

ГЛАВА VII

ТОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

§ 37. Электролиз. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Потенциалы разложения

Вещества, проводящие ток и *при этом разлагающиеся*, называют проводниками второго рода, или *электролитами*, а самое разделение их электрическим током — *электролизом*. К электролитам относятся растворы кислот, щелочей и солей как в воде, так и в других растворителях. Кроме того, электролитической проводимостью обладают расплавленные соли.

Не следует, однако, думать, что электролитическая проводимость всегда связана с расплавленным или растворенным состоянием вещества. Медь, будучи расплавлена, остается проводником первого рода (проводя ток, она при этом химически не изменяется). Прохождение тока через раствор натрия в жидком аммиаке также не сопровождается процессом разложения. С другой стороны, некоторые соли уже в твердом состоянии, особенно при нагревании, обнаруживают электролитическую проводимость.

Наиболее наглядный пример электролиза твердого тела представляет собой электролиз стекла (сплав натриевой и кальциевой солей кремнекислоты). Анодом (А, рис. 132) является амальгама (ртутный раствор) натрия, находящаяся в нагретом до 300° фарфоровом тигле, катодом (К) — алюминиевая проволока; *g* — стеклянная трубка с очень разреженным гелием. Мы имеем, следовательно, цепь: алюминиевый катод — разреженный гелий — нагретое стекло — амальгама натрия. Вследствие большого сопротивления этой цепи источник тока должен давать напряжение не менее 200 в. Как только цепь замкнута, наличие в ней тока обнаруживается свечением гелия, наполняющего трубку, а разложение стекла — выделением на внутренней стенке трубки одной из составных частей стекла, натрия, в виде блестящего металлического зеркала (на рис. 132 отмечено пунктиром).

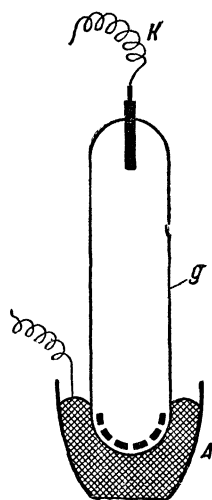


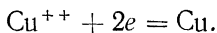
Рис 132. Электролиз стекла.

При *электролитической проводимости* носителями тока являются ионы. В электролитических растворах расщепление молекул на ионы производится действием растворителя. Об этом явлении — об *электролитической диссоциации* — уже было рассказано в т. I, § 121.

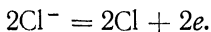
Разность потенциалов на электродах, погруженных в электролит, определяет напряженность электрического поля в электролите и заставляет ионы с отрицательным зарядом (*анионы*) передвигаться к аноду, с положительным зарядом (*катионы*) — к катоду. Скорость их движения зависит от природы ионов, от вязкости окружающей среды и от напряжения тока. Чем выше напряжение, тем значительнее скорость ионов. При высоком напряжении и малом удалении друг от друга электродов скорости ионов достигают таких размеров, что возникает искровой разряд. В этом случае свободные ионы, устремляясь к электродам, приобретают столь большую кинетическую энергию, что все встреченные на своем пути молекулы они ударами разбивают на ионы, что влечет за собой резкое увеличение электропроводности и соответственно стремительное возрастание тока. Если разность потенциалов на электродах сравнительно невелика, процесс перенесения электричества протекает менее бурно, соударение ионов с молекулами не вызывает их диссоциации и проявляется только в выделении тепла.

Достигнув электрода, ионы нейтрализуются: анионы отдают аноду свои избыточные электроны, которые переходят во внешнюю металлическую цепь и движутся в ней к катоду; у катода катионы приобретают недостававшие им электроны.

Пусть идет электролиз CuCl_2 (хлорной меди). К катоду стремятся электроны по металлической цепи и сюда же подходят ионы из раствора электролита. Ион Cu^{++} есть атом меди, лишенный двух электронов; получая их от насыщенного электронами катода, ион Cu^{++} превращается в незаряженный атом металла. Обозначая свободный электрон через e , мы можем написать реакцию на катоде в такой форме:



Cl^- -ионы, имеющие избыточные электроны, притягиваются анодом и передают ему свои избыточные электроны, превращаясь в незаряженные атомы хлора:



Эта нейтрализация ионов на поверхности электродов является необходимым звеном в прохождении тока через гальваническую цепь, так как иначе в электродах и вблизи них в электролитическом растворе скопились бы громадные заряды, противодействующие дальнейшему течению тока.

