

ЕЛЕКТРОЛИЗА. ЗАКОНИ НА ФАРАДЕЙ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА.

Електричен ток в електролити. Електролитна дисоциация. Електролиза. Примери. Закони на Фарадей за електролизата. Приложение на електролизата.

1. ЕЛЕКТРИЧЕН ТОК В ЕЛЕКТРОЛИТИ.

Електролитите са вещества с йонна или силно полярна ковалентна химична връзка, които във воден разтвор или в стопилка се дисоциират на йони. Разтворите им показват значително отклонение от законите за разредени разтвори на Раул, Бекман и Ван Хоф. Електролити са киселините, основите и солите. Такива вещества са много съединения на метали с металоиди в разтопено състояние, също така и някои твърди вещества като йонни кристали и стопилки.

Електролитите в широк смисъл на това понятие са вещества, разлагащи се на съставните си части, когато през тях се пропусне електричен ток. С най-голямо техническо приложение са водните разтвори на неорганичните киселини, соли и основи.

Не всички водни разтвори са електролити. Веществата със слаба полярна връзка и неполярна ковалентна връзка не се дисоциират на йони във воден разтвор. Такива са: захар, спирт, бензин, хлор, сяра, желатин и др. Някои не водни разтвори, напр. спиртен разтвор на някои багрила, имат слаби електролитни свойства.

2. ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ.

Електролитна дисоциация е процес при който молекулите на разтвореното във вода вещество се разпада на йони – положителни и отрицателни – под действието на полярните молекули на разтворителя. Теорията на електролитната дисоциация е създадена от шведския учен Сванте Арениус (1859-1927).

Йоните притежават електричен заряд, който съществено влияе на тяхното поведение във вода в сравнение с неутралните атоми и молекули. Така например, газообразният водород е практически неразтворим във вода, докато водородните йони могат да съществуват във водни разтвори в големи концентрации. Йоните на натрия химически не реагират с водата, докато атомите му (металния натрий) реагира бурно с нея. Йоните SO_4^{2-} могат да съществуват във вода, докато неутрални молекули SO_4 са неизвестни.

Нека разгледаме механизма на електролитна дисоциация, като за пример вземем воден разтвор на $NaCl$. Молекулата $NaCl$ е полярна и се състои от положителен йон Na и отрицателен йон Cl . Молекулите на водата са силно полярни и се ориентират предимно така, че диполните им моменти да съвпадат. Диполната молекула на $NaCl$ се намира в силно нехомогенно поле на двете водни молекули. Така възникват електрични сили, които се стремят да разкъсат молекулата $NaCl$, с други думи, да нарушат електростатичната връзка между Na^+ и Cl^- йони. Разкъсването на молекулата $NaCl$ се благоприятства от факта, че полето, създавано от Na^+ и Cl^- йони се екранира от полето на диполните молекули, а също така и от топлинните движения в разтвора. В резултат на преимущественото действие на електричните сили молекулата се разпада на положителен натриев и отрицателен хлорен йон, които под действие на топлинното

движение бързо се разделят на разстояния много по-големи от размерите им. Водата има диелектрична проникваемост $\epsilon_r = 81$, което допълнително води до отслабване на електричните сили и дава възможност Na^+ и Cl^- йони да се разглеждат като практически свободни йони в разтвора. В този смисъл може да се направи връзка между дисоцииращата способност на разтворителя и неговата диелектрична константа.

Още с дисоциирането на молекулите $NaCl$ под действието на електричното поле около Na^+ и Cl^- йони се образува обвивка от молекули на разтворителя, наречена солватна обвивка. Целият комплекс от йона и обвивката му се нарича солват. Водните молекули около Na^+ се ориентират с отрицателните си краища към йона, който е положителен и ги привлича. Така положителните краища на диполните водни молекули са разположени отвън. Na^+ йон се оказва обкръжен от няколко сферични пласта водни молекули, които се движат заедно с негов разтвора.

Едновременно с дисоциацията протича и противоположния процес – рекомбинация. Когато два йона с разноименни заряди с сблъскат помежду си, солватната им обвивка се нарушава и те се свързват в неутрална молекула – рекомбинират. След известно време молекулата може отново да дисоциира. В целия разтвор се извършват едновременно множество актове на дисоциация и рекомбинация. За дадена концентрация на електролита при определена температура настъпва динамично равновесие, при което средния брой дисоциирали молекули $\Delta n'$ за време Δt е равен на средния брой рекомбинирани молекули $\Delta n''$ за същото време.

