

VIII. Electroliza topiturilor și soluțiilor electrolitelor

8.1. Electroliza – proces redox

La trecerea curentului electric continuu printr-un electrolit (topitură sau soluție apoasă) speciile chimice care posedă sarcină electrică pozitivă (cationii) migrează spre electrodul, care are sarcină electrică negativă datorită excesului de electroni (catod), iar speciile care posedă sarcină electrică negativă (anionii) migrează spre electrodul care are sarcină electrică pozitivă datorită insuficienței de electroni (anod). Speciile chimice atingând suprafața electrozilor, în dependență de natura, concentrația lor și mărimea sarcinii electrodului, pot participa în reacțiile de oxidare și reducere. Cationii adăunând electroni de la catod se reduc, iar anionii cedând electroni anodului, se oxidează. Astfel catodul manifestă proprietăți de reducător, și anodul – de oxidant, iar procesele care se desfășoară la interfața electrod-electrolit sunt procese electrochimice.

Procesele de oxido-reducere care au loc la electrozi la trecerea curentului electric continuu prin soluția sau topitura unui electrolit se numește electroliza.

Reacțiile electrochimice, care au loc în procesul de electroliză, sunt reacții de oxido-reducere, în care transferul de electroni se realizează unidirecțional și se desfășoară exclusiv în **sistemele electrochimice**, alcătuite din electrozi, electrolit și conductori metalici exteriori, prin care electrozii se conectează la sursa de curent electric exterioară.

Un sistem electrochimic este un ansamblu de elemente în care au loc reacții de tip redox, ca urmare a unui transfer de sarcină la nivelul interfețelor de tip solid–lichid. Un sistem electrochimic conține în mod obligatoriu:

- solidul de interfață, denumit *electrod* (metal, semiconductor, nemetal), capabil să preia sarcina electrică și să o transporte în circuitul exterior
- *conductorul de tip ionic* (soluție de electrolit, electrolit topit, electrolit solid), care constituie mediul de reacție cu rolul de a transporta curentul electric între electrozi.
- *conductorii metalici exteriori*, care asigură legătura celor doi electrozi cu sursa exterioară de curent și asigură circulația acestuia în circuit.

Electrodul este sistemul format dintr-un metal (conductor electronic) în contact cu un electrolit (conductor ionic). Convențional, scrierea simbolică a unui electrod se face prin lanțul electrochimic: *M/electrolit*.

Electrozii, în dependență de comportarea lor la desfășurarea procesului de electroliză, pot fi inerti, care nu suferă schimbări în rezultatul electrolizei (nu participă în procesul care are loc la interfața cu electrolitul) și activi care pot participa în procesul electrochimic. Anozii inerti de regulă sunt confecționați din grafit (cărbune),

metale platinice Pt, Ir, Au și în unele cazuri titan, iar catozii din materiale care nu se reduc. Electrozii activi sunt confecționați din celelalte metale.

Caracteristica de bază a electrodului o reprezintă încărcarea electrică a zonei de contact dintre cele două faze diferite (interfață). În acest mod, în zona de contact apare stratul dublu electric (SDE). Când stratul dublu nu este străbătut de curent electric exterior, cele două faze diferite se încarcă cu sarcini electrice egale și de semn contrar. Apariția SDE la contactul metal/electrolit generează o diferență de potențial între cele două faze, numită *potențial de electrod*. Valoarea potențialului de electrod determină tipul reacție la electrod.

Electroliti sunt substanțe care conduc curentul electric prin soluție sau topitură prin intermediul ionilor. Din această categorie de substanțe fac parte sărurile, acizii, bazele și topiturile unor oxizi.

Pentru a transporta curentul electric, ionii trebuie să poată să se deplaseze liber. De aceea, electroliti conduc curentul electric în soluție sau în topitură, când ionii se pot mișca liber și nu în stare solidă, când ionii nu se pot deplasa. Transportul curentului electric prin topitura sau soluția unui electrolit este însoțit de transformarea substanței, cu obținerea de noi compuși chimici la electrozi.

Electroliza reprezintă procesul de trecere a curentului electric printr-un electrolit și constă în:

- deplasare de substanță prin migrarea ionilor la electrozi (ionii negativi migrează spre anod A (+), iar ionii pozitivi migrează spre catod K (−));
- descărcarea (neutralizarea) ionilor la electrozi: la anod are loc procesul de oxidare a anionilor, iar la catod procesul de reducere a cationilor;
- formarea produșilor finali ca molecule sau specii stabile.

Descărcarea ionilor la electrozi, în procesul de electroliză, asigură închiderea circuitului electric prin soluția sau prin topitura electrolitelor.

Produsele care se capătă în rezultatul electrolizei se pot depune ca atare pe electrozi sau pot interacționa: cu moleculele dizolvantului, cu materialul din care este confecționat electrodul, sau între ei, formându-se astfel în produși secundari ai electrolizei.

Celula de electroliză (electrolitică) conține minim doi electrozi conectați la o sursă de curent electric continuu (figura 8.1).

Speciile ionice se descarcă la electrozi într-o anumită ordine. La anod, unde are loc oxidarea, anionii se descarcă în ordinea crescătoare a potențialului de reducere, adică se descarcă mai întâi anionii cu potențiale de reducere mai mici. La catod, unde are loc reducerea, cationii se descarcă în ordinea descrescătoare a potențialelor de reducere, adică se descarcă

mai întâi cationii cu potențiale de reducere mai mari.

