

6

Electroliza

6.1. Electroliza – proces redox

Reacțiile redox își găsesc aplicații atât în cazul producerii curentului electric cu ajutorul pilelor electrice (galvanice), cât și pentru obținerea unor substanțe chimice cu ajutorul celulelor de electroliză.

Reacțiile redox din pilele electrice sunt reacții spontane, generatoare de curent electric, iar cele din celulele de electroliză se desfășoară sub acțiunea curentului electric, deci nu sunt reacții spontane.

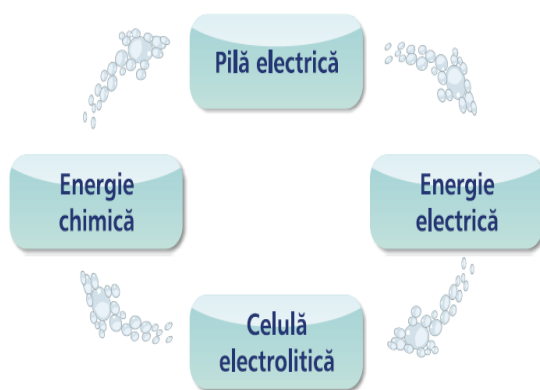


Figura 6.1. Conversia energiei chimice și electrice cu ajutorul sistemelor electrochimice

Reacțiile electrochimice sunt reacții de oxido-reducere, în care transferul de electroni se realizează unidirecțional, spre deosebire de reacțiile chimice de oxido-reducere în care transferul de electroni are loc haotic, în orice zonă a mediului de reacție și în toate direcțiile.

Transferul unidirecțional al electronilor se realizează prin introducerea în mediul de reacție a doi electrozi, uniți în exterior printr-un conductor metallic.

Reacțiile electrochimice se desfășoară exclusiv în **sistemele electrochimice**, alcătuite din *electrozi*, *electrolit* și *conductori metalici exteriori*.

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 fac legătura între cei doi electrozi și asigură circulația curentului între aceștia.



Reacțiile electrochimice 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.

Pentru ca fluxul de electroni să fie continuu trebuie ca mediul de reacție – **electrolitul** – să fie bun conducător de electricitate, fiind alcătuit chiar din particulele care participă la reacție.

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: $M | \text{electrolit}$.

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 electrodul 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 de 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 și bazele.

Pentru a transporta curentul electric, ionii trebuie să se poată mișca 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 (+), motiv pentru care se numesc anioni, iar ionii pozitivi migrează spre catod K (-), motiv pentru care se numesc cationi);
- 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 stabile.

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

Celula de electroliză conține minim doi electrozi conectați la o sursă de curent electric continuu:

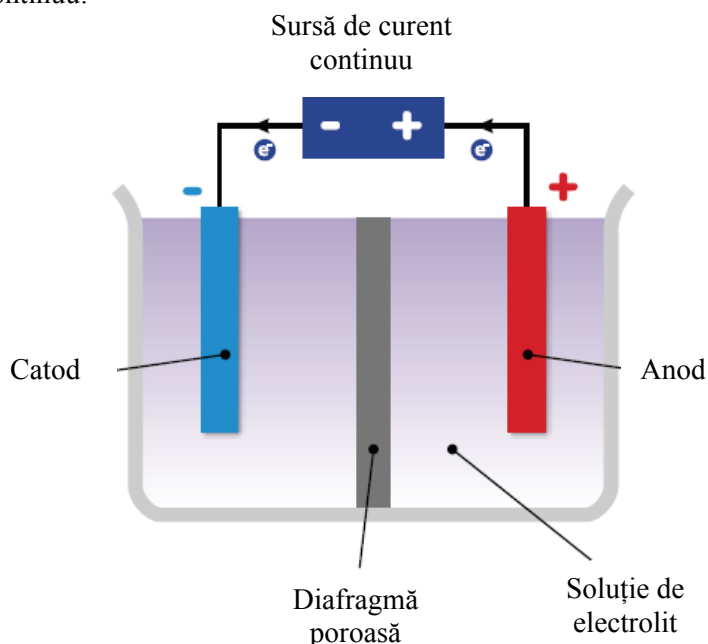


Figura 6.2. Schema celulei de electroliză

Electrodul conectat la borna pozitivă a sursei de curent se numește **anod** și se notează cu **A (+)**, iar electrodul conectat la borna negativă a sursei de curent se numește **catod** și se notează cu **K (-)**.



