выделился кислород:

$$n(\text{O}_2) = 0,25x = 0,25 \cdot 0,05 = 0,0125 \text{ (моль)},$$

$$m(\text{O}_2) = 0,0125 \cdot 32 = 0,4 \text{ (г)}.$$

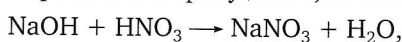
Масса раствора стала равна

$$m(\text{р-ра}) = 50 - 0,4 = 49,6 \text{ (г)}.$$

Если 49,6 г раствора в анодном пространстве содержит 0,05 моль ионов OH^- , то 10 г раствора содержит

$$n(\text{OH}^-) = 10 \cdot \frac{0,05}{49,6} = 0,01 \text{ (моль)}.$$

Для нейтрализации пробы из анодного пространства потребуется 0,01 моль HNO_3 :



$$0,01 \quad 0,01$$

$$V(\text{HNO}_3) = \frac{0,01}{0,3} = 0,033 \text{ (л)} = 33 \text{ (мл)}.$$

Ответ: 33 мл.

В рассмотренной задаче учащиеся встречаются с разделением катодного и анодного пространств при электролизе. Нередко в задачах можно увидеть упоминание о диафрагме (мембране), служащей для разделения пространств. Она применяется для того, чтобы продукты реакции не взаимодействовали друг с другом. Например, чтобы хлор, выделяющийся на аноде при электролизе раствора хлорида натрия, не прореагировал с образующимся гидроксидом натрия.

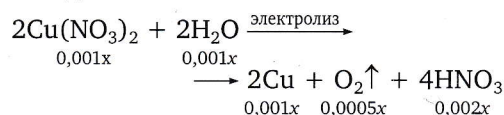
Задача 5. Электролиз 18,8%-ного водного раствора нитрата меди продолжали до тех пор, пока объёмы газов, выделившихся на инертных электродах, не стали одинаковы. Рассчитайте массовую долю вещества в образовавшемся растворе.

Решение

Пусть масса исходного раствора составляла x г, тогда масса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ равнялась $0,188x$ г. Количество $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ составляло:

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,188x}{188} = 0,001x \text{ (моль)}.$$

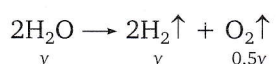
Уравнение электролиза раствора нитрата меди:



Из уравнения следует, что после завершения электролиза соли в растворе остаётся азотная кислота в количестве $0,002x$ моль, её масса равна:

$$m(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 0,002x = 0,126x.$$

По окончании выделения меди на катоде начинает выделяться водород за счёт разложения воды (второй этап электролиза). Количество азотной кислоты при этом не изменяется и остаётся равным $0,002x$ моль. Пусть электролизу подверглось y моль воды, тогда на катоде выделилось y моль водорода, а на аноде $0,5y$ моль кислорода:



Объёмы газов, выделившихся на аноде и катоде, станут равными, если

$$y = 0,0005x + 0,5y,$$

откуда $y = 0,001x$. Следовательно, на втором этапе разложилось $0,001x$ моль воды массой $0,018x$ г. Масса раствора к этому моменту составит:

$$\begin{aligned} m(\text{р-ра}) &= m(\text{исх.}) - m(\text{Cu}) - m(\text{O}_2) - \\ &\quad - m(\text{H}_2\text{O}), \\ m(\text{р-ра}) &= x - 0,001x \cdot 64 - 0,0005x \cdot 32 - \\ &\quad - 0,018x = 0,902x. \end{aligned}$$

Массовая доля азотной кислоты в конечном растворе:

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{0,126x}{0,902x} = 0,1397 \text{ (или } 13,97\%).$$

Ответ: 13,97%.

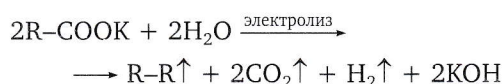
Две следующие задачи посвящены электролизу водных растворов солей органических кислот на инертных электродах (реакция Кольбе). Эта реакция часто встречается как в цепочках превращений (см. выше задачу 3), так и в расчётных заданиях.

Реакция Кольбе формально является нарушением правила о том, что кислородсодержащие анионы в ходе электролиза водного раствора не разряжаются, поэтому она заслуживает особого внимания.

Задача 6. При электролизе калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде выделилась смесь газов с плотностью по гелию 12,17. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

Решение

Электролиз калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты протекает по уравнению:



На аноде выделяется газообразная смесь углеводорода $R-R$ и углекислого газа. Средняя молярная масса смеси равна:

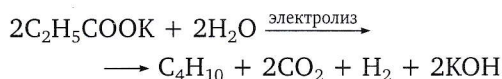
$$M_{\text{cp}} = D \cdot M(\text{He}) = 12,17 \cdot 4 = 48,68 \text{ (г/моль)}.$$

В соответствии с уравнением реакции углекислого газа в мольном соотношении образуется в два раза больше, чем углеводорода. Можно записать:

$$M_{\text{cp}} = \frac{44 \cdot 2 + M}{3} = 48,68,$$

отсюда молярная масса углеводорода $M = 58$ г/моль. Это бутан C_4H_{10} .

