

## ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ В РІДИНАХ

До провідних рідин належать *електроліти* – розчини, або розплави солей лугів та кислот.

Вільними зарядженими частинками, які можуть бути носіями струму. в електролітах є позитивні та негативні іони.

Останні виникають внаслідок явища дисоціації – розпаду нейтральних молекул на іони під дією розчинника та теплового руху.

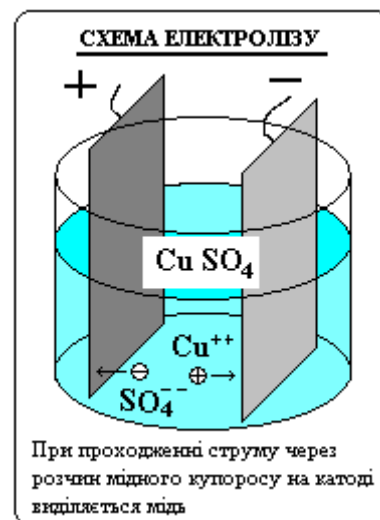
Дія води, як розчинника, пояснюється тим, що молекули води являють собою диполі, які оточуючи іони протилежного знаку, що входять до складу молекули з іонним зв'язком, і, екрануючи

їх заряд, зменшують силу їх взаємного притягання так, що тепловий рух довершує руйнування молекули – розпад її на складові іони.

Зауважимо, що диполі молекул води сильно взаємодіють не тільки з молекулами іншої речовини, а і між собою. В зв'язку з цим невелика частина з них дисоціює на іони водню  $H^+$  (протони) та іони гідроксилу  $OH^-$

Під дією електричного поля позитивні іони (*катіони*) рухаються до негативного електроду (катода) і приймаючи недостатні електрони осідають у вигляді нейтральної частинки. Негативні іони (*аніони*) рухаються до позитивного електроду (анода). Слід вважати на те, що біля електродів іони можуть вступати у вторинні реакції.

Отже, струм в електролітах є напрямленим переміщенням іонів і супроводжується переносом речовини до електродів та реакціями пов'язаними з передачею електронів між атомами – окисно-відновлювальними.



### Закон електролізу

*Окисно-відновлювальна реакція, що відбувається при проходженні електричного струму через електроліт, внаслідок якої виділяється речовина на електродах називається електролізом.*

Оскільки кожен іон переносить заряд  $q_i$  і масу  $m_i$ , то для заряду, що пройшов через електроліт  $q$  та виділеної на електроді маси  $m$ , при кількості іонів  $N_i$ , справедливе

$$\frac{m}{q} = \frac{N_i m_i}{N_i q_i} = \frac{m_i}{q_i} = k.$$

Отримали практично очевидний **закон електролізу**, який стверджує, що відношення маси речовини виділеної на електроді до заряду, що пройшов через електроліт, для даної речовини є

величиною сталою, названою *електрохімічним еквівалентом речовини* і рівною відношенню маси іона речовини до його заряду.

Електрохімічний еквівалент може бути не тільки вимірним, але і обчисленим.

Врахуємо, що маса іона з великою точністю рівна масі утвореної з нього молекули і знаходиться за її молярною масою  $M$  та числом Авогадро  $N_A$

$$m_i = \frac{M}{N_A}.$$

В свою чергу заряд іона рівний числу надлишкових, або недостатніх електронів у іона  $Z$  помноженому на заряд електрона  $e$

$$q_i = Ze.$$

Тому

$$k = \frac{M}{ZeN_A}.$$

і, врешті, закон електролізу можна виразити формулою

$$m = \frac{Mq}{ZeN_A}.$$

З отриманої формули видно, що, провівши вимірювання маси відомої речовини, виділеної при електролізі та заряду, що пройшов через електроліт, за відомим числом Авогадро можна визначити *заряд електрона*.

#### **Зауваження**

##### *Вторинні реакції на електродах*

Первинні продукти електролізу можуть вступати у вторинні реакції, взаємодіючи з речовиною електродів, а також між собою. З метою запобігання останнього можна розділити анодний та катодний простір пористою перегородкою, яка не перешкоджає руху іонів, але не допускає безпосереднього перемішування анодного і катодного розчинів. Прикладами можуть бути такі реакції.

1) *З виділенням на катоді металу, що реагує з водою.* При електролізі водного розчину звичайної кухонної солі ( $\text{NaCl}$ ), натрій, що виділяється на катоді, вступає в реакцію з водою, з виділенням водню та утворенням їдкої натру (гідроксиду натрію,  $\text{NaOH}$ ). На аноді виділяється хлор.

2) *З окисленням кислотного залишку.* При електролізі глауберової солі ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) іон  $\text{SO}_4^{2-}$  перетворюється в нестійку молекулу, де сірка отримує валентність 8 при максимальній валентності 6. Тому відбувається відщеплення кисню і ця молекула перетворюється в сірчаний ангідрид  $\text{SO}_3$ , який при реакції з водою утворює сірчану кислоту. Ці реакції мають промислове значення в зв'язку з можливістю використання залежностей глауберової солі.

### **Історична довідка**

#### *1. Відкриття законів електролізу*

Те, що відношення маси речовини виділеної на електроді до заряду, що пройшов через електроліт є величиною сталою, на основі експерименту було встановлено Майклом Фарадеєм, який в 1833-34 р.р. досліджував явище електролізу, і в літературі іменується *першим законом електролізу*.