De reținut !

Electroliti sunt substanțe care conduc curentul electric prin soluție sau topitură prin intermediul ionilor.



De reținut !

Electrodul conectat la borna pozitivă a sursei de curent se numește anod și se notează cu A (+), iar electrodul conectat la borna negativă a sursei de curent se numește catod și se notează cu K (-).

Ionii se descarcă la electrozi într-o anumită ordine.

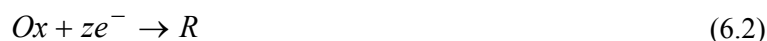
La anod, unde are loc oxidarea, anionii se descarcă în ordinea crescătoare a potențialului de reducere, adică se descarcă mai întâi anionii cu potențiale de reducere mai mici. La catod, unde are loc reducerea, cationii se descarcă în ordinea descrescătoare a potențialelor de reducere, adică se descarcă mai întâi cationii cu potențiale de reducere mai mari.

Valoarea potențialului de electrod depinde și de concentrația ionilor din soluție.

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 materialului din care este confecționat electrodul, 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.

Reacțiile de oxidare sunt procesele electrochimice de cedare de electroni, care se desfășoară întotdeauna la anod, iar **reacțiile de reducere** sunt procesele electrochimice de acceptare de electroni, care au loc la catod.



În funcție de sensul reacțiilor, sistemele electrochimice se pot clasifica în **sisteme conduse** și **sisteme autoconduse**.

Sistemele conduse sau **celulele de electroliză** sunt sisteme electrochimice în care, cu ajutorul energiei electrice debitată de o sursă exterioară de curent, se produc reacții electrochimice la electrozi. În urma reacțiilor de la electrozi rezultă diferiți produși de electroliză, de aceea aceste sisteme mai sunt cunoscute și sub denumirea de **sisteme producătoare de substanță**.