Прямым следствием процесса электролиза является, таким образом, накопление у электродов продуктов химического разложения электролита. Эти продукты разложения электролита могут или оставаться в растворенном состоянии, или отлагаться на электродах, или же выделяться, как при разложении воды, в виде газов.

Количество веществ, выделяющихся при электролизе на электродах, определяется законами, которые были экспериментально установлены в 1833 г. Фарадеем. Физический смысл законов Фарадея уже пояснен в § 3 в связи с вычислением заряда электрона. Здесь мы приведем ту формулировку законов Фарадея, которая принята в электрохимии, и установим вытекающее из законов Фарадея представление об электрохимических эквивалентах.

Первый закон Фарадея гласит: при электролизе за время t на электродах выделяются количества вещества q , пропорциональные количеству электричества Q , прошедшего за то же время через электролит:

$$q = aQ. \quad (1)$$

Здесь a — коэффициент пропорциональности, различный для разных веществ, но не зависящий ни от формы электродов, ни от расстояния между ними, ни от силы тока, ни от температуры, ни от давления. Очевидно, что этот коэффициент пропорциональности a в первом законе Фарадея равен тому количеству вещества, которое выделяется из электролита на одном из электродов при прохождении через электролит единицы количества электричества (величину a называют *электрохимическим эквивалентом*).

Второй закон Фарадея: при прохождении тока последовательно через несколько электролитов количества веществ, выделяющихся за некоторый промежуток времени t в разных электролитах, пропорциональны так называемым грамм-эквивалентам этих веществ. Грамм-эквивалентом называют число граммов, равное $\frac{A}{z}$, где A — атомный или молекулярный вес ионов, нейтрализующихся на электроде, z — валентность иона, т. е. число, указывающее, сколько атомов (ионов) водорода способен данный ион заместить или же связать в химическом соединении.

Второй закон Фарадея, очевидно, можно выразить уравнением

$$a = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{z}, \quad (2)$$

где F есть некоторая универсальная константа.

Соединяя оба закона Фарадея, мы видим, что количества веществ, выделяющихся при электролизе на электродах, могут быть вычислены по уравнению

$$q = \frac{A}{zF} \cdot Q. \quad (3)$$

В случае постоянного тока I , протекающего через электролит в течение времени t , $Q = It$, и поэтому предыдущее уравнение можно переписать так:

$$q = \frac{A}{zF} \cdot It. \quad (4)$$

Каков физический смысл константы F ? Когда на электродах выделяются грамм-эквиваленты веществ ($q = \frac{A}{z}$), то $F = Q$. Следовательно, величина F представляет собой заряд, переносимый 1 грамм-эквивалентом какого-либо вещества. Этот заряд носит название *фарадей*. Опыт показал, что $F = 96\,496$ кулонам (в химической шкале, или $96\,520$ кулонам в физической шкале; стр. 20).

Если при электролизе на электродах нейтрализуются одновалентные ионы, то прохождение через электролит 1 фарадея (96 496 кулонов) сопровождается выделением на каждом электроде авогадрова числа атомов, т. е. 1 грамм-атома вещества. Если же носителями тока в электролите являются z -валентные ионы, т. е. ионы, имеющие z -кратный заряд электрона, то *прохождение через электролит 1 фарадея сопровождается выделением на электродах $\frac{1}{z}$ авогадрова числа атомов, т. е. 1 грамм-эквивалента*.

Как уже упоминалось [формула (1)], весовые количества a разных простых веществ, выделяемые при электролизе одним и тем же количеством электричества, называют *электрохимическими эквивалентами*: $a = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{z}$.