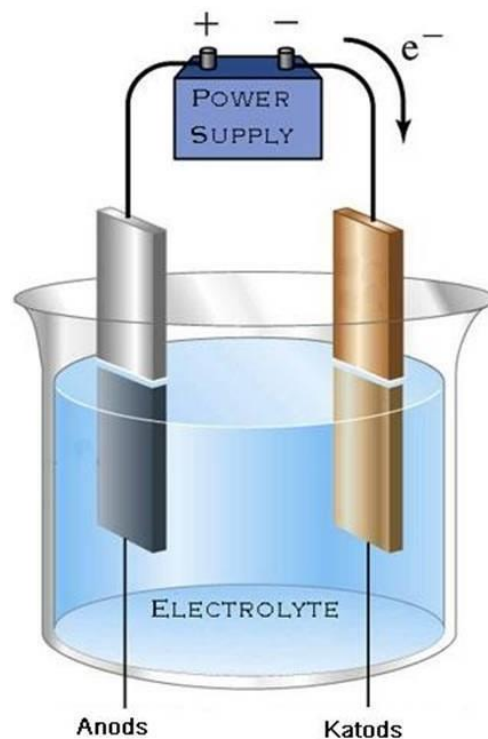


Figura 8.1. Schema celulei electrolitice

Valoarea potențialului de electrod depinde și de concentrația ionilor din soluție conform ecuației lui Nernst. Fiecare specie de ioni se descarcă atunci când s-a atins un anumit potențial, numit **potențial de descărcare**, adică valoarea minimă a potențialului de la care începe descărcarea la electrod, continuu și vizibil. Valoarea potențialului de descărcare al unui ion este influențată de mai mulți factori: natura ionului și a materialului din care este confecționat electrodul, concentrația ionului, aspectul lucios sau poros al suprafeței electrodului etc.

În soluțiile care conțin mai multe specii ionice, ionii se descarcă pe rând, imediat ce potențialul lor de descărcare a fost atins.

În continuare se vor analiza, în majoritate, fenomenele ce au loc la electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor și topiturilor în dependență de natura componentilor acestora, materialele din care sunt confecționați electrozii și mărimea potențialului aplicat la electrozi.

Astfel, deosebim două tipuri de electroliza: *a topiturilor și a soluțiilor*.

8.2. Electroliza topiturilor

Deosebim electroliza topiturilor reprezentanților a trei clase de compuși anorganici: oxizi, baze și săruri.

Electroliza topiturilor oxizilor. La catod, cationii metalici se reduc: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. Metalul redus se depune la catod. La anod are loc procesul de oxidare a oxigenului: $2O^{2-} - 4e \rightarrow O_2\uparrow$. De exemplu, electroliza topituri de oxid de potasiu se desfășoară conform ecuației: $2K_2O = 4K + O_2$. Aluminiul metalic se obține în urma electrolizei topituri unei topituri de Al_2O_3 în Na_2AlF_6 la 960–970 °C. Electroliza oxidului de aluminiu poate fi reprezentată de următoarea schema:

În topitură oxidul de aluminiu disociază: $Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$;

La catod e redus cationii de Al^{3+} : $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^0$;

La anod se oxidează AlO_3^{3-} : $4AlO_3^{3-} - 12e \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$

Ecuația sumară a procesului de electroliză: $2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{electroliză}} 4Al + 3O_2$.

Aluminiul lichid se depune în partea inferioară a electrolizorului.

Electroliza topiturilor hidroxizilor. La electroliza topiturilor hidroxizilor cationii metalului se reduc la catod:

$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. La anod, oxigenul va fi oxidat ca parte a grupării hidroxidului: $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$.

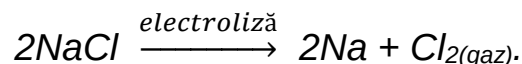
Electroliza topiturilor sărurilor.

1. *Electroliza topituri sărurilor care nu conțin oxigen:* Metalul este întotdeauna redus la catod: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. Anionul, care nu conține oxigen, se oxidează la anod: $A^{n-} - ne \rightarrow A^0$. De exemplu: Electroliza unei topituri de NaCl se desfășoară conform ecuației:

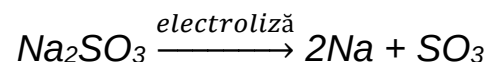
(-) catod $2Na^+ + 2e \rightarrow 2Na$ (reducere);

(+) anod $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2(g)$ (oxidare);

Ecuația sumară:



2. *Electroliza topiturii unei sari care conține oxigen (elementul din componența anionului nu este în stare de oxidare superioară):* Metalul este întotdeauna redus la catod: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. La anod ionii elementului, care intră în componența anionului împreună cu oxigenul, se oxidează până la gradul superior de oxidare în forma oxidului respective. De exemplu electroliza topiturii sulfitului de sodiu are loc conform ecuației:



Sulfur în componența ionului sulfat are starea de oxidare de +4, în timpul electrolizei este oxidat la +6 (SO_3).

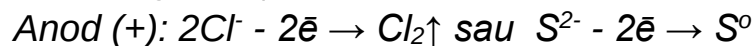
După o schemă asemănătoare se supun electrolizei topiturile tuturor sărurilor care conțin oxigen, însă starea de oxidare a elementului din componența restului acid nu este maximală (a sulfiților, nitriților, fosfiților (a *-iților*)).