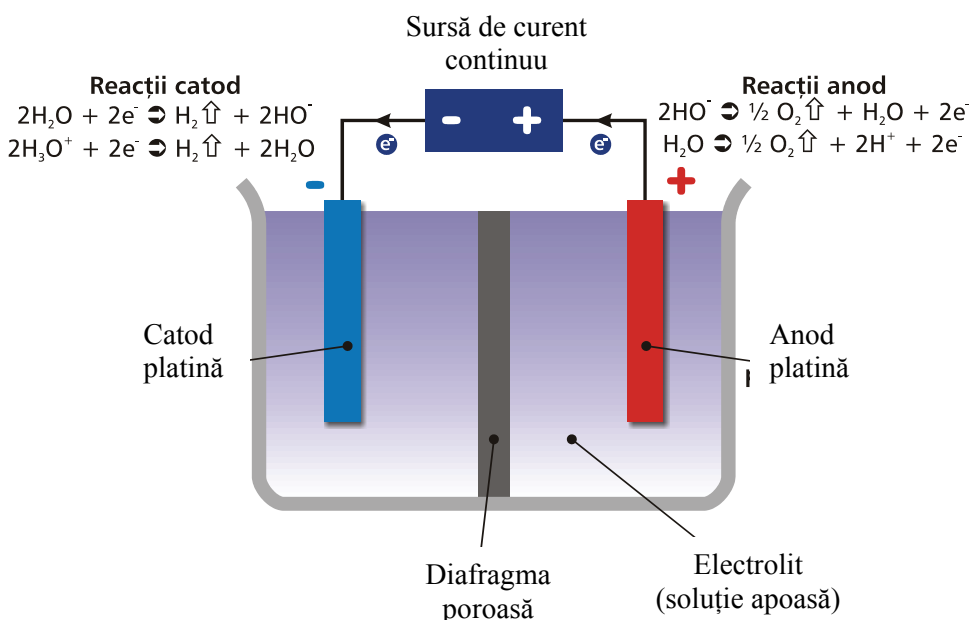


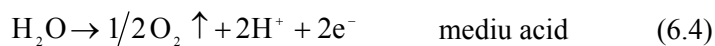
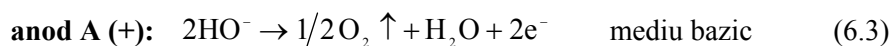
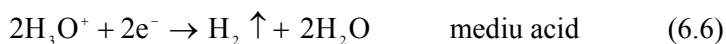
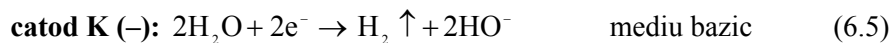
Figura 6.3. Sistem electrochimic condus (celulă de electroliză)

De exemplu, în procesul de electroliză a apei, descris în Figura 6.3, reacțiile electrochimice care se desfășoară la cei doi electrozi sunt următoarele:



De reținut !

Reacțiile de oxidare sunt procesele electrochimice de cedare de electroni, care se desfășoară întotdeauna la anod, iar **reacțiile de reducere** sunt procesele electrochimice de acceptare de electroni, care au loc la catod.

**De reținut !**

În cazul
electrolizei
soluției apoase de
iodură de potasiu,
în spațiul anodic
se formează iodul
 I_2 , iar în spațiul
catodic se
formează
hidrogenul H_2 .

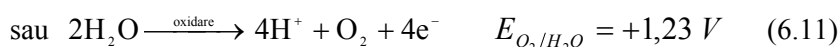
Ținând seama de toate aceste aspecte, se pot explica procesele care au loc la **electroliza soluției apoase de iodură de potasiu**.

În soluția apoasă de KI se găsesc ionii:



La anod A (+) migrează ionii Γ^- și HO^- :

Procesele de oxidare posibile sunt:

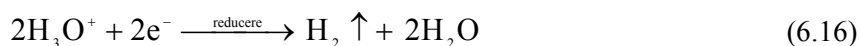


Se descarcă ionii Γ^- :



La catod, migrează ionii K^+ și H_3O^+ .

Procesele de reducere posibile sunt:

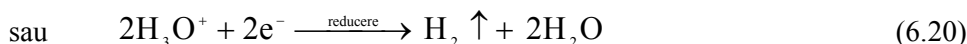


sau

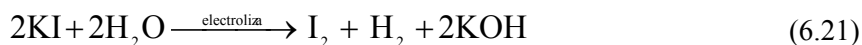


Se descarcă ionii H_3O^+ :





Ecuția reacției totale este:



6.2. Legile electrolizei

Intensitatea I și tensiunea V curentului 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 electrolizei.

Legea cantitativă a electrolizei exprimă corelația cantitativă dintre cantitatea de electricitate și cantitatea de substanță transformată, fiind valabilă pentru toate tipurile de sisteme electrochimice.

Imposibilitatea verificării ei experimentale, în majoritatea sistemelor electrochimice, se datorează, în primul rând, reacțiilor secundare ce însoțesc reacția principală de electrod, și uneori, unor pierderi inerente de produși.

În funcție de valoarea intensității curentului electric din sistemul electrochimic, se poate calcula masa de produs reacționat sau obținut cu ajutorul legii lui Faraday.

Creșterea sarcinii electrice transportate prin celula electrochimică determină creșterea numărului de atomi depuși la electrozi, adică determină creșterea masei de substanță depusă la electrozi.