Электрохимическим эквивалентом 1 фарадея является 1 грамм-эквивалент ($\frac{1}{z}$ грамм-атома; для серебра, атомный вес которого 107,9 и валентность 1, это будет 107,9 г; для двухвалентной меди, атомный вес которой 63,6, это будет $\frac{63,6}{2} = 31,8$ г и т. д.)

Электрохимическим эквивалентом 1 кулона является $\frac{1}{96\,496}$ грамм-эквивалента, или, что то же, $\frac{1}{96\,496 \cdot z}$ грамм-атома. В практических расчетах часто пользуются электрохимическими эквивалентами 1 кулона, а также нередко 1 ампер-часа (3600 кулонов); значения этих электрохимических эквивалентов приведены в таблице на стр. 181.

В теоретических расчетах всегда представляется более удобным рассматривать электрохимические эквиваленты 1 фарадея, т. е. грамм-эквиваленты. В связи с этим принято измерять концентрацию растворов числом грамм-эквивалентов, содержащихся в 1 л.

Раствор, содержащий 1 грамм-эквивалент в литре, называют нормальным раствором электролита. Если в литре раствора содержится не 1 грамм-эквивалент, а, например, 0,01 грамм-эквивалента, то говорят, что концентрация раствора равна 0,01 нормального (это кратко обозначают так: 0,01N).

Наряду с указанным смыслом термина «нормальный раствор» в электрохимии часто пользуются этим термином для обозначения *раствора, содержащего $\frac{1}{z}$ авогадрова числа ионов в литре*. Таким образом, следует различать: 1) концент-

Электрохимические эквиваленты

Анионы				Катионы			
	Число граммов в 1 грамм-эквиваленте	1 кулон выделяет миллиграммов	1 ампер-час ¹⁾ выделяет граммов		Число граммов в 1 грамм-эквиваленте	1 кулон выделяет миллиграммов	1 ампер-час ¹⁾ выделяет граммов
Cl ⁻	35,5	0,3672	1,322	Ag ⁺	107,9	1,118	4,025
CO ₃ ⁼	30,0	0,3108	1,119	Al ⁺⁺⁺	9,0	0,0936	0,3369
NO ₃ ⁻	62,0	0,642*	2,312	Ca ⁺⁺	20,1	0,2077	0,748
O ⁼	8,0	0,0829	0,2983	Cu ⁺	63,6	0,659	2,372
OH ⁻	17,0	0,1762	0,634	Cu ⁺⁺	31,8	0,3294	1,186
SO ₄ ⁼	48,0	0,4975	1,791	Fe ⁺⁺	27,9	0,2895	1,042
				Fe ⁺⁺⁺	18,6	0,1930	0,695
				H ⁺	1,008	0,01044	0,03759
				Na ⁺	23,0	0,2388	0,860
				Zn ⁺⁺	32,7	0,3387	1,219

¹⁾ 1 ампер-час разлагает 336 мг воды и выделяет 626 см³ гремучего газа при 0° и 760 мм.

рацию раствора, определяемую сопоставлением с нормальным раствором электролита, и 2) концентрацию раствора, определяемую сопоставлением с нормальным раствором ионов. Так определяемые концентрации численно совпадают только в случае полной диссоциации электролита, т. е. для разбавленных растворов и для сильных электролитов.

Заметим, что концентрацию раствора, выражаемую числом грамм-эквивалентов в литре, т. е. сопоставлением концентрации раствора (или концентрации ионов) с концентрацией нормального раствора, часто называют *эквивалентной концентрацией*. Так, говорят, что раствор имеет эквивалентную концентрацию в $\frac{1}{10}$, или в $\frac{1}{10}$ нормального.

Энергия источника тока при электролизе тратится, с одной стороны, на перемещение ионов в электролите, с другой—на разрядку ионов на электродах. Работа, затраченная на перемещение ионов—на преодоление вязкости растворителя,—превращается в тепло, а энергия, затраченная на разрядку ионов,—в химическую энергию полученных при электролизе продуктов. Соотношение этих двух затрат энергии зависит от величины тока, а следовательно, от приложенного напряжения.