3. *Electroliza topituri unei sare care conține oxigen (element anionului are starea de oxidare superioară).* La catod cationii metalului se reduc: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$. La anod se va oxida oxigenul deoarece elementul din componența anionului este în starea de oxidare superioară. De exemplu: $2CO_3^{2-} - 4e = CO_2 + O_2$. Astfel, electroliza topiturii de carbonat de sodiu se desfășoară conform ecuației:

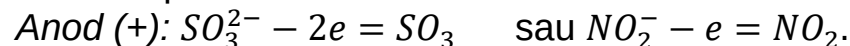


Astfel, în cazul electrolizei topiturilor procesul, care se desfășoară la anod este determinat de compoziția anionului.

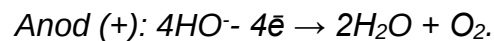
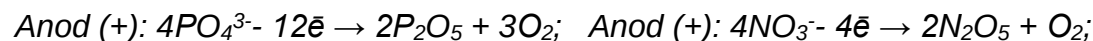
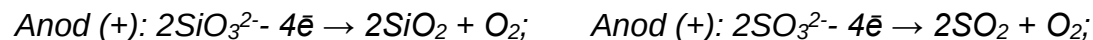
a) Dacă anionul reprezintă restul unui acid neoxigenat (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), la anod acesta se oxidează cu obținerea substanței simple:



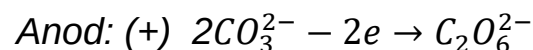
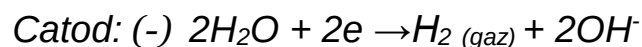
b) Dacă elementul chimic formator de anion ce conține oxigen nu are starea de oxidare superioară, la anod acesta se oxidează până la oxid superior sau mai superior:



c) Dacă restul acid conține elementul respectiv în starea superioară (SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO^- , HO^- etc.), la anod nemetalul formează oxid în starea superioară de oxidare și se elimină oxigen:



Electroliza topiturii carbonatului de sodiu decurge conform schemei cu formarea la anod a ionului peroxodicarbonat:



Electroliza topiturilor se folosește la obținerea metalelor alcaline, alcalino-pământoase, aluminiului, magneziului, beriliului, lantanoidelor și unor metale greu fuzibile, ca titanul, molibdenul s.a.

8.3. Electroliza soluțiilor electroliților

Aspectul calitativ al electroliză în soluții apoase este mai complicat și procesele decurg mai dificil decât în topituri. Spre deosebire de electroliza topiturilor, în care participă numai componenții ionici ai acestora, în procesul de electroliză a soluțiilor apoase poate participa și apa. În plus, dacă la electroliza topiturilor practic toate metalele se comportă identic, în cazul electrolizei soluțiilor acestea se împart în trei grupe în dependență de comportamentul lor. Anionii de asemenea se împart în trei grupe în dependență de capacitatea lor de a participa în procesul de electroliză.

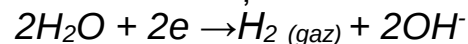
1. Procesele catodice în soluțiile apoase de electroliți.

În dependență de valoarea potențialului normal de electrod al cuplului redox al metalelor sau de poziția metalului în șirul activității chimice a metalelor, în dependență de comportarea sa în procesul de electroliză, acestea se împart în trei grupe:

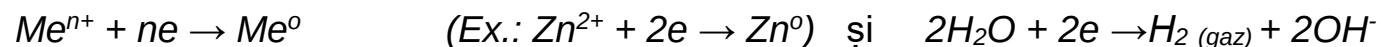
- I) *metalele de până la Al (inclusiv);*
- II) *metalele situate între aluminiu și hidrogen;*
- III) *metalele situate după hidrogen (Cu-Au).*

a) *Metalele din grupa I* manifestă o activitate sporită și au potențiale de reducere mai mari decât potențialul de descompunere a apei la catod, de aceea cationii acestor metale nu se reduc la catod!

În cazul prezenței cationilor acestor metale în soluțiile, care sunt supuse electrolizei, la catod se reduce apă cu degajarea hidrogenului și acumularea ionilor OH^- în soluție. Procesul de reducere a apei la catod se desfășoară conform ecuației:



b) Cationii grupei a II-a, a metalelor cu activitate medie (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) se reduc la catod concomitent cu moleculele de apă:

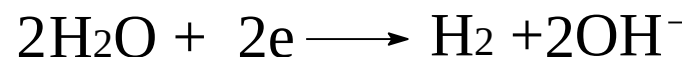


Regula catodului

Procesul care se desfășoară la catod este determinat de poziția metalului în șirul potențialelor standard de electrod

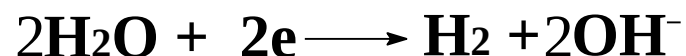
Grupa I
Li, K,
Na, Ba,
Ca, Mg,
Al

Cationii metalelor **nu participă** în procesul de reducere la catod. Se reduce apa:



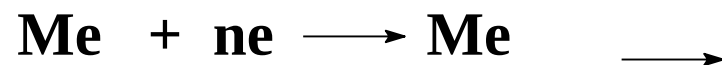
Grupa II
Mn, Zn,
Cr, Fe,
Cd, Co,
Ni, Sn,
Pb

În procesul de reducere la catod participă **concomitent cationii metalului și apa**