Формула для електрохімічного еквіваленту виражає зміст *другого закону електролізу Фарадея*, за яким відношення хімічного еквіваленту  $x = \frac{M}{z}$  до електрохімічного  $k$  для всіх речовин є величиною сталою (названою *сталю Фарадея*  $F = eN_A \approx 96\,500$  Кл /моль )

Речовина	Електрохімічний еквівалент (кг /Кл)
Мідь	$3,29 \cdot 10^{-7}$
Нікель	$3,04 \cdot 10^{-7}$
Срібло	$1,118 \cdot 10^{-6}$
Золото	$6,81 \cdot 10^{-7}$

Підсумкову формулу для обчислення маси виділеної при електролізі часто називають *об'єднаним законом електролізу Фарадея*.

## 2. Відкриття електрона

*Відкриття законів електролізу стало початковим пунктом історії відкриття електрона*

Формуванню уявлення про електрон передувало уявлення про « атом електрики ».

1801 р. Німецький фізик Йоган Ріттер висловив гіпотезу про зернисту структуру електрики.

1833 р. Фарадей при поясненні законів електролізу ввів поняття зарядженої частинки « іона ».

1873 р. Максвелл в « Трактаті з електрики та магнетизму » писав « ...Кожна молекула, звільнена від зв'язку з іншими, несе заряд величиною в  $\frac{1}{N}$  . ... Ми будемо називати цю визначену кількість електрики молекулярним зарядом. Якби вона

була відома, то вона виявилась би найбільш природною одиницею електрики.»

1881 р. Німецький фізик Герман Гельмгольц в промові присвяченій Максвеллу розвинув думки останнього. ( Текст промови, став відомим за брошурою « Сучасний розвиток поглядів Фарадея на електрику » ). « Якщо ми допускаємо існування хімічних атомів, то ми змушені зробити висновок, що також і електрика, як позитивна так і негативна, поділяється на певні елементарні кількості, що грають роль атомів електрики ».

1881 р. Ірландський фізик та математик Джорж Джонстон СТОНІ ( Stoney, 15.02.1826 – 05.07.1911 ) розрахував заряд одновалентного іона.

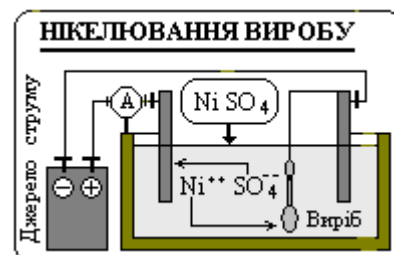
1891 р. Стоні в одній з своїх робіт запропонував термін «електрон » стосовно від'ємного заряду одновалентного іона. Лише після 1900 року за пропозицією німецького фізика Пауля Друде електроном стали називати частинку з від'ємним елементарним зарядом.

## Застосування електролізу

Методи електролізу знайшли широке застосування в техніці.

### 1. Гальваностегія – покриття поверхонь тїл шаром металу за допомогою електролізу.

При гальваностегії поверхні виробів покривають шаром металів, для захисту від окислення, або з декоративними чи гігієнічними цілями. Так виготовляють позолочені та посріблені предмети, хромовані та нікельовані деталі та інструменти. Для гальванічного покриття поверхні її очищують та в разі необхідності покривають шаром електропровідної речовини. Наприклад, неметалевий предмет – шаром графітової пасти. Після цього виріб в якості катода занурюють в гальванічну ванну. Електролітом слугує сіль того металу, яким здійснюється



покриття. В якості анода використовується пластина з того ж металу. Рівномірність покриття забезпечують двома анодами з протилежних боків виробу.

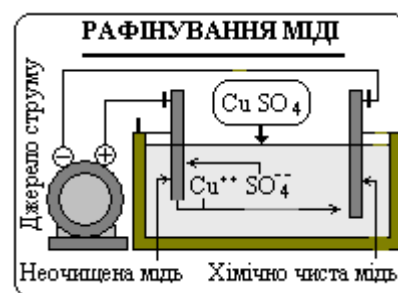
## 2. Гальванопластика – виготовлення копій предметів за допомогою електролізу

Щоб отримати гальванопластичну копію рельєфного предмета, спочатку з нього знімають зліпок з м'якого матеріалу ( гіпсовий, восковий і т. п). Поверхню зліпка покривають графітовим порошком або металевим пилом, щоб зробити її провідною. Потім занурюють у ванну в якості катода до нарощення на ньому шару металу потрібної товщини. Після цього шляхом нагрівання видаляють основу з м'якого матеріалу.

Процес гальванопластики вперше був розроблений 1836 р. російським академіком Б.С. Якобі ( 1801 – 1874 ).

## 3. Рафінування – очистка металів

Різні галузі промисловості, зокрема електротехнічна, потребують хімічно чистих ( рафінованих) металів. Зокрема електротехнічна галузь вимагає рафінованої міді, оскільки домішки значно погіршують її електропровідність. Потрібне очищення міді здійснюється за допомогою електролізу. При цьому неочищена мідь в якості анода опускається в розчин мідного купоросу (  $\text{Cu SO}_4$  ). При проходженні струму через електроліт іони міді з аноду переходять в розчин, а з нього осідають на катод. Отримана електролітична мідь має 99,95 % чистоти.



## 4. Електрометалургія

Надзвичайно важливим матеріалом промисловості є алюміній, який добувають з бокситів, що містять оксид алюмінію ( до 70 % ) з оксидами кремнію та заліза. В результаті обробки бокситів лугом отримують глинозем (  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  ) Глинозем з деякими добавками для зниження температури плавлення завантажують у вогнетривку піч, викладену вугільними пластинами, з'єднаними з катодом. В піч поступово вводиться вугільний анод до виникнення електричного дугового розряду. Електрична дуга розплавляє глинозем, в середовищі якого відбувається електроліз з виділенням чистого алюмінію ( 99,5% ) в контейнер на дні печі, звідки його розливають у форми.