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 direct proporțională cu cantitatea de electricitate care traversează sistemul electrochimic”*.

$$m = K_e \cdot Q \quad (6.22)$$

Explicitând cantitatea de electricitate, $Q = I \cdot t$ și echivalentul electrochimic

$K_e = \frac{M}{zF}$, prin substituție în relația (6.22), se obține:

$$m = K_e \cdot I \cdot t = \frac{M}{zF} \cdot I \cdot t \quad (6.23)$$

unde: m – cantitatea de substanță reacționată la electrozi, g (sau volum, cm^3);

Q – cantitatea de electricitate care traversează sistemul electrochimic, C;

K_e – echivalentul electrochimic al speciei electroactive, g/C, g/A·s, g/A·h;

I – intensitatea curentului electric, A;

t – timpul de desfășurare al reacției electrochimice, s sau h;

M – masa atomică (moleculară) a speciei electroactive considerate, g/mol;

z – numărul de electroni implicați în reacție;

F – constanta lui Faraday (96.500 C/echiv-gram).

Dacă se consideră că $Q = 1\text{C}$, rezultă $m = K_e$. **Echivalentul electrochimic K_e** reprezintă cantitatea de substanță transformată corespunzător unei cantități de electricitate egală cu unitatea (1 C, 1 A·h, 1 A·s).



Știați că...?

Legea lui Faraday este absolut valabilă pentru toate reacțiile electrochimice.

Michael Faraday (1791–1867),

membru al Societății Regale Britanice, a avut contribuții importante în electricitate (inducția electromagnetică), magnetism, optică (rotirea planului luminii polarizate de către un câmp magnetic) și chimie.

A introdus termenii de electrod, anod, catod, anion, cation, ion, ionizare și echivalent electrochimic.

Numele său a fost atribuit constantei F , care reprezintă cantitatea de electricitate necesară depunerii prin electroliză a unui echivalent gram dintr-un element.

Constanta lui Faraday F reprezintă cantitatea de electricitate corespunzătoare transformării unui echivalent gram de substanță.

Prin urmare, la electrozi se depun cantități mai mari de substanță dacă cresc intensitatea curentului electric și timpul de electroliză.

Relația (6.23) este cunoscută sub numele de **prima lege a lui Faraday**.

Cea de-a doua lege a lui Faraday se enunță astfel: *la trecerea unei cantități identice de electricitate, masele de substanță care se formează sau se transformă la electrozi sunt proporționale cu echivalenții lor chimici.*

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

Cantitatea dintr-un element, exprimată în grame, care cedează, acceptă sau pune în comun numărul lui Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) de electroni reprezintă echivalentul gram al unui element.

Prin electroliză, un echivalent gram dintr-un element este depus la electrozi prin cedarea la anod sau prin acceptarea la catod a numărului lui Avogadro electroni.

Echivalentul gram al unui element se calculează după relația:

$$E_g = \frac{M}{n} \quad (6.24)$$

unde M este masa molară, numeric egală cu masa atomică relativă; n este valența elementului.

Așadar, pentru a obține la electrod un echivalent gram dintr-un element trebuie să se cedeze la anod sau să se accepte la catod $6,022 \cdot 10^{23}$ electroni, adică un mol de electroni.

Sarcina electrică a unui mol de electroni se poate calcula astfel:

$$Q = N_A \cdot q_0 = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96.352 \text{ C} \cong 96.500 \text{ C} \quad (6.25)$$

și a fost denumită Faraday, notată cu F ($1F = 96.500 \text{ C}$).

Folosind ca unitate de măsură pentru sarcina electrică amper-oră ($1A \cdot h = 1A \cdot 3600s = 3600A \cdot s = 3600C$), sarcina electrică a unui mol de electroni este:

$$1F = 96500 \text{ C} / \text{echivalent} = 96500 / 3600 = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h} / \text{echivalent} \quad (6.26)$$

Când se transportă prin celula electrochimică o sarcină electrică de $1F$, se obține la electrozi un echivalent gram E_g de substanță elementară. Dacă sarcina electrică transportată este un multiplu c al lui F , se obțin la electrozi de c ori mai mulți echivalenți gram, adică o cantitate de substanță elementară de c ori mai mare.