Grupa III
Cu, Hg,
Ag, Pt,
Au

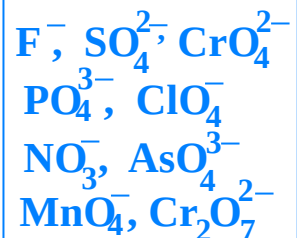
Se reduc **numai cationii metalului**



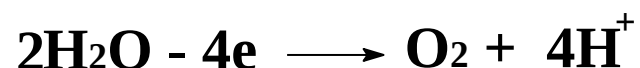
Regula anodului

Procesul care se desfășoară la anod este determinat de natura anionului

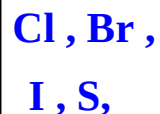
Grupa I



Anionii **nu participă** în procesul de oxidare la anod
Se oxidează apa până la oxigen:



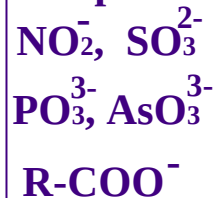
Grupa II



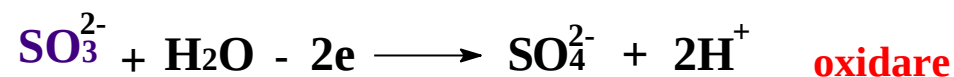
Anionii **se oxidează cu formarea substanței simple:**



Grupa III



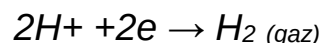
Anionii **se oxidează până la un grad de oxidare mai superior**



c) Cationii grupei a III-a, a metalelor puțin active (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Au^{3+}) se reduc la catod:

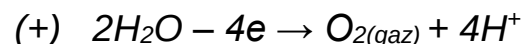


d) Cationii hidrogenului H^+ se reduc la catod numai la electroliza soluțiilor de acizi:



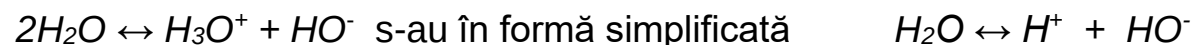
2. Procesele anodice în soluțiile apoase de electroliti

În procesul de electroliză a soluțiilor apoase a electrolitelor la anod se oxidează anionii neoxigenați, anionii oxigenați, în care elementul ce formează anionul nu are stare de oxidare superioară (NO_2^- , SO_3^{2-}) și ionul hidroxil. Anionii neoxigenați (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) se oxidează până la substanțe simple. Anionii oxigenați, în care elementele manifestă grade superioare de oxidare (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , MnO_4^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} și F^-) nu participă în procesul de oxidare la anod. În soluțiile care conțin anionii enumerați la anod se oxidează apa:

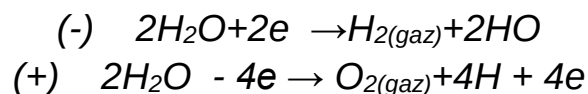


3. Electroliza apei.

Experimental s-a constatat că prin electroliza apei acidulate se obține hidrogen și oxigen. Deci în soluție sunt prezenți ioni proveniți prin ionizarea apei și a acidului:



Ținând seama de faptul că electrodul negativ, catodul, are tendința de a ceda electronii, iar anodul (+) are tendința de a accepta electroni, procesele mai pot fi scrise sub forma:



Deci în urma electroliza apei la catod se degajă hidrogenul iar la anod oxigenul.

4. Electroliza soluțiilor care conțin cationii a două sau mai multor metale.

Dacă soluția conține ioni a două sau a mai multor metale, atunci la catod se vor descărca în primul rând ioni acelui metal, potențialul de electrod al căruia are valoarea algebrică mai mare, adică care se află în seria tensiunilor mai spre dreapta.

Spre exemplu: la electroliza soluției ce conține ioni Co^{2+} și Cd^{2+} la catod mai ușor se reduc ioni de cobalt(II).

Totodată, trebuie ținut cont de concentrația ionilor în soluție, deoarece potențialul de electrod al metalului depinde de concentrația ionilor lui (formula lui Nernst). La o concentrație mai mare a ionilor de metal potențialul de electrod al metalului

respectiv devine mai pozitiv și din această cauză descărcarea ionilor lui decurge mai ușor și, invers, la micșorarea concentrației ionilor potențialul de electrod scade și descărcarea ionilor decurge mai greu. De aceea, la electroliza soluțiilor care conțin ionii mai multor metale poate fi observată descărcarea metalelor mai active. De exemplu, potențialele standard redox a cuplurilor redox Co^{2+}/Co și Cd^{2+}/Cd sunt egale respectiv $-0,28 \text{ V}$ și $-0,40 \text{ V}$. Reieșind din aceste valori, dacă anionul este același, mai întâi la catod trebuie să se reducă ionii de Co^{2+} , și numai după reducerea acestora va începe reducerea ionilor Cd^{2+} . În realitate însă potențialul real redox al cuplului Co^{2+}/Co odată cu micșorarea concentrației ionilor de Co^{2+} va crește (va deveni numeric mai negativ) și din momentul când acesta va deveni egal cu potențialul de reducere a ionilor Cd^{2+} va avea loc reducerea concomitentă a acestor metale. Exemplu: Admitem că concentrațiile ionilor Co^{2+} și Cd^{2+} inițial sunt egale cu 1 mol/L . Potențiale de reducere a ionilor respectivi, dacă nu luăm în considerație supratensiunea reducerii, trebuie să fie egale respectiv cu $-0,28 \text{ V}$ și $-0,40 \text{ V}$. Folosind ecuația lui Nernst, calculăm la ce concentrație a ionilor Co^{2+} potențialul acestui cuplu va fi egal cu potențialul de reducere a ionilor de Cd^{2+} , cu $-0,40 \text{ V}$.

$$\begin{aligned} E_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} &= E^{\circ}_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Co}^{2+}]; \\ -0,40 &= -0,28 + (0,059/2) \cdot \lg[\text{Co}^{2+}]; \\ [\text{Co}^{2+}] &= 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}. \end{aligned}$$

Astfel, la electrolizei se vor reduce numai ionii de Co^{2+} și din momentul când concentrația acestora în soluție a devenit egală cu $8,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ va avea loc reducerea concomitentă a ionilor de Co^{2+} și Cd^{2+} .