За изследване на способността на даден разтворител да дисоциира даден електролит се въвежда величината степен на електролитна дисоциация α . Тя се дефинира като отношение на броя на дисоцииралите в даден момент молекули n' към общия брой на разтворените молекули:

$$\alpha = \frac{n'}{n} \quad (1)$$

Оттук за броя на дисоцииралите молекули получаваме:

$$n' = \alpha n \quad (2)$$

а за броя на рекомбиниралите:

$$n'' = n(1 - \alpha) \quad (3)$$

Степента на електролитна дисоциация е безразмерна величина и може да бъде изразена в проценти. Приема стойности от 0 до 1 или от 0% до 100%, като за електролитите има стойност $0 \leq \alpha \leq 1$, а за не електролити — $\alpha = 0$. Тя зависи от вида на разтвореното вещество и разтворителя, от концентрацията на разтвора и температурата.

За силни електролити $\alpha > 30\%$: киселини - HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; основи - $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$; соли - $NaCl$, K_2SO_4 , NH_4NO_3 .

Електролитите, за които $3\% < \alpha < 30\%$ са средно силни: H_3PO_4 , H_2SO_3 , основи – няма; соли – няма.

Слаби електролити са тези, за които $\alpha < 3\%$: киселини - H_2S , H_2CO_3 , HF ; (винаги се дисоциират на H^+); основи - NH_4OH ; (винаги се дисоциират на метален катион и хидроксиден анион OH^-); соли - соли на слаба киселина и слаба основа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

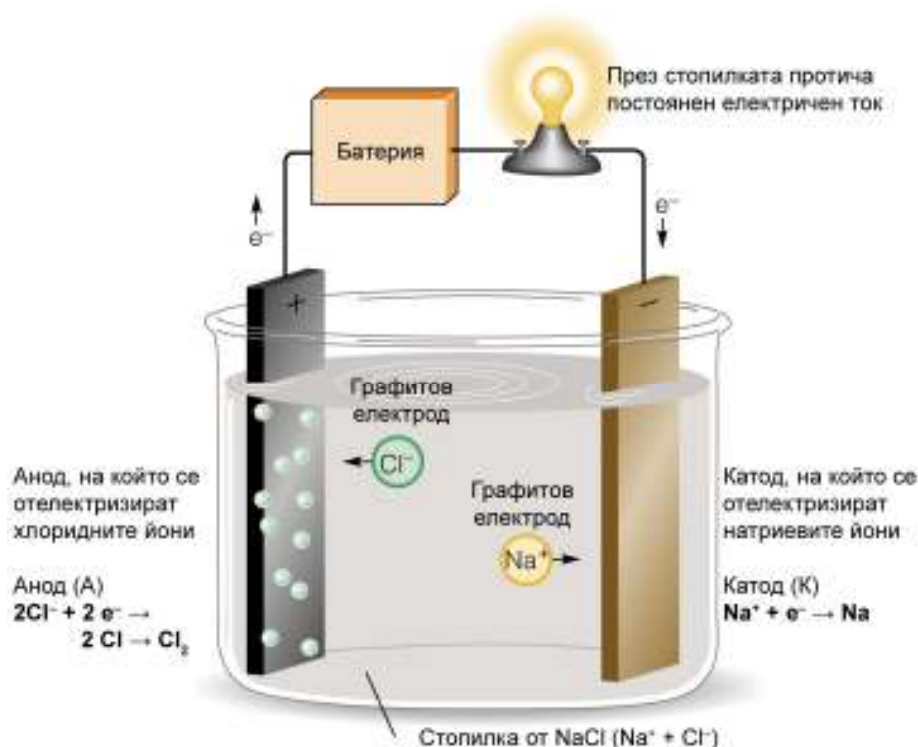
Процесите на електролитна дисоциация на слабите и средните електролити е обратим процес.

3. ЕЛЕКТРОЛИЗА. ПРИМЕРИ.

Електролиза е физико-химичен процес, при който при преминаване на електрически ток през разтвор се получава отделяне върху електродите на съставните части на разтвореното вещество или на други вещества, получени при вторични реакции. Положителният електрод се нарича анод, а отрицателният катод, положителните йони - катиони, а отрицателните - аниони.

При прилагане на електрично поле в електролита положителните и отрицателните йони се задвижват съответно към катода и анода, където приемат и отдават електричен заряд. Така те се превръщат в неутрални атоми и радикали и се отделят върху електродите като първични продукти. Като правило получените първични продукти при електролизата влизат в химична реакция с електродите или с разтворителя, при което се получават вторични продукти. Тези вторични явления дълго време са били причина за трудното изследване на явлението електролиза.

Ще разгледаме няколко примера за електролиза, като при това ще имаме предвид само първичните реакции.