Sarcina electrică de $1F$ ($96.500C$) determină obținerea unui echivalent gram E_g de substanță elementară, iar sarcina electrică de $1C$ determină obținerea unui echivalent electrochimic K de substanță elementară. Pornind de la aceste considerente, se obține relația:

$$K = \frac{E_g}{F} = \frac{E_g}{96500} \quad (6.27)$$

Din $m = K \cdot Q$, înlocuind în relația (6.27), rezultă:

$$m = \frac{E_g}{F} \cdot Q \quad (6.28)$$

Ținând seama că $1F = 96.500C$, $E_g = M/n$, $Q = I \cdot t$, rezultă:



De reținut !

Pentru verificarea experimentală a legii lui Faraday se folosesc celule de electroliză în care nu au loc reacții secundare, numite **coulombmetre (voltmetre)**. Există trei tipuri principale de coulombmetre: gravimetrice, volumetrice (cu gaz) și de titrare.

$$m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (6.29)$$

Cu această relație se poate calcula masa unei substanțe elementare, cu masă molară M , numeric egală cu masa atomică A și valență n , obținută la un electrod, în funcție de intensitatea curentului electric I și de timpul de electroliză t .



Problemă rezolvată:

La depunerea catodică a cuprului dintr-o soluție de CuSO_4 , timp de 10 minute, variația masei catodului este 0,0489 g. Ce valoare are intensitatea curentului? Se dă $M_{\text{Cu}} = 64 \text{ g/mol}$.

Rezolvare:

$$m = K_e \cdot I \cdot t$$

$$K_e = \frac{M_{\text{Cu}}}{z \cdot F} = \frac{64 \text{ g/mol}}{2 \cdot 26,8 \text{ Ah/mol}} = 1,21 \text{ g/Ah}$$

$$I = \frac{m}{K_e \cdot t} = \frac{0,0489 \text{ g} \cdot 60 \text{ min/h}}{1,21 \text{ g/Ah} \cdot 10 \text{ min}} = 0,24 \text{ A}$$

6.3. Randamente electrochimice

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 obținut teoretic), din punct de vedere electrochimic, pentru un proces dat se pot defini randamentele de tensiune, η_U , de curent, η_c și de energie, η_W (acesta din urmă fiind o mărime ce caracterizează global procesul prezentat) cât și consumurile specifice de energie masic, CSE_{masic} , respectiv volumic, CSE_{volumic} .

1. Randamentul de curent η_c

În majoritatea reacțiilor electrochimice, cantitatea de electricitate consumată în electroliză este mai mare decât cea teoretică (corespunzătoare legii lui Faraday). Pentru a putea aprecia gradul de neconcordanță dintre aceste valori, s-a introdus noțiunea de randament de curent, η_c , care se calculează cu relația:

$$\eta_c = \frac{Q_t}{Q_p} \cdot 100, \% \quad (6.30)$$

în care: Q_t – cantitatea teoretică de electricitate (se calculează cu legea lui Faraday: $Q_t = \frac{m_p}{K_e}$, unde m_p este cantitatea de produs obținut practic);

Q_p – cantitatea de electricitate practic consumată.



De reținut !

Gradul de transformare al unui reactant în produsul dorit în cursul unui proces electrochimic și cantitatea de energie folosită la această transformare au o pondere însemnată în determinarea eficienței unui proces electrochimic și în prețul final al produselor obținute.