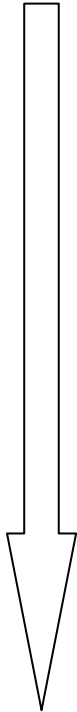
Potențialul minim, la care are loc reducerea speciei respective în procesul de electroliză, se numește *potențial de reducere* (E_{red}), sau *tensiune de reducere*. *Potențialul de reducere* E_{red} este egală cel puțin F.E.M. a semielementului alcătuit din componentele sistemului de electroliză. De exemplu, la electroliza soluțiilor de ZnCl_2 și CuCl_2 la catod se depune zinc sau cupru, iar la anod se degajă clor. Se formează pile electrice, F.E.M. a cărora sunt îndreptate contra tensiunii aplicate. E_{red} pentru soluția 1 M de ZnCl_2 va fi:

$$E_{\text{red}} = E^{\circ}_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = +1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ V}.$$

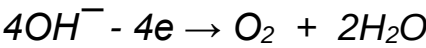
Pentru soluția 1 M de CuCl_2 :

$$E_{\text{red}} = E^{\circ}_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)} - E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 1,36 - (+0,34) = 1,02 \text{ V}.$$

Degajarea oxigenului la anod poate fi rezultatul a două semireacții. În soluțiile alcaline la anod se oxidează ionii OH^- :

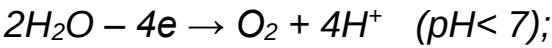
Reacția de electrod	Potențial standard, V vs E°(2H ⁺ /H ₂)	Reactivitate
Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	1,50	
Cl ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Cl ⁻	1,36	
Br ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Br ⁻	1,09	
Pd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pd	0,99	
Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	0,85	
Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	0,80	
Cu ⁺ + e ⁻ ↔ Cu	0,52	
Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	0,34	
2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0,00	
Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,13	
Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,14	
Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,25	
Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,28	
Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,40	
Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44	
Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,74	
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,76	
Cr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cr	-0,91	
Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,18	
Ti ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ti	-1,63	
Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,66	
Be ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Be	-1,85	
Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,36	
Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,05	
Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,66	Ridicăta
Be ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Be	-1,85	
Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,36	
Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,05	

Tabelul 8.1. Seria potențialelor standard de electrod



În soluțiile cu pH = 14 potențialul de oxidare a oxigenului este egal cu +0,40 V. Cu micșorarea pH-ului potențialul de oxidare a oxigenului crește și în soluțiile cu pH-ul = 7 este egal cu +0,815 V.

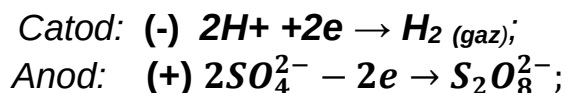
În soluțiile acide la anod în reacția de oxidare electrochimică cu degajarea oxigenului participă apa:



La pH-ul = 0 oxigenul se oxidează la + 1,2 V.

Potențialul de degajare al oxigenului la anod, datorită supratensiunii, se deplasează spre valori a potențialului pozitive mai mari și, ca urmare, dacă anodul este confecționat dintr-un metal care în seria tensiunilor este situat până la argint, atunci acesta se oxidează și trece în soluție. De asemenea din soluțiile apoase de NaBr si HCl, datorită supratensiunii oxigenului, la anodul de platină ca rezultat al electrolizei se degajă brom sau clor, și nu oxigen, cu toate că în mediul neutru și în mediul acid potențialul de electrod al oxigenului este mai mic decât potențialul bromului (+1,06 V) și clorului (+1,36 V).

La electroliza soluției concentrate de acid sulfuric la temperatura egală cu 0° C la catod se reduc ionii de hidrogen, iar la anod se capătă ionul peroxodisulfuric:



8.4. Influența naturii materialului anodului asupra procesului de electroliză

Materialul catodului nu are **practic** nici o influență asupra naturii produsului procesului de reducere în timpul electrolizei. Catodul are doar funcția de a transporta electroni și, deoarece supratensiunea de reducere a unui metal depinde de materialul din care este confecționat anodul, de forma și suprafața lui, influențează asupra potențialului de reducere ($E_{\text{red.}}$).

În schimb materialul anodului influențează mersul reacției în spațiu anodic.

Există două feluri de anozii: solubili (activi) și insolubili (pasivi).

Anozii insolubili sunt cei ce nu se oxidează (nu se dizolvă) în procesul de electroliză și servesc, ca și catodii, numai pentru a asigura transferul de electroni. Aceștia sunt confecționați din aur, platină, grafit și alte substanțe inerte.

Anozii solubili sunt electrolizi ce se distrug în procesul de electroliză și trec în soluție sub formă de ioni.

