

Електричен ток в електролити

Лектор: доц. д-р Т. Йовчева

1. Електричен ток в електролити

Проводниците се делят на:

а) *Проводници от I род*

Метали и полупроводници (ПП), за които протичането на електричния ток не се съпровожда с никакви химически превръщания.

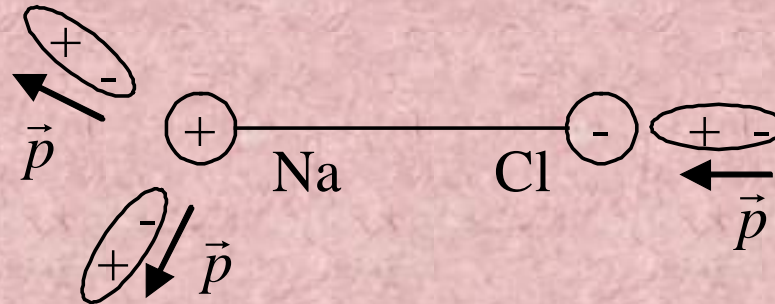
б) *Проводници от II род или електролити*

Разтвори на соли, киселини и основи, за които протичането на електричен ток се съпровожда с химически превръщания. Не всички водни разтвори са електролити - не са електролити водните разтвори на захар и спирт.

Към електролитите се отнасят и някои *твърди разтвори (стопилки на соли) и йонни кристали*.

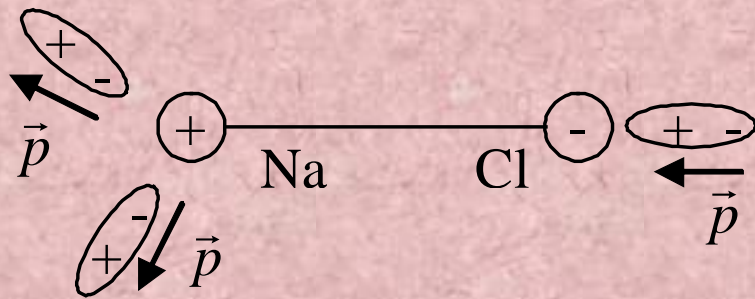
- ❖ Електричният ток в електролитите се провежда от *йони* (носители на ток), които се ускоряват в ЕП и отдават своя заряд, когато достигнат електродите.
- ❖ Получените неутрални атоми се отделят върху електродите – резултат на *електролизата*. Така протичането на ток в електролитите е свързано с движение на веществото.
- ❖ Йоните в електролитите не се създават в резултат от прилагането на ЕП, а от действието на молекулите на разтворителя, като резултат на *електролитната дисоциация*. Доказано е, че работата на електричния ток изцяло се превръща в топлина (по закона на Джаул-Ленц).

2. Електролитна дисоциация



NaCl – готварска сол

- Процес, при който молекулите на разтворените във вода (друг разтворител) електролити се разпадат на йони – положителни и отрицателни – Сванте Арениус (1859-1927).
- След поставяне на електролита във вода, силно полярните молекули на водата (с голям постоянен диполен момент) се ориентират към разноименно заредените йони от молекулите на електролита.



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

NaCl – готварска сол

Силата \vec{F} на взаимодействие между положителните Na^+ и отрицателните Cl^- йони силно отслабва във вода (разтворител) ϵ пъти ($\epsilon_{\text{вода}} = 81$) и Na^+ и Cl^- йони могат да се разглеждат, като почти свободни йони. Освен това тази сила \vec{F} намалява и при удар - резултат на **топлинното взаимодействие**.

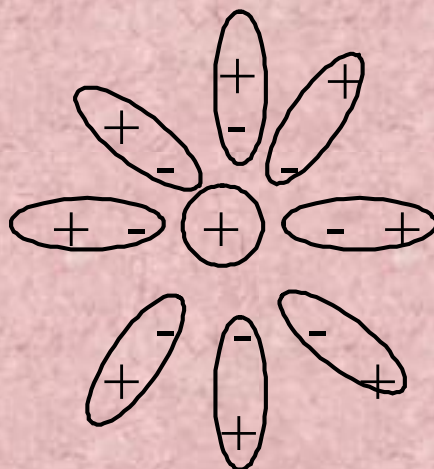
Така молекулите на разтвореното вещество се разцепват на положителни и отрицателни йони – **електролитна дисоциация**.

Ако положителните и отрицателните йони се срещнат и образуват отново неутрална молекула, явлението се нарича **рекомбинация** или **молизация**.