Randamentul de curent se poate calcula și în funcție de cantitatea de substanță transformată:

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100, \% \quad (6.31)$$

unde: m_p – cantitatea de produs obținut practic;

m_t – cantitatea teoretică de produs (se calculează cu legea lui Faraday:

$$m_t = K_e \cdot Q_p).$$

2. Randamentul de energie η_w

Randamentul de energie, notat cu η_w , exprimă raportul între cantitatea de energie electrică teoretic necesară, W_t , și cantitatea de energie electrică consumată practic, W_p , într-o reacție electrochimică:

$$\eta_w = \frac{W_t}{W_p} \cdot 100, \% \quad (6.32)$$

Înlocuind $W = V \cdot I \cdot t = W \cdot Q$, rezultă:

$$\eta_w = \frac{V_t \cdot Q_t}{V_p \cdot Q_p} \cdot 100 = \frac{V_t}{V_p} \cdot \eta_c \quad (6.33)$$

în care: V_t – tensiunea teoretică de electroliză (tensiunea de descompunere);

V_p – tensiunea de lucru (tensiunea la borne).

Deoarece $V_p > V_t$, randamentul de energie este întotdeauna mai mic decât randamentul de curent.

3. Randamentul de tensiune η_U

Randamentul de tensiune este dat de relația:

$$\eta_U = \frac{U_{\min}}{U_{pr}} \cdot 100 = \frac{E}{U_{pr}} \cdot 100, \% \quad (6.34)$$

unde: U_{\min} – tensiunea minimă de electroliză;

U_{pr} – tensiunea practică de lucru;

E – tensiunea electromotoare a sistemului considerat.

4. Consumurile specifice de energie CSE

Consumurile specifice de energie se obțin raportând cantitatea de energie folosită în mod real la masa, respectiv volumul de produs obținute în electroliză:

$$CSE_{\text{masic}} = \frac{U_{pr} \cdot I \cdot t}{m}, \text{ kWh/kg} \quad (6.35)$$



De reținut !

Relațiile descrise pentru randamentele de curent și de energie sunt valabile pentru celulele de electroliză. Pentru sistemele electrochimice autoconduse (pile electrochimice), rapoartele se scriu invers.

$$\text{CSE}_{\text{volumic}} = \frac{U_{\text{pr}} \cdot I \cdot t}{V}, \text{ kWh/m}^3 \quad (6.36)$$

unde: m – masa practică de produs obținut;

V – volumul produsului gazos.

6.4. Electroliza – metodă de obținere a metalelor, nemetalelor și a substanțelor compuse

Electroliza este un proces important 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).

În anul 1806, chimistul englez Humphry Davy (1778–1829) construiește o pilă electrică de proporții deosebite (250 plăci din cupru și zinc) cu ajutorul căreia supune electrolizei diferite substanțe. Prin electroliza hidroxidului de potasiu obține un nou element, potasiul metalic, iar din soda caustică obține sodiul metalic.

În anul 1886, chimistul american Charles Martin Hall și în paralel chimistul francez P.L.T. Héroult descoperă procedeul electrochimic de fabricare industrială a aluminiului prin electroliza aluminei topite cu criolit.



În anul 1806, **Sir Humphry Davy (1778 – 1829)** obține pe cale electrochimică Na, K, Al și numește noul domeniu de cercetare „electrochimie“.

6.4.1. Electroliza apei

În apa pură există molecule de apă H_2O , ionii hidroniu H_3O^+ și ionii hidroxid HO^- , proveniți din ionizarea (disocierea) apei:



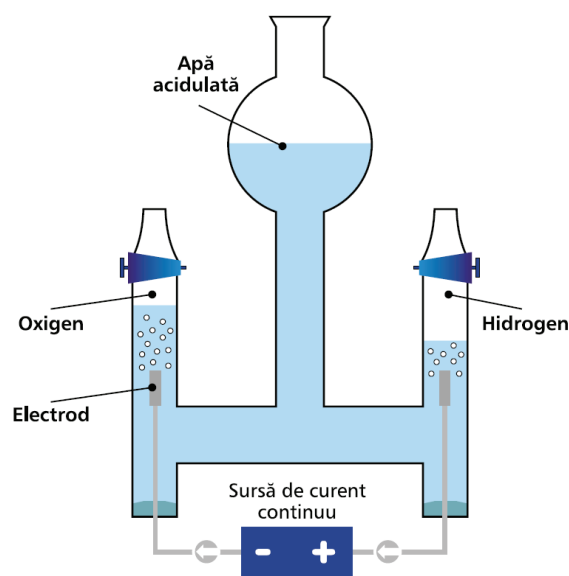
Deoarece concentrația acestor ioni în apa pură este mică (10^{-7} mol/L), aceasta conduce slab curentul electric și electroliza se desfășoară cu viteză foarte mică, practic procesul neputând fi observat.