Electroliza în care are loc dizolvarea anodică a elementelor este folosită în practică pentru rafinarea metalelor (cuprului, zincului, argintului, mercurului etc.), în galvanostegie și galvanoplastie.

Galvanostegia este metoda de acoperire a unui metal cu alt metal prin electroliză (nichelare, arămire, zincare, argintare, spoire etc.). Această metodă a fost elaborată pentru prima dată de către fizicianul rus B. C. Iacobi, în 1837, care în 1847 a propus și metoda de rafinare a metalelor.

Galvanoplastia este metoda de obținere prin electroliză a tablourilor (imaginilor) în relief.

8.5. Legile cantitative ale electrolizei

Intensitatea curentului (I) și tensiunea potențialul (V) electric constituie doi parametri operaționali de bază într-un sistem electrochimic, determinând viteza de ansamblu a procesului, natura procesului de electrod și consumul specific de energie pe unitatea de produs.

În anul 1833, pe baza a numeroase experimente, fizicianul și chimistul englez Michael Faraday a stabilit legile cantitative ale electrolizei, care exprimă corelația cantitativă dintre cantitatea de electricitate și cantitatea de substanță transformată, fiind valabilă pentru toate tipurile de sisteme electrochimice supuse electrolizei.

Prima lege a lui Faraday, o lege de bază a electrochimiei, poate fi enunțată după cum urmează: *“cantitatea de substanță transformată într-o reacție electrochimică este proporțională cu cantitatea de electricitate care traversează sistemul electrochimic”*.

$$\nu_{(x)} = \frac{Q_c}{F_{(c/mol\ echiv)}}; \quad (8.1)$$

unde: $\nu_{(x)}$ este cantitatea de substanță (x) transformată în rezultatul electrolizei, exprimată în moli echivalenți;

Q – cantitatea de electricitate consumată în procesul electrolizei, exprimată în culoni;

F – constanta (numărul) lui Faraday reprezintă cantitatea de electricitate corespunzătoare transformării unui mol echivalent de substanță, se exprimă în c/mol echivalent. .

Cantitatea de electricitate $Q = 1\text{ c}$ reprezintă produsul curentului (A) și timpul (s): ($Q = I_{(A)} \cdot t_{(s)}$).

Masa unui mol echivalent de specie, transformată în rezultatul electrolizei, este raportul masei molare a speciei transformate către numărul de electroni (z) participanți în ecuația reacției ($fM_{(x)} = \frac{M_{(x),g/mol}}{z}$) (se mai numește echivalentul electrochimic al substanței).

Dacă sunt cunoscute masa molară a speciei transformată în procesul electrolizei ($M_{(x)}$) și numărul electronilor participanți în ecuația reacției, se poate determina masa substanței obținute în rezultatul electrolizei:

$$m_{(x),g} = \nu_{(x)mol\ echiv} \cdot \frac{M_{(x),g/mol}}{z}; \quad (8.2)$$

Înlocuind în 8.2 expresiile membrilor respectivi, obținem:

$$m_{(x),g} = \frac{I_{(A)} \cdot t_{(s)} \cdot M_{(x),g/mol}}{96500 \cdot z}. \quad (8.3)$$

Cea de-a doua lege a lui Faraday se enunță astfel: la trecerea unei cantități identice de electricitate prin soluțiile diferitor electroliți, la electrozi vor suferi transformări cantități egale, exprimate în mol echivalenți, de substanțe. .

Pentru a explica legea a doua a electrolizei, trebuie să reamintim definiția **echivalentului chimic** (mol echivalentului) al unei substanțe:

Cantitatea dintr-un element, exprimată în grame, care interacționează, substituie, acceptă sau este echivalentă cu un mol de atomi de hidrogen (un mol de atomi de hidrogen conține $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi (Nr. lui Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$))

reprezintă masa unui mol echivalent al acestui element.

Conform legii a doua a lui Faraday, dacă în circuitul electric al electrolizei ar fi unite în serie câteva celule electrolitice cu diferiți electroliți, la finele electrolizei cantitățile de specii transformate, exprimate în mol echivalenți, în celule vor fi egale, deoarece prin celulele unite în serie într-un circuit trec cantități egale de electricitate.

8.6. Randamentul electrochimic

Dacă din punct de vedere chimic, eficiența unui proces este dată de determinarea randamentului masic de conversie (compararea cantității de produs obținut practic în raport cu cantitatea de produs prevăzută teoretic), din punct de vedere electrochimic, pentru un proces dat se pot defini randamentele de electricitate η_e , de cantitate de substanță η_v și masic η_m .

Randamentul de electricitate se exprimă cu formula:

$$\eta_e(\%) = \frac{Q_{teor.}}{Q_{prac.}} \cdot 100\%$$

unde: $Q_{prac.}$ – cantitatea de electricitate practic consumată la efectuarea electrolizei

$Q_{teor.}$ – cantitatea de electricitate teoretică (se calculează cu legea lui Faraday):

$$Q_{teor.} = \frac{m_{(x),g} \cdot 96500 \cdot z}{M_{(x),g/mol}};$$

($m_{(x),g}$ este masa speciei obținute în urma electrolizei);