Исходная соль — пропионат калия:



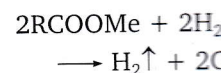
Ответ: пропионат калия $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$.

Задача 7. Водный раствор 28,0 г соли, образованной щелочным металлом и предельной одноосновной карбоновой кислотой, полностью подвергли электролизу с инертными электродами при комнатной температуре. Выделившуюся на аноде смесь газов пропустили через избыток раствора гидроксида бария, при этом выпал осадок.

Непоглотившийся кислорода. Продукт ли через избыток и этом выпал осадок лите формулу исход твердите расчётом. всех реакций.

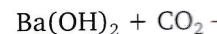
Решение

При электролизе образованной карбо известным металлом М щая реакция:



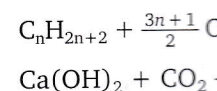
На аноде выделяе род R_2 . Радикал R — продукт R_2 — алкан лом атомов углеро, является газом при н следовательно, это или бутан (т.е. $n = 1$).

При пропускании избыток гидроксид акция:



Непоглотившийый с гидроксидом

При сжигании а рода протекает реак



Пусть в реакци x моль соли, тогда R_2 , при сгорании $n \cdot 0,5x$ моль CO_2 . Эт количеству образов то есть

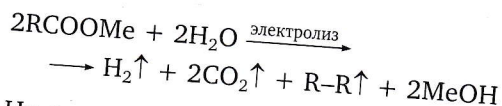
$$n \cdot 0,5x = \frac{70,0}{100} =$$

Если $n = 2$, то R CH_3 , исходная сол $x = 0,7$. Тогда

Непоглотившийся газ сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток известковой воды, при этом выпал осадок массой 70,0 г. Определите формулу исходной соли. Ответ подтвердите расчётом. Запишите уравнения всех реакций.

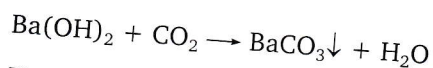
Решение

При электролизе водного раствора соли, образованной карбоновой кислотой и неизвестным металлом Me, происходит следующая реакция:



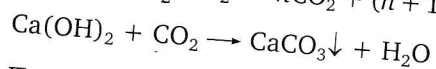
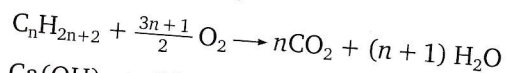
На аноде выделяются CO_2 и углеводород R_2 . Радикал R — предельный, поэтому продукт R_2 — алкан $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с чётным числом атомов углерода. По условию, алкан является газом при комнатной температуре, следовательно, это могут быть только этан или бутан (т.е. $n = 2$ или $n = 4$).

При пропускании смеси CO_2 и R_2 через избыток гидроксида бария протекает реакция:



Непоглотившийся газ — алкан R_2 , который с гидроксидом бария не реагирует.

При сжигании алкана в избытке кислорода протекает реакция:



Пусть в реакцию электролиза вступило x моль соли, тогда образовалось $0,5x$ моль R_2 , при сгорании которого образовалось $n \cdot 0,5x$ моль CO_2 . Это количество CO_2 равно количеству образовавшегося осадка CaCO_3 , то есть

$$n \cdot 0,5x = \frac{70,0}{100} = 0,7 \text{ (моль)}.$$

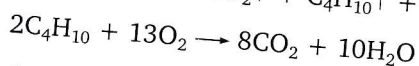
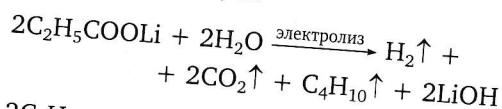
Если $n = 2$, то R_2 — этан C_2H_6 , а R — это CH_3 , исходная соль — ацетат CH_3COOMe , $x = 0,7$. Тогда

$M(\text{CH}_3\text{COOMe}) = 28,0 / 0,7 = 40$ (г/моль), что невозможно (молярная масса соли оказалась меньше молярной массы уксусной кислоты).

Если $n = 4$, то R_2 — бутан C_4H_{10} , R — это C_2H_5 , исходная соль — пропионат $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOMe}$, $x = 0,35$. Тогда

$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOMe}) = 28,0 / 0,35 = 80$ г/моль, откуда $M(\text{Me}) = 7$ г/моль, это литий.

Уравнения реакций:



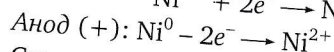
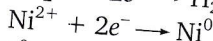
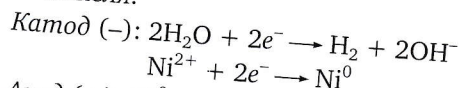
Ответ: пропионат лития $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOLi}$.

Все рассмотренные выше задачи посвящены электролизу с инертными электродами, материал которых (чаще всего — углерод) не участвует в процессе. Активные электроды встречаются в задачах значительно реже. Приведём задачу на электролиз с активными электродами, для решения которой не требуется применения закона Фарадея.