- При невисоки температури йоните, положителни или отрицателни, взаимодействат с молекулите на разтворителя (водата) и около всеки йон се образува „обвивка” от молекули на разтворителя – **солватна обвивка**.

- Явлението е **солватация**.

- В резултат целият йон се оказва обкръжен от един или няколко сферични пласта водни молекули, които се движат заедно с него в разтвора.



3. Теория на електролитна дисоциация

а) Степен на дисоциация, α

$$\alpha = \frac{n'}{n_0} =$$

$\frac{\text{брой на дисоцираните молекули на електролита}}{\text{броят на разтворените молекули на електролита}}$ в 1 обем

б) Основно уравнение на електролитната дисоциация

$$n' + n'' = n_0$$

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

$n' = \alpha n_0$ - брой дисоцирани молекули в единица обем;

n'' - брой на недисоцираните молекули в единица обем;

Броят на дисоцираните молекули $\Delta n'$ за единица време $\Delta t = 1$ е пропорционален на n'' :

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

Броят на рекомбиниралите молекули $\Delta n''$ за единица време е пропорционален на броя на положителните йони и броя на отрицателните йони:

$$\Delta n'' = \beta n' n' = \beta n'^2 = \beta \alpha^2 n_0^2$$

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

$$\Delta n'' = \beta n' n' = \beta n'^2 = \beta \alpha^2 n_0^2$$

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

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

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

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

Ур. 1 дава връзката между степента на дисоциация α и концентрацията на разтворените молекули n_0 .

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \frac{\beta}{\gamma} n_0$$

в) Силни и слаби разтвори

1) *Слаби разтвори, при $n_0 \rightarrow 0$*

От (1) $\Rightarrow n_0 \rightarrow 0$, ако $\alpha \rightarrow 1$, т.е. дисоциацията е пълна. Рекомбинация почти няма, т. к. йоните почти не се сблъскват.

$$\boxed{\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{k n_0}} - \text{закон на Освалд при слаби разтвори}$$

Тогава $k = \frac{\beta}{\gamma}$ не зависи от n_0 .

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \frac{\beta}{\gamma} n_0$$

2) *Силни разтвори, при $n_0 \rightarrow \infty$*

От (1) $\Rightarrow n_0 \rightarrow \infty$, ако $\alpha \ll 1$.

$$\text{От (1)} \Rightarrow \frac{1}{\alpha^2} = \frac{\beta}{\gamma} n_0 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{\gamma}{\beta}} \frac{1}{\sqrt{n_0}}.$$

При силни разтвори $\alpha \sim \frac{1}{\sqrt{n_0}}$ и не е в сила законът на Освалд.

4. Теория на електролитната проводимост

При дисоциацията на молекулите на електролита се образува определено количество положителни и отрицателни йони.

Зарядът на всеки йон е:

$$ze = q(\text{йона}), \text{ където } z - \text{валентност.}$$

Нека:

n_+ - концентрация на положителните йони,

n_- - концентрация на отрицателните йони.

Поради неутралността на електролита, зарядът му е:

$$q_+ = q_-, \text{ т. е. } n_+ z_+ e = n_- z_- e$$

$$n_+ z_+ = n_- z_- \Rightarrow$$

Йоните с по-голяма валентност имат по-малка концентрация.

За 1 йон:

а) При прилагане на външно ЕП на всеки йон действа сила:

$$\vec{F}' = z_+ e \vec{E} \rightarrow \text{за положителен йон}$$

$$\vec{F}' = -z_- e \vec{E} \rightarrow \text{за отрицателен йон}$$

б) При движението си в течност с вискозитет η , йоните изпитват съпротивителни сили на вътрешно триене:

$$\vec{F}'' = -6\pi\eta r_+ \vec{v}_+$$

$$\vec{F}'' = -6\pi\eta r_- \vec{v}_-$$

r - радиус на йона (сфера);

v - скорост на движение на йона.

Когато двете сили се изравнят, то движението на йоните ще се установи с постоянна скорост \vec{v} , т. е. равномерно.

$$\text{За положителен йон: } \vec{F}'_+ + \vec{F}''_+ = 0$$

$$\text{За отрицателен йон: } \vec{F}'_- + \vec{F}''_- = 0$$

$$\text{За положителен йон: } z_+ e \vec{E} - 6\pi \eta r_+ \vec{v}_+ = 0 \Rightarrow \vec{v}_+ = \frac{z_+ e}{6\pi \eta r_+} \cdot \vec{E}$$

$$\text{За отрицателен йон: } \vec{v}_- = -\frac{z_- e}{6\pi \eta r_-} \cdot \vec{E}$$