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

Dispozitivul în care se realizează în laborator electroliza apei se numește **electrolizor 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 hidroxid HO^- , sulfat acid HSO_4^- și sulfat neutru SO_4^{2-} .



**De reținut !**

La catod se formează ionii HO_2^- iar la anod H_3O^+ . În soluția apoasă, acidulată sau alcalinizată, există următoarele specii chimice: Na^+ , SO_4^{2-} și H_2O .

Ionii Na^+ și SO_4^{2-} nu participă la procesele redox, deoarece au potențialele de reducere mai scăzute.

Figura 6.4. Schema electrolizei apei acidulate cu ajutorul electrolizorului Hoffman

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 hidroniu H_3O^+ și sodiu Na^+ .



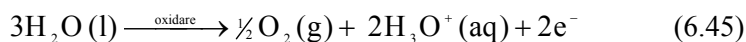
Mecanismul electrolizei apei acidulate și alcalinizate este prezentat în schema următoare:

La anod A (+) migrează ionii HO^- , HSO_4^- și SO_4^{2-} în cazul apei acidulate sau doar ionii HO^- în cazul apei alcalinizate.

Se descarcă ionii HO^- :



Acest proces de oxidare poate fi redat și sub forma:



Această ecuație se obține însumând toate procesele care au loc la anod:



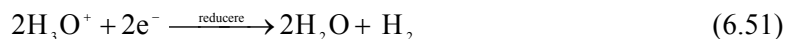
sau



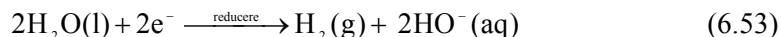
La anod se degajă O_2 . În spațiul anodic electrolitul devine acid.

La catod $K (-)$ migrează ionii H_3O^+ în cazul apei acidulate sau ionii H_3O^+ și Na^+ în cazul apei alcalinizate.

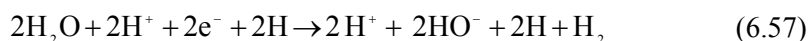
Se descarcă ionii H_3O^+ :



Acest proces de reducere poate fi redat sub forma:



Această ecuație se obține însumând toate procesele care au loc la catod:

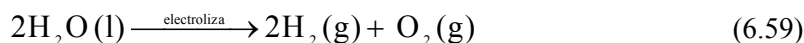


sau



La catod se degajă H_2 . În spațiul catodic electrolitul devine alcalin.

Ecuația reacției totale este:



Volumul de H_2 degajat la catod este de două ori mai mare decât volumul de O_2 degajat la anod.

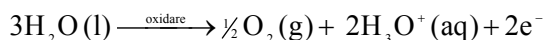
Ionii Na^+ și SO_4^{2-} nu participă la procesele redox deoarece valorile potențialelor de reducere sunt mai scăzute.

Prin electroliza apei, se pot obține hidrogen și oxigen de înaltă puritate, utilizați în diferite domenii industriale. După același mecanism se desfășoară și electroliza soluțiilor apoase ale altor oxiacizi (HNO_3 , $HClO_4$) sau baze (KOH).

Problemă rezolvată:

O soluție de H_2SO_4 este supusă electrolizei timp de 5 minute, sub un curent de intensitate 10 A. Ce volum de O_2 , respectiv de H_2 , se obțin în condiții normale ?