Randamentul de cantitate de substanță se exprimă cu formula:

$$\eta_v(\%) = \frac{v_{(x)prac.}}{v_{(x)teor.}} \cdot 100\%$$

unde: $v_{(x)prac.}$ - cantitatea de substanță practic obținută în urma electrolizei. Se determină cu formula:

$$v_{(x)prac.} = \frac{m_{(x)prac.g}}{f M_{(x),g/mol} echiv.}$$

$v_{(x)teor.}$ – cantitatea de substanță teoretică, Se determină cu formula:

$$v_{(x)teor.} = \frac{Q_{c,pract}}{96500}.$$

Randamentul masic se exprimă cu formula:

$$\eta_m(\%) = \frac{m_{(x)prac,g}}{m_{(x)teor,g}} \cdot 100$$

unde: $m_{(x),prac.}$ este masa specie practic obținută în rezultatul electrolizei;

$m_{(x),teor}$ – masa specie teoretică, care se calculează cu formula:

$$m_{(x),teor} = \frac{Q_{c,prac} \cdot M_{(x),g/mol}}{96500 \cdot z}$$

8.7. Aplicarea electrolizei

Procese de electroliza s-au găsit o largă întrebuințare în multe ramuri ale economiei mondiale.

În industria chimică electroliza se aplică pentru obținerea substanțelor prețioase: hidrogenului, oxigenului (prin electroliza soluției hidroxidului de sodiu); clorului și hidroxidului de sodiu – din soluția clorurii de sodiu; fluorului – din topitura $KF \cdot HF$; multor oxidanți ca $Na_2S_2O_8$, $KClO_4$, H_2O_2 etc., unor substanțe organice, de exemplu, anilinei din nitrobenzen; apei grele D_2O etc. Electroliza se folosește în industria electrochimică deoarece permite obținerea unor metale reactive (K, Na, Ca, Al), unor nemetale (H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , I_2) și unor substanțe compuse (H_2O , KOH , $NaOH$).

Depunerea electrolitică și rafinarea metalelor dau posibilitatea de a obține metale cu puritate înaltă.

Una din cele mai importante ramuri ale electrochimiei aplicate este galvanotehnica (galvanostegia și galvanoplastia). Acoperirile galvanice se aplică nu numai la protejarea metalelor de coroziune și în scopuri decorative, dar și cu scopuri speciale, de exemplu, pentru a mări puterea reflectoarelor și ghidurilor de unde, pentru micșorarea rezistenței contactelor electrice. Acoperirile pot fi realizate prin electroliza cu anodi solubili (nichelare, zincare, cadmare, spoire, argintare) și cu anodi insolubili (cromare, aurire).

Galvanoplastia are aplicare la fabricarea schemelor de radio imprimate pentru aparatele de radio miniaturale (depunerea desenelor metalice pe semiconductori și pe dielectrici).

În tehnologia construcției de mașini și de aparate electroliza se aplică pentru prelucrarea suprafeței pieselor. Decaparea electrochimică are unele avantaje față de decaparea chimică: procesul de decapare devine dirijat, viteza lui crește considerabil și, mai ales, poate fi aplicat la oțelurile aliate, care nu se supun decapării chimice. La decaparea catodică și degresarea suprafeței metalului are loc detașarea de pe metal a peliculei de ulei și a oxizilor, datorită acțiunii mecanice a

bulelor de hidrogen, care se degaja la catod. La decapare anodica are loc separarea peliculelor de oxid datorita gazelor care se degaja si datorita, de asemenea, dizolvării anodice a metalului.

Lustruirea electrochimică poate fi folosita ca metoda de prelucrare cu precizie a pieselor, mai ales a celor cu profil complicat si, de asemenea la studierea proprietăților optice, magnetice, electrice, rezistentei la coroziune si altor proprietăți ale suprafețelor metalice.

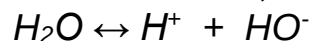
Decaparea electrochimica si lustruirea se aplica pe larg la prelucrarea semiconductorilor si la studierea proprietăților lor. Mai ales se decurge la decaparea cu scopul de a stabili tranzițiile p si n , pentru a tăia monocristalele, pentru a obține mostrele fine, pentru decaparea cavităților și găurilor etc. Prelucrarea electrochimica este o metoda de formare a fabricatelor din metale cu rezistenta si duritate diferita, care se supun anevoios prelucrării mecanice, de exemplu, șlefuirea electromecanică si ascuțirea instrumentelor. Procesul este numit uneori frezare chimica sau prelucrare în adâncime a metalelor. Oxidarea anodica (a aluminiului, oțelului, aliajelor cuprului) este folosita pentru protecția contra coroziunii si cu scopuri decorative.

Prin electroliza substanțelor topite se obțin: sodiu, calciu, magneziu, aluminiu si alte metale. Datorita metodelor electrochimice s-a reușit să se realizeze pe scara industrială obținerea unor metale ca: bariu, cesiu, litiu etc.

Pe lângă metodele electrolitice de obținere a metalelor și diferitor substanțe compuse, de o importanță majoră sunt metodele de obținere a substanțelor simple cum ar fi O_2 , H_2 , Cl_2 etc. mai ales dacă sunt de interes produsele care se obțin la catod și la anod. Astfel de procese sunt din punct de vedere economic foarte convenabile. Printre acestea pot fi evidențiate producerea oxigenului și hidrogenului, clorului, hidrogenului și hidroxidului de sodiu sau de potasiu etc.

▪ obținerea oxigenului și hidrogenului

În apa pură există molecule de apă H_2O , ionii hidrogen H^+ și ionii hidroxid HO^- , proveniți din ionizarea (disocierea) apei:



Deoarece concentrația acestor ioni în apa pură este mică (10^{-7} mol/L), aceasta conduce slab curentul electric și electroliza se desfășoară cu viteză foarte mică, practic procesul neputând fi observat.