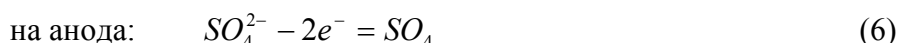


Пример 1

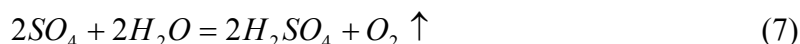
За електролит се използва воден разтвор на сярна киселина, а електродите са платинови. Сярната киселина дисоциира по уравнението:



При прилагане на електрично поле в електролита положителният йон H^+ отсяда на катода, а отрицателния SO_4^{2-} отсяда на анода. В резултат, на катода и анода ще имаме следните първични процеси:



неутралният радикал SO_4 е изключително активен и не може да съществува в свободно състояние. Той може да влезе в реакция с електродите или с разтворителя – водата. Енергетически по-изгодно е да реагира с водата и като вторична реакция на анода се получава:



В резултат на това в разтвора се връща отново една молекула сярна киселина, а една молекула вода се е разложила, като кислорода се отделя на анода, а водорода – на катода. Този процес на електролитно разлагане на водата се използва в апарата на Хофман. Това е случай на електролиза, при която се разлага разтворителя на електролита.

Пример 2

Разглеждаме електролиза на меден сулфат във воден разтвор, при което електродите са медни. Медният сулфат дисоциира по уравнението:



Прилагането на електрично поле в електролита води до отсядане на йоните Cu^{2+} на катода, а на йоните SO_4^{2-} - на анода. В резултат на това протичат следните реакции:



В този случай за SO_4 е енергетически по-изгодно да реагира с медния електрод на анода:



По този начин една молекула $CuSO_4$ се връща на разтвора и концентрацията му не се променя. В резултат на първичните и вторични реакции се пренасят медни атоми от анода към катода, при което теглото на анода намалява, а на катода се увеличава. Концентрацията на електролита не се променя. Този пример за електролиза се използва в електролитното пречистване на медта в галвано пластиката и др.

Пример 3

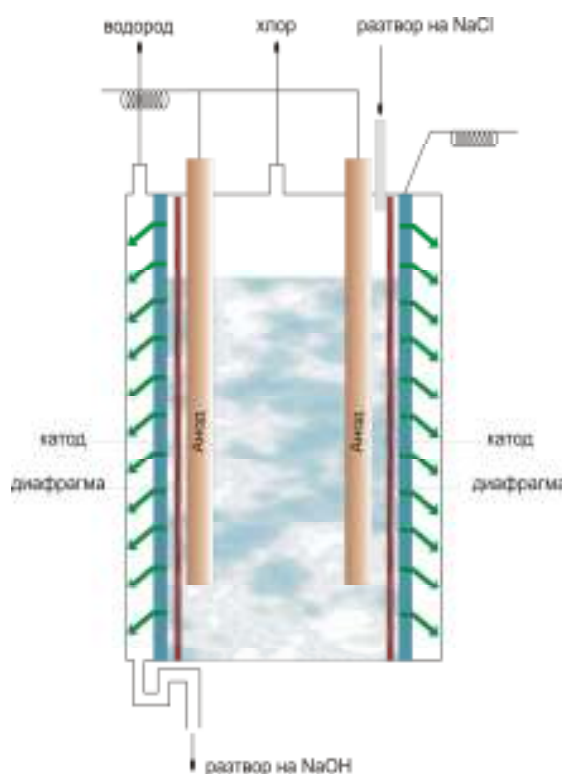
Нека разгледаме електролиза на воден разтвор на натриев хлорид. И тук в зависимост от вида на електрода може да има първични или вторични продукти на електролизата.

Нека изберем за катод живак, а за анод – платина. В този случай на катода ще се отдели метален натрий, който ще се разтвори в живака образувайки амалга, а на анода ще се отдели хлор. Натрият може да се отдели от живака и да се получи в чист вид. Така първичните продукти са натрий и хлор.

Когато и двата електрода са от платина, натрият, който се отделя на катода, ще реагира с водата поради своята висока химическа активност, в резултат на което ще се получи натриева основа и водород по уравнението:



Така $NaOH$ постъпва във водата, на катода се отделя водород, а на анода – хлор.



Разгледаните примери на електролиза не са единствените. Те са подбрани да илюстрират основни идеи при електролизата. Съществуват много други случаи на електролиза в твърди тела, стопилки и други, които имат голямо промишлено значение.

4. ЗАКОНИ НА ФАРАДЕЙ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА.

През 1800 г. Николо и Карлейл разложили вода с помощта на електролиза, а седем години по-късно Деви (1778-1829) открива натрия чрез електролиза на влажни парчета от натриева основа. Електролизата е била наблюдавана и при други електролити. През

1933 г. Майкъл Фарадей открива количествените закони на електролизата, след като разграничава вторичните от първините продукти на реакциите. Законите на фарадей се отнасят за първичните продукти при електролизата.

Първи закон на Фарадей:

Масата на веществото m , отделена на един от електродите е пропорционална на количеството електричество q , протекло през електролита:

$$m = kq \quad (13)$$

Коефициентът на пропорционалност k се нарича електрохимичен еквивалент и е числено равен на масата на веществото, отделено на електрода при протичане през електролита на количество електричество $1C$.