Подвижността на йона числено е равна на скоростта му при

единица интензитет на ЕП: $u \cong \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|}, \frac{m^2}{V.s}$

$$u_+ = \frac{z_+ e}{6\pi \eta r_+}; \quad u_- = \frac{z_- e}{6\pi \eta r_-}$$

$$\left| \vec{v}_+ = u_+ \cdot \vec{E} \right.$$

$$\left| \vec{v}_- = u_- \cdot \vec{E} \right.$$

Токът при електролита се обуславя от движението на двата вида йони.

$$\vec{j} = \vec{j}_+ + \vec{j}_-$$

$$\vec{j} = qn\vec{v}$$

$$\vec{j}_+ = \alpha n_0 z_+ e \cdot \vec{v}_+$$

$$\vec{j}_- = -\alpha n_0 z_- e \cdot \vec{v}_-$$

$$\vec{j} = \alpha n_0 e (z_+ \vec{v}_+ - z_- \vec{v}_-)$$

или

$$\vec{j} = \alpha n_0 e (z_+ u_+ - z_- u_-) \cdot \vec{E} \text{ - закон на Ом за електролитите}$$

$$\sigma = \alpha n_0 e (z_+ u_+ - z_- u_-)$$

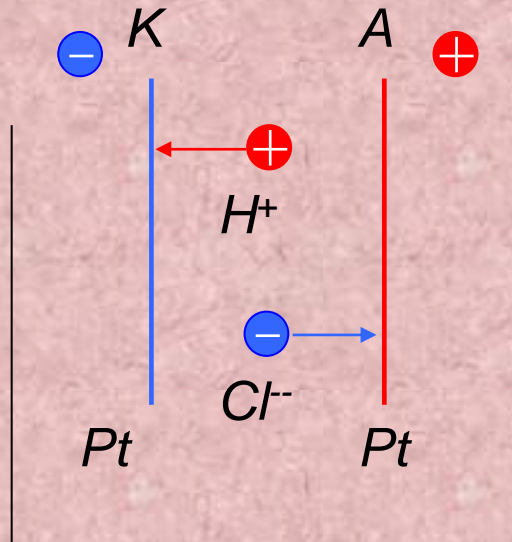
5. Електролиза

- При прилагане на ЕП положително заредените йони се движат към катода (катиони), отрицателно заредените – към анода (аниони).
- След достигане до съответния електрод отдават или получават заряд и се превръщат в неутрални атоми и молекули или радикали.
- Последните се отделят върху електродите като първични продукти.
- Някои от тях влизат в реакция с електродите или с разтворителя, при което се получават вторични продукти.
- Ние ще разгледаме първичните продукти на електролизата.

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

Примери

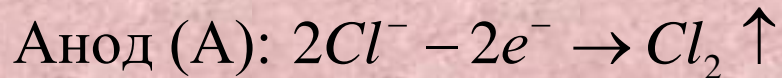
а) Воден разтвор на солна киселина (HCl).



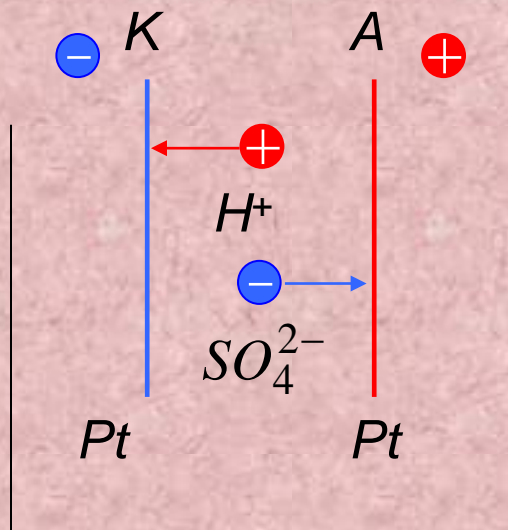
Уравнение на електролитна дисоциация:



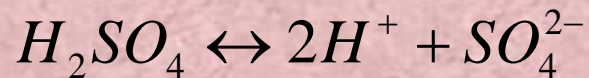
При електродите (приложено ЕП):



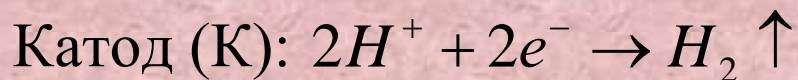
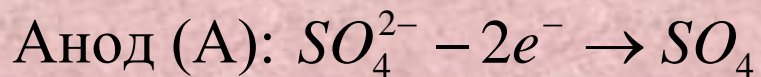
б) Воден разтвор на сярна киселина (H_2SO_4).