Pentru a mări conductibilitatea electrică a apei, se acidulează cu H_2SO_4 sau se alcalinizează cu $NaOH$.

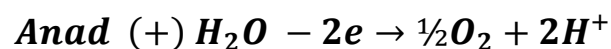
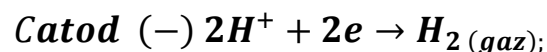
Dispozitivul în care se realizează în laborator electroliza apei se numește **electrolizorul Hoffman** și este alcătuit din doi electrozi din grafit sau platină, un vas din sticlă în formă de H cu două compartimente, anodic și catodic, unite printr-un

compartiment central, conductori metalici care leagă electrozii de sursa de curent electric continuu și aparatele de măsură (ampermetrul pentru măsurarea intensității curentului electric, voltmetrul pentru determinarea tensiunii în circuit)

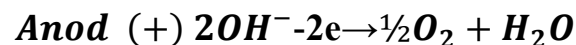
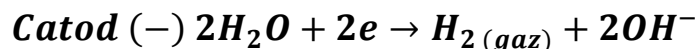
În apa acidulată cu acid sulfuric H_2SO_4 se găsesc ionii hidroniu H_3O^+ , proveniți din disocierea apei și acidului sulfuric, ionii sulfat acid HSO_4^- , sulfat neutru SO_4^{2-} și ionii hidroxid HO^- care au o concentrații foarte mică ($10^{-13} - 10^{-14}$ mol/L).

În apa alcalinizată cu hidroxid de sodiu $NaOH$ se găsesc ionii hidroxid HO^- , proveniți din disocierea apei și hidroxidului de sodiu la dizolvare, alături de ionii sodiu Na^+ și ionii de hidrogen, care au o concentrație foarte mică ($10^{-13} - 10^{-14}$ mol/L).

Astfel, la electroliza apei acidulate la catod se vor reduce ionii de hidrogen, iar la anod se vor oxida moleculele de apă:



iar la electroliza apei alcalinizate la catod se vor reduce moleculele de apă și la anod se vor oxida ionii OH^- :

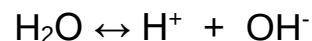


Oxigenul și hidrogenul care se obțin în rezultatul electrolizei apei sunt de o puritate înaltă și pot fi folosiți în diferite ramuri ale activității societății umane.

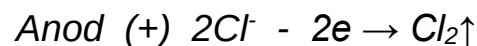
▪ obținerea clorului, hidrogenului și hidroxidului de sodiu prin electroliza soluției de clorură de sodiu.

În industria chimică procesul de bază de obținere a clorului, hidrogenului și hidroxid de sodiu $NaOH$ este electroliza soluției de clorură de sodiu $NaCl$.

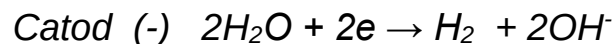
În soluția apoasă concentrată de clorură de sodiu se găsesc ionii Na^+ și Cl^- , rezultați prin dizolvarea $NaCl$, și ionii rezultați la disocierea electrolitică a apei:



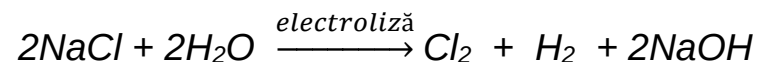
Mecanismul acestei electrolize este prezentat în următoarea schemă: Spre anod A (+) migrează ionii Cl^- și HO^- , dar participă în reacția de oxidare electrochimică ionii Cl^- deoarece au un potențial de oxidare mai mic decât oxigenul de grupa OH^- :



Spre catod K (-) migrează ionii Na^+ , dar participă în procesul de reducere moleculele de apă cu obținerea hidrogenului deoarece ultimul are un potențial de reducere mult mai mic decât potențialul de reducere a ionilor Na^+ :



În soluția rezultată la electroliza de oxidare a ionilor Cl^- rămân ionii Na^+ și OH^- și la evaporarea apei se obține hidroxidul de sodiu solid. Procesul sumar al electrolizei soluției de clorură de sodiu poate fi reprezentat cu ecuația:



Clorul și hidroxidul de sodiu rezultate pot reacționa, obținându-se hipoclorit de sodiu NaClO , clorură de sodiu și apă:



În industrie, pentru a împiedica această reacție, în care se consumă doi produși principali (clorul și hidroxidul de sodiu), se utilizează instalații speciale.

Clorul, hidrogenul și hidroxidul de sodiu obținute pe cale electrolitică din soluția apoasă de NaCl au multiple utilizări:

Clorul Cl_2 :

- sterilizarea apei potabile;
- obținerea acidului clorhidric HCl și a policlorurii de vinil PVC;
- obținerea dezinfectanților menajeri și a decoloranților pentru rufe;
- obținerea pesticidelor;
- obținerea vopselelor și a coloranților.

Hidrogenul H_2 :

- reactiv de hidrogenare;
- combustibil pentru pilele de combustie;
- obținerea amoniacului NH_3 ;
- obținerea fibrelor poliamidice;
- obținerea margarinei;

Hidroxidul de sodiu NaOH :

- reactiv de neutralizare;
- obținerea carbonatului de sodiu Na_2CO_3 ;
- obținerea mătăsii artificiale;
- fabricarea săpunului;
- rafinarea uleiurilor vegetale comestibile.