Втори закон на Фарадей:

Електрохимичния еквивалент на веществото е пропорционален на неговия химичен еквивалент A/Z , където A е атомното му число, а Z валентността му:

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{Z} \quad (14)$$

Коефициентът F се нарича число на Фарадей и по-долу ще изясним неговия смисъл.

Законите на Фарадей са открити експериментално с помощта на добре замислени опити. Ние няма да се спираме на тях, а ще се опитае да обясним законите от съвременна гледна точка.

Зарядът на всеки йон е равен на Ze , където Z е валентността му и е цяло число, а e - зарядът на електрона. Нека на един от електродите са пристигнали n такива йони. Тогава зарядът, който те са пренесли при електролизата, ще бъде nZe . Ако тези заряди са пристигнали на катода, то техният заряд ще се неутрализира от електроните, идващи от източника на ток към катода. Ако те са пристигнали на анода, то същия брой електрони (количество електричество) те ще отдадат на анода. И в двата случая по веригата през електродите ще премине количество електричество $q = nZe$.

Нека m е масата на веществото, което се отделя на един от електродите вследствие на неутрализацията на йоните. Броят на йоните ще бъде $n = \frac{m}{m_0}$, където m_0 е масата на един йон. Като умножим и разделим дясната страна на равенството $m = m_0 n$ с $q = nZe$, а после и с числото на Авогадро N_A , ще получим:

$$m = m_0 n = \frac{m_0 n q}{nZe} = \frac{m_0 q}{Ze} = \frac{m_0 N_A}{Ze N_A} q = \frac{1}{N_A e} \frac{A}{Z} q = \frac{1}{F} \frac{A}{Z} q, \quad (14)$$

където $A = m_0 N_A$ е атомното тегло на йона (атома или молекулата/респ. молекулното тегло). $F = N_A e$ е константа, наречена число на Фарадей.

Величината $\frac{A}{Z}$ се нарича килограм еквивалент. Един килограм еквивалент от дадено вещество е равен на толкова килограма от това вещество, колкото е атомното му тегло, разделено на валентността му (ако е химично съединение се взема молекулното му тегло).

Нека в (14) положим $m = \frac{A}{Z}$. Тогава ще получим $q = F$. Следователно, числото на Фарадей е равно на количеството електричество, необходимо за пренасяне на един килограм еквивалент йони от това вещество през електролита. Експерименталните измервания на числото на Фарадей дават стойността $F = 9,648670 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

От законите на Фарадей директно следва дискретния характер на електричния заряд. Стоней измервайки числото на Фарадей за първи път изчислява елементарния електричен заряд и получава стойност, близка до днешната.

5. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА.

Електролитен метод за получаване на чисти метали (рафиниране). При електролизата анодът се разтваря. Например, получаване на чиста мед. Получената от рудата мед се излива във вид на пластини и се поставя вместо анод в разтвор на меден сулфат CuSO_4 . Подбирайки напрежението между електродите във ваната (0,20-0,25 V), може да се постигне отделяне върху катода на метална мед. При това примесите или преминават в разтвора без да се отделят върху катода или падат на дъното на ваната като шлам. Катионите на веществото на анода се съединяват с SO_4^{2-} , а върху катода при това напрежение се отделя чиста мед. Анодът „се разтваря”. Така се получава 99,99% чиста мед. По аналогичен начин се очистват и скъпоценните метали (злато и сребро). Алуминият се добива единствено чрез електролиза на стопилка на боксит.

Галванотехника

Това е област от приложната електрохимия, която се занимава с процеси на нанасяне на метални покрития върху повърхността на метални и неметални изделия чрез пропускане на електрически ток през разтвор от техни соли.

- **Галваностегията** е процес при който чрез електролиза метален предмет се покрива със слой от друг метал. Особено важно е покриването с метали, които трудно се окисляват – никелиране, хромиране, посребряване и позлатяване – за защита на предмети от корозия. За по-равномерно покритие се правят два анода и предметът се поставя между тях.
- **Галванопластиката** е процес, при който се изготвя релефно метално копие на предмет. Отначало се прави восъчно копие, то се натрива с графит и се потапя в електролитна вана в качеството на катод. Върху него се отлага метала. Намира приложение в полиграфията при изготвянето на печатарските форми.

Електролизата се прилага още за:

- създаване на окисно-защитни покрития върху метали (анодиране);
- електрохимическа обработка на повърхността на метални изделия (полиране);
- електрохимическо оцветяване на метали (например, мед, цинк, хром и др.);
- почистване на водата от разтворени в нея примеси. В резултат се получава „мека” вода (близка по свойства до дестилираната);
- електрохимическо заточване на режещи инструменти (хирургически ножове, ножчета за бръснене и др.).