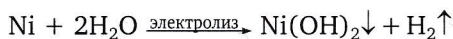
Задача 8. Электролиз водного раствора сульфата натрия с никелевыми электродами проводили до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 4,68 г. Сколько граммов оксида меди(II) может прореагировать с газом, выделившимся на катоде?

Решение

Запишем уравнения процессов, происходящих на никелевых (активных) электродах. На катоде протекает одновременное выделение водорода и осаждение никеля. На аноде идёт растворение материала электрода — никеля.



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме с учётом того, что гидроксид никеля нерастворим:

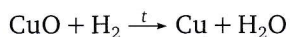


Процессы растворения и выделения никеля, идущие одновременно, можно не учитывать в расчётах, поскольку в результате не происходит изменения масс раствора, которая уменьшается только на массу прореагировавшей воды. Пусть выделилось x моль водорода. Тогда масса прореагировавшей воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2x \cdot 18 = 4,68 \text{ (г)},$$

откуда $x = 0,13$ (моль).

Реакция водорода с оксидом меди:



Масса оксида меди:

$$m(\text{CuO}) = 0,13 \cdot 80 = 10,4 \text{ (г)}.$$

Ответ: 10,4 г CuO.

Мы рассмотрели олимпиадные и конкурсные задачи, посвящённые электролизу, требующие для решения как минимум написания полного уравнения реакции электролиза. В более сложных задачах необходим расчёт по уравнению реакции для нахождения количества вещества продуктов, массы или концентрации. Это чисто химические задачи, для их решения не требуется привлечения материала из курса физики. Во второй части этой работы мы проанализируем задачи, в которых требуется выполнить расчёт с использованием закона Фарадея. Кроме того, будут рассмотрены задачи на электролиз, содержащие физический компонент вне общей темы в программах вступительных экзаменов по физике и химии (например, последовательность соединения проводников, мощность). Такие задачи предназначены

для того, чтобы проверить общую подготовку школьника не только по химии, но и по физике.

(Окончание следует.) ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Жмурко Г.П., Казакова Е.Ф., Кузнецов В.Н., Яценко А.В. Общая химия. — М.: ИЦ «Академия», 2011. — С. 155.
2. Программа вступительных испытаний по физике в МГУ [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.msu.ru/entrance/program/phys.html>
3. Программа вступительных испытаний по химии в МГУ [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.msu.ru/entrance/program/chem.html>
4. Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В., Чуранов С.С. Сборник конкурсных задач по химии. — М.: Экзамен, 2001.
5. Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др. Химия: формулы успеха на вступительных экзаменах. — М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006.
6. Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др. Вступительные экзамены и олимпиады по химии: опыт Московского университета. — М.: Изд-во Моск. ун-та. 2012.
7. Кузьменко Н.Е., Рыжова О.Н., Теренин В.И. и др. Олимпиады и конкурсные экзамены по химии в МГУ. — М.: Лаборатория знаний. 2019.
8. Рыжова О.Н., Теренин В.И., Кузьменко Н.Е. и др. Химия: Олимпиады и вступительные экзамены по химии в МГУ. — М.: Лаборатория знаний. 2024.
9. ФИПИ. Единый государственный экзамен по химии 2024 г.: демонстрационный вариант, кодификатор, спецификация [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://fipi.ru/ege/demoversii-specifikacii-kodifikatory#/?tab/151883967-4>
10. Ерёмин В.В., Антипин Р.Л., Дроздов А.А. и др. Химия. Углублённый курс подготовки к ЕГЭ. — М.: Эксмо, 2022. — С. 200.

Ключевые слова: письменный вступительный экзамен по химии, химические олимпиады, конкурсные задачи, электролиз.

Key words: written entrance examination in chemistry, Chemistry Olympiad, competitive tasks, electrolysis.

Е.Н. Алексеева

Лицей № 214, Санкт-Петербург

Из опыта со ОЛИМП

Реально ли подгото-
вить олимпийца? Аспекты подготовки к олимпиаде — это не только теоретическое пополнение знаний, но и выполнение заданий повышенной сложности. Можно предложить учащимся и во внеурочной деятельности заниматься решением задач и регулярное участие в олимпиадах. В процессе подготовки к олимпиаде можно стимулировать интерес к химии и развивает разные умения учащихся, а также расширяет кругозор и позволяет ему расти в своей профессии.

Трудно однозначно сказать, что составление олимпиадных задач — всегда творческий процесс. Однако, если ориентир, источник вдохновения опереться при создании олимпиадных задач на различные источники информации, то олимпиада будет интересной и полезной. Хорошая литература по химии помогает следить за современными открытиями в области химии.

При составлении олимпиадных задач следует учитывать следующие аспекты: предъявляемые к задачам требования Всероссийской олимпиады.

1) Содержание задач должно быть достаточно разнообразным, чтобы использовать межпредметные связи, претендующий на высокие баллы на олимпиаде должен не только химией, но и физикой, биологией.