

ЕЛЕКТРИЧЕН ТОК В ЕЛЕКТРОЛИТИ. ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ. ЕЛЕКТРОЛИЗА. ЗАКОНИ НА ФАРАДЕЙ ЗА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА. ПРИЛОЖЕНИЯ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА.

ЕЛЕКТРИЧЕН ТОК В ЕЛЕКТРОЛИТИ

Проводниците се делят на два вида:

- **проводници от I род** - метали и полупроводници (ПП), за които протичането на електричен ток не се съпровожда с никакви химични превръщания.

Носители на електричния ток в проводниците от първи род са електроните и дупките.

- **проводници от II род или електролити** - разтвори на соли, киселини и основи, за които протичането на електричен ток се съпровожда с химични превръщания.

Не всички водни разтвори са електролити, например водните разтвори на захар и спирт не са електролити. Към електролитите се отнасят и някои твърди разтвори (стопилки на соли) и йонни кристали.

Носители на електричния ток в проводниците от втори род са йоните.

Те се ускоряват в електрично поле и когато достигнат до електродите отдават своя заряд. Получават се неутрални атоми, които се отделят върху електродите. Така протичането на електричен ток в електролитите е свързано с движение на веществото. Йоните в електролитите не се създават в резултат от прилагането на електрично поле, а от действието на молекулите на разтворителя, като резултат на електролитната дисоциация.

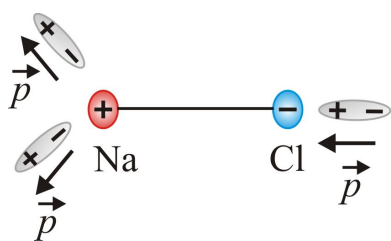
ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ

Теорията на електролитната дисоциация е създадена от шведския учен Сванте Арениус през 1887г.

Електролитна дисоциация е процес, при който молекулите на разтвореното в разтворител вещество се разпада на положителни и отрицателни йони.

Процесът ще се разгледа на примера на един често използван електролит – воден разтвор на готварска сол (NaCl).

При поставяне на веществото (NaCl) във вода, силно полярните молекули на водата (с голям постоянен диполен момент $\vec{p}$) се ориентират към разноименно заредените йони от молекулите на веществото.



Силата на взаимодействие $\vec{F}$ между два йона, един Na^+ йон със заряд q_+ и един Cl^- йон със заряд q_- , разположени във вода на разстояние r , има големина:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{вода}}\epsilon_0} \frac{q_+q_-}{r^2} \quad (1)$$

От уравнение (1) следва, че взаимодействието между положителния натриев Na^+ йон и отрицателния хлорен Cl^- йон силно отслабва във водата (разтворителя), ϵ пъти ($\epsilon_{\text{вода}} = 81$).

Тази сила $\vec{F}$ допълнително намалява големината си при ударите между йоните в резултат на хаотичното им топлинно движение. Тогава Na^+ и Cl^- йони могат да се

разглеждат, като почти свободни йони, т.е. настъпва **електролитна дисоциация**. Такъв процес се наблюдава при всички електролити.

Рекомбинация или моларизация - възниква ако положителните и отрицателните йони се срещнат и отново образуват неутрална молекула.

ТЕОРИЯ НА ЕЛЕКТРОЛИТНАТА ДИСОЦИАЦИЯ

➤ степен на електролитна дисоциация

Количествено силата на даден електролит се характеризира чрез величината **степен на електролитна дисоциация α** .

Степен на електролитна дисоциация, се нарича отношението на броя на дисоциираните молекули към общия брой на разтворените молекули в единица обем на електролита:

$$\alpha = \frac{n'}{n_0} = \frac{\text{брой дисоциирани молекули в 1 обем}}{\text{брой разтворени молекули в 1 обем}} \quad (2)$$

Степента на електролитна дисоциация зависи от природата на електролита, природата на разтворителя, температурата и концентрацията на електролита.