Rezolvare:



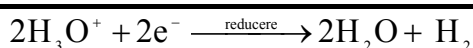
Deoarece pentru obținerea a $\frac{1}{2}$ moli O_2 sunt implicați $2e^-$, pentru 1 mol O_2 vor fi implicați $4e^-$, deci $z = 4$.

$$n_{O_2} = \frac{10 \text{ A} \cdot 5 \cdot 60 \text{ s}}{4 \cdot 96500 \text{ C}} = 0,0077 \text{ moli } O_2$$

$$V_{O_2} = 0,0077 \cdot 22,4 = 0,174 \text{ L}$$

Deoarece este o electroliză în mediu acid, H_2 se obține la catod prin reducerea ionilor H_3O^+ :





$$n_{\text{H}_2} = \frac{10 \text{ A} \cdot 5 \cdot 60 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} = 0,0155 \text{ moli H}_2$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,0155 \cdot 22,4 = 0,348 \text{ L}$$

6.4.2. Electroliza soluției de clorură de sodiu NaCl

În industria clorosodică, procesul de bază este electroliza soluției de clorură de sodiu NaCl, din care se obțin clor Cl₂, hidrogen H₂ și hidroxid de sodiu NaOH.

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

Clorul Cl₂

- 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 H₂

- reactiv de hidrogenare
- combustibil pentru pilele de combustie
- obținerea amoniacului NH₃
- obținerea fibrelor poliamidice
- obținerea margarinei

Hidroxidul de sodiu NaOH

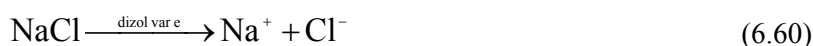
- reactiv de neutralizare
- obținerea carbonatului de sodiu Na₂CO₃
- obținerea mătăsii artificiale
- fabricarea săpunului
- rafinarea uleiurilor vegetale comestibile



Figura 6.5. Utilizările clorului Cl₂, hidrogenului H₂ și hidroxidului de sodiu NaOH

În soluția apoasă concentrată de clorură de sodiu se găsesc ionii Na⁺ și Cl⁻, rezultați prin dizolvarea NaCl, și, de asemenea, ionii rezultați prin disocierea

electrolitică a apei:



Mecanismul acestei electrolize este prezentat în următoarea schemă:

La anod A (+) migrează ionii Cl^- și HO^- .

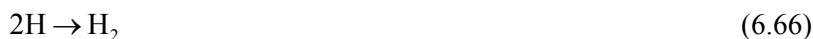
Se descarcă ionii Cl^- :



La anod se degajă Cl_2 .

La catod K (-) migrează ionii H_3O^+ și Na^+ .

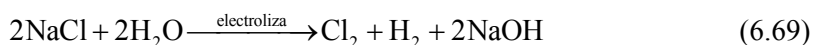
Se descarcă ionii H_3O^+ :



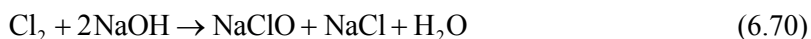
La catod se degajă H_2 și se formează NaOH :



Ecuatia reacției totale este:



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.

Procedeul cu diafragmă (figura 6.6) folosește pentru separarea spațiului anodic de cel catodic un perete poros numit diafragmă, care împiedică difuzarea gazelor și amestecarea soluțiilor din cele două compartimente, dar permite trecerea ionilor care asigură trecerea curentului electric.

Prin electroliza soluției de clorură de sodiu cu procedeul cu diafragmă, se obțin hidrogen, clor și leșie, o soluție apoasă de NaOH și NaCl , care conține 16% NaOH .

Știați că...?

Obținerea hidroxidului de sodiu pe cale electrolitică a început la sfârșitul secolului al XIX-lea. Procedeul cu diafragmă a fost introdus în anul 1890 de către Griesheim, iar procedeul cu catod din mercur de către H.J. Castner și C. Kellner în anul 1892.