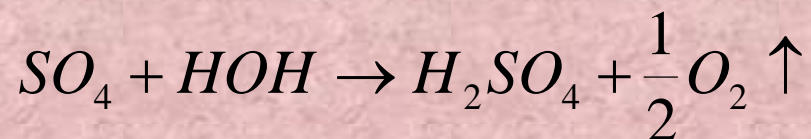
Уравнение на електролитна дисоциация:



При електродите:



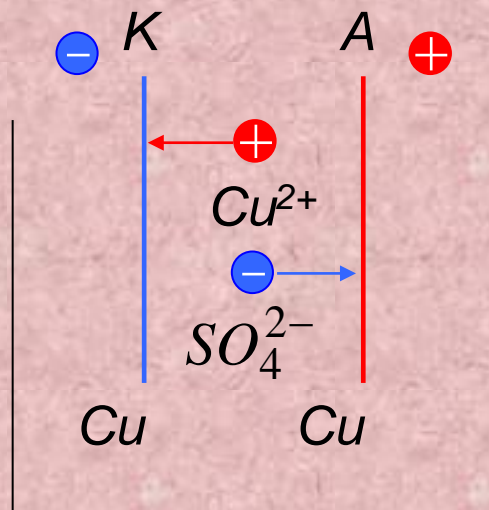
Неутралният радикал SO_4 е изключително активен и в свободно състояние не може да съществува. Той реагира с водата от разтворителя. Резултатът е разлагане на водата, т. е. разлагане на разтворителя от електролита.



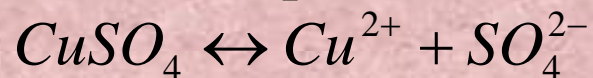
Един мол H_2O се разлага, а на разтвора се връща един мол H_2SO_4 .

Кислородът $\left(\frac{1}{2}O_2 \uparrow\right)$ се отделя на анода, а двата атома водород $(H_2 \uparrow)$ на катода.

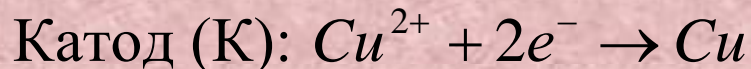
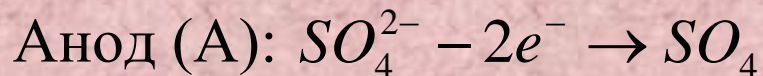
в) Воден разтвор на меден сулфат CuSO_4 .



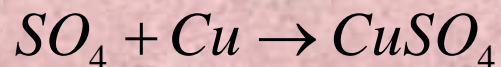
Уравнение на електролитна дисоциация:



При електродите:



Неутралният радикал SO_4 е химически активен и в този случай енергетично по-изгодно е да реагира с електрода (Cu).



- ✚ Така един мол $CuSO_4$ се връща на разтвора и концентрацията му не се мени.
- ✚ Има пренос на Cu атоми през елетролита от A към K , при което A непрекъснато намалява теглото си, а K го увеличава.
- ✚ **Резултат** – отлагане на Cu върху K .
- ✚ *Електролитно пречистване на Cu в галванопластиката.*

Винаги!

на $K \rightarrow$ водород и метали

на $A \rightarrow$ металоиди, HO^- и други
киселинни радикали

6. Закони на Фарадей

а) Първи закон

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

$$m = kq = kIt,$$

k – електричен еквивалент.

б) Втори закон

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

$$k = C \frac{A}{Z},$$

A – атомно тегло;

Z – валентност;

$$C = \frac{1}{F},$$

F – число на Фарадей

$$(2) \quad \Rightarrow m = kq = \frac{1}{F} \frac{A}{Z} q = \frac{1}{F} \frac{A}{Z} It$$

$\frac{A}{Z}$ - 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.

Ако в (2) положим $\frac{A}{Z} = m$, то $\Rightarrow q = F \Rightarrow$

Числото на Фарадей F е равно на количеството електричество, необходимо за пренасяне на един килограм еквивалент йони през електролита.

7. Приложение на електролизата

- a) Протичането на ток в електролити се използва в металургията за електролитно отделяне на много чисти метали (при електролиза върху катода) – получаване на редки метали.
- b) Чрез електролиза се получават и фини метални покрития:
 - които могат да защитят повърхнината на металната подложка от окисление (корозия) или от други въздействия – галваностегия;
 - които могат да възпроизвеждат формите на предмета (подложката) – галванопластика.
- c) Електролизата се използва в съвременната технология за образуване на окисни или други слоеве с определена дебелина и структура.
- d) Електролитна полировка.
- e) Електролитни кондензатори.
- f) Поляризация на електродите.