➤ основно уравнение на електролитната дисоциация

Броят на разтворените молекули е равен на сумата от броя на дисоциираните молекули в единица обем и броя на недисоциираните молекули в единица обем:

$$n' + n'' = n_0 \quad (3)$$

където n' е броят на дисоциираните молекули в единица обем, а n'' - броят на недисоциираните молекули в единица обем.

Като се изрази n' от уравнение (2) и се замести в уравнение (3), за n'' се получава:

$$n'' = n_0 - n' = n_0 - \alpha n_0 = (1 - \alpha) n_0 \quad (4)$$

Броят на дисоциираните молекули $\Delta n'$ за единица време $\Delta t = 1$ (или концентрацията им) е пропорционален на n'' :

$$\Delta n' = \gamma n'',$$

където γ е коефициентът на дисоциация.

Като се замести n'' от уравнение (4), се получава:

$$\Delta n' = \gamma (1 - \alpha) n_0 \quad (5)$$

Броят на рекомбиниралите за единица време $\Delta t = 1$ молекули $\Delta n''$ е пропорционален на броя на положителните йони и броя на отрицателните йони:

$$\Delta n'' = \beta n' n' = \beta n'^2,$$

където β е коефициентът на рекомбинация, а n' е броят на положителните и отрицателните йони.

Замества се n' от уравнение (2) и се получава:

$$\Delta n'' = \beta \alpha^2 n_0^2 \quad (6)$$

При термодинамично равновесие, концентрацията на рекомбиниралите молекули $\Delta n''$ е равна на концентрацията на дисоциираните молекули $\Delta n'$:

$$\Delta n' = \Delta n''$$

Замества се с уравнения (5) и (6) и се получава:

$$\gamma (1 - \alpha) n_0 = \beta \alpha^2 n_0^2$$

След елементарни преобразувания се получава:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{\beta}{\gamma} n_0 \quad (7)$$

Уравнение (7) се нарича закон на Оствалд и дава връзката между степента на дисоциация α и концентрацията на разтворените молекули n_0 .

➤ силни и слаби разтвори

В зависимост от броя на разтворените молекули n_0 и от стойностите на степента на електролитна дисоциация α разтворите се делят на силни и слаби. α може да има стойности от нула до 1 (дисоциираните молекули са от 0 % до 100 %).

1) слаби разтвори

Слаби разтвори се наричат тези разтвори, които имат пренебрежимо малък брой разтворени молекули, т.е. $n_0 \rightarrow 0$.

Тогаво може да се предположи, че всички разтворени молекули се дисоциират и степента на дисоциация е единица: $\alpha \rightarrow 1$. Рекомбинация практически няма, тъй като йоните почти не се сблъскват. Уравнение (7) се преобразува в закон на Оствалд за слаби разтвори:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{k n_0},$$

където $k = \frac{\beta}{\gamma}$ е константа, не зависеща от n_0 .

2) силни разтвори

Силни разтвори се наричат тези разтвори, които имат много голям брой разтворени молекули, т.е. $n_0 \rightarrow \infty$.

От уравнение (7) следва, че това условие може да бъде изпълнено $\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} \rightarrow \infty \right)$ само, ако $\alpha \ll 1$. При $\alpha \ll 1$ уравнение (7) се преобразува като:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{\beta}{\gamma} n_0 \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{\gamma}{\beta}} \frac{1}{\sqrt{n_0}}.$$

Следователно, при силни разтвори $\alpha \sim \frac{1}{\sqrt{n_0}}$ и не е в сила законът на Оствалд.

ЕЛЕКТРОЛИЗА

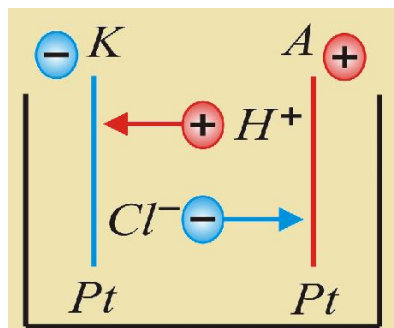
При прилагане на електрично поле, положително заредените йони се движат към катода и се наричат *катиони*, отрицателно заредените – към анода и се наричат *аниони*. След достигане до съответния електрод, йоните отдават или получават заряд и се превръщат в неутрални атоми, молекули или радикали, които се отделят върху електродите като първични продукти. Някои от тях влизат в реакция с електродите или с разтворителя, при което се получават вторични продукти.