Опыт показывает, что электролиз каждой соли начинается с определенного, характерного для нее напряжения (потенциал разложения); если напряжение будет ниже, постоянный ток вообще не будет проходить через раствор. Если напряжение только на бесконечно малую величину будет превышать потенциал разложения данной соли, то энергия тока будет использована с максимальным коэффициентом полезного действия, но электролиз затянется на бесконечно долгое время, так как скорость перемещения ионов к электродам будет бесконечно мала. Чтобы электролиз протекал достаточно быстро, напряжение тока должно значительно превышать потенциал разложения, но при этом избыточная часть электроэнергии будет обращена в тепло. Например, если производить электролиз при напряжении тока, вдвое превышающем потенциал разложения, то 50% энергии пойдет на химическую работу и 50% превратится в тепло.

Пользуясь тем, что каждый электролит имеет свой потенциал разложения, можно из смеси солей выделять в определенной последовательности один за другим содержащиеся в солях металлы, постепенно поднимая напряжение. На этом основан *электрохимический анализ*.

Ниже (в § 41) пояснены причины, обуславливающие существование потенциала разложения.

§ 38. Вторичные реакции на электродах. Применения электролиза

Для применений электролиза главное значение имеют явления, происходящие на поверхности электродов, где электронный поток в металлических частях цепи сменяется ионными потоками в электролите. Ионы не способны проникнуть в металл, как электроны не способны перейти в раствор. Движение тех и других останавливается на поверхности электрода, и здесь происходит их взаимная нейтрализация.

Первичные продукты электролиза чаще всего вступают в химическую реакцию с электролитом, и на электродах выделяются продукты вторичных, побочных реакций. В промышленных применениях электролиза электролит составляют так, чтобы дать вторичным химическим реакциям нужное направление.

Первичные продукты электролиза могут вступить также в химическое взаимодействие с материалом самих электродов. Обычно это представляется нежелательным. Тогда применяют электроды из химически инертных и нерастворимых материалов (платина, графит).

Побочные реакции могут заключаться также во взаимодействии катодных и анодных продуктов электролиза. Этого можно избежать, разделяя анодное и катодное пространства ванны пористой перегородкой, не задерживающей движения ионов, но препятствующей непосредственному смешению анодного и катодного растворов.

Вследствие вторичных реакций конечные продукты электролиза обычно отличаются от тех, которые возникают вначале. Рассмотрим наиболее важные для применений случаи электролиза, сопровождающегося побочными реакциями.

1. На катоде выделяется металл, разлагающий воду. Если подвергать электролизу водный раствор обыкновенной соли (NaCl), то выделяющийся на катоде натрий, очевидно, не сохранится в металлическом виде, а, действуя на воду, будет выделять из нее водород и образовывать едкий натр. Вместе с хлором, выделяющимся на аноде, мы имеем, следовательно, три продукта электролиза, из которых едкий натр представляет наибольшую промышленную ценность. Ради получения едкого натра и водорода *электролиз раствора поваренной соли* производят в крупном масштабе. Едкий натр и хлор служат основой для ряда химических производств, водород применяется для автогенной сварки, для синтеза аммиака и т. д.

2. На аноде разряжается остаток кислородной кислоты. При *электролизе раствора глауберовой соли* Na_2SO_4 ион SO_4^{2-} , разрядившись на аноде, превращается в молекулу SO_4 , в которой сера имеет валентность 8, тогда как максимальная ее валентность 6. Поэтому молекула SO_4 является неустойчивой и отщепляет лишний кислород, превращаясь в молекулу серного ангидрида SO_2 , которая в свою очередь соединяется с водой и образует серную кислоту H_2SO_4 . Имеем, следовательно, четыре продукта электролиза: H_2 и NaOH на катоде, O_2 и H_2SO_4 на аноде. Этот случай электролиза представляет для нас большой интерес в связи с наличием в Карабугазском заливе неисчерпаемых запасов глауберовой соли, которую можно таким путем превращать непосредственно в важнейшие химические продукты — в серную кислоту и едкий натр.

3. Выделяющийся на аноде кислород окисляет материал анода. Если какая-либо слабая кислородная кислота (например, хромовая) подвергается электролизу при алюминиевом аноде, то освобождающийся