Електролиза се нарича процесът, при който в резултат на протичане на електричен ток през електролита се отделя вещество върху електродите.

С няколко конкретни примера ще бъдат разгледани различни случаи на електролизата.

Примери:

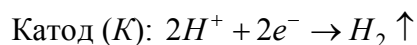
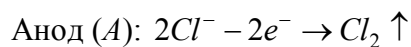
воден разтвор на солна киселина (HCl)



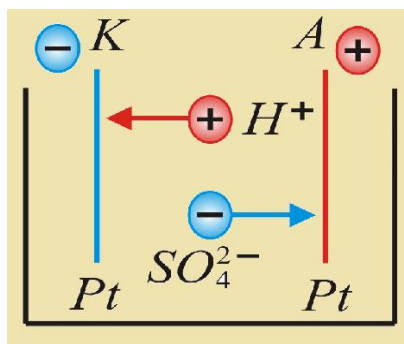
Електролитната дисоциация на солна киселина, разтворена във вода, се осъществява съгласно уравнението:



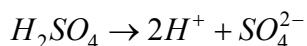
В електролита се поставят два платинови електрода (Pt) и се прилага постоянно електрично поле, като отрицателният полюс (-) на източника на електродвижещо напрежение е свързан към катода (K), а положителният полюс (+) – към анода (A). Йоните се ускоряват към съответния електрод, приемат или отдават електрони ($\pm 2e^-$) и се превръщат в неутрални газови молекули: хлор $Cl_2 \uparrow$ на анода и водород $H_2 \uparrow$ на катода по следните уравнения:



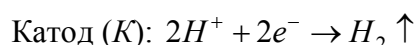
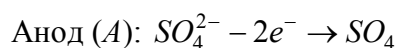
воден разтвор на сярна киселина (H_2SO_4)



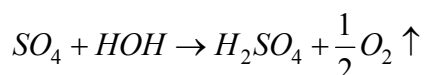
Електролитната дисоциация на сярна киселина, разтворена във вода, се осъществява съгласно уравнението:



В електролита се поставят два платинови електрода (*Pt*) и се прилага постоянно електрично поле, като отрицателният полюс (-) на източника на електродвижещо напрежение е свързан към катода (*K*), а положителният полюс (+) – към анода (*A*). Йоните се ускоряват към съответния електрод, приемат или отдават електрони ($\pm 2e^-$) и се превръщат в неутрална газова молекула водород $H_2 \uparrow$ на катода и неутрален радикал SO_4 на анода по следните уравнения:



Неутралният радикал SO_4 е изключително активен и не може да съществува в свободно състояние. Той реагира с водата от разтворителя. Резултатът е разлагане на водата, т.е. разлагане на разтворителя от електролита. Това електролитно разлагане на водата HOH се използва в апарата на Хофман.



Един мол вода HOH се разлага, а на разтвора се връща един мол H_2SO_4 . Кислородът $\left(\frac{1}{2}O_2 \uparrow\right)$ се отделя на анода, а двата атома водород ($H_2 \uparrow$) на катода.

При електролизата на *K* и *A* се отлагат, съответно:

на *K* $\rightarrow$ водород и метали;

на *A* $\rightarrow$ металоиди, $HO^\cdot$ и други киселинни радикали.

ЗАКОНИ НА ФАРАДЕЙ

При протичане на процеса електролиза са в сила два закона, открити през 1933 г. от Майкъл Фарадей, отнасящи се за първичните продукти.

➤ първи закон

Масата m на веществото, отделено на един от електродите е пропорционална на количеството електричество (заряд) q , протекло през електролита:

$$m = kq = kIt, \quad (8)$$

където k е електричен еквивалент.

➤ втори закон

Електричният еквивалент на веществото k е пропорционален на неговия химичен еквивалент $\frac{A}{z}$.

$$k = C \frac{A}{z}, \quad (9)$$

където A е атомно тегло, z – валентност, а C – константа.

$\frac{A}{z}$ се нарича **химичен еквивалент** или **килограм еквивалент**.

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

Константата C може да се изрази чрез числото на Фарадей F : $C = \frac{1}{F}$. За да се изясни физичния смисъл на числото на Фарадей, в уравнение (8) k се замества с уравнение (9) и се изразява константата C чрез числото на Фарадей:

$$m = kq = \frac{1}{F} \frac{A}{z} q$$

Ако се положи $\frac{A}{z} = m$, то ще се получи $q = F$. Следователно:

Числото на Фарадей F е равно на количеството електричество, необходимо за пренасяне на един килограм еквивалент йони през електролита. Експериментално измерената стойност на числото на Фарадей е $F = 96\,485,34 \text{ C/mol}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Протичането на електричен ток в електролитите намира широко приложение в различни области на промишлеността.

➤ хидроелектрометалургия

Хидрометалургичните процеси, използващи електролизата, могат да се разделят на две категории: електролитно рафиниране и електролитна екстракция.

- Електролитното рафиниране се използва при метали, получени по пирометалургична схема, за пречистване на металите от вредни примеси или за извличането от тях на ценни компоненти. По този начин се получават например мед, сребро, злато, никел и др.
- Електролитната екстракция е електролитен метод за отделяне на метали от разтвори. В този случай рудата или концентрата се обработва хидрометалургически с помощта на различни разтворители. По този начин се получават например мед, цинк, кадмий, манган, хром и др.

➤ галванотехника

Получаване на метални слоеве върху повърхността на различни изделия от разтвори под действие на постоянен електричен ток. Различават се:

- галваностегия – покриване на повърхността на метални изделия с тънък, но същевременно плътен и гладък електролитен слой от друг метал. Така например чрез електрохимично никелиране, хромиране, поцинковане, посребряване и т.н. изделията се защитават от окисление (корозия) и им се придава по-естествен външен вид.
- галванопластика – основната задача на галванопластиката е получаване на точно метално копие на даден обект чрез електрохимично отлагане на метал върху неговата повърхност. Така се получават дебелослойни покрития, достигащи

няколко микрона, които лесно се отделят от повърхността на обекта, достатъчно здрави са и съвсем точно го възпроизвеждат. Галванопластиката се използва в различни области на техниката и приложното изкуство. Така например, ако релефна повърхност (например статуя) предварително се покрие с тънък слой графит, то върху него чрез електролиза може да се отложи метал. Получената метална отливка след това лесно се отделя от оригинала и по този начин се правят копия от различни предмети.

➤ **електрохимичен синтез**

Това е метод за получаване на химични съединения в процес на електролизата. В качеството на анод обикновено се използват оксиди на олово, никел, манган и др., благородни метали (Pt, Ir, Ru), графит и неговите модификации. В качеството на катод най-често се използват Pb, Hg, Cu, Zn, Ni, Fe и др. Изходните вещества се разтварят в полярни разтворители като вода, спирт и др. Най-ефективен процес на електрохимичен синтез се получава, ако молекулите на изходните вещества се дисоциират в разтвора на йони.

➤ **електролиза на стопилки**

В промишлеността често се използва електролиза на стопилки, като начин за получаване на различни метали и техните сплави като например Ti, Zr, Th, Cr, Mn и др.

➤ **електролитна полировка**

Електролитната полировка представлява анодно разтваряне на микроизпъкналостите по повърхността на металите чрез прилагане на постоянен електричен ток. В резултат на подобна обработка повърхностният деформиран слой на метала се отстранява, с което повърхността става еднородна и гладка, повишава се отражателната способност на металното покритие и се подобрява външният вид на готовите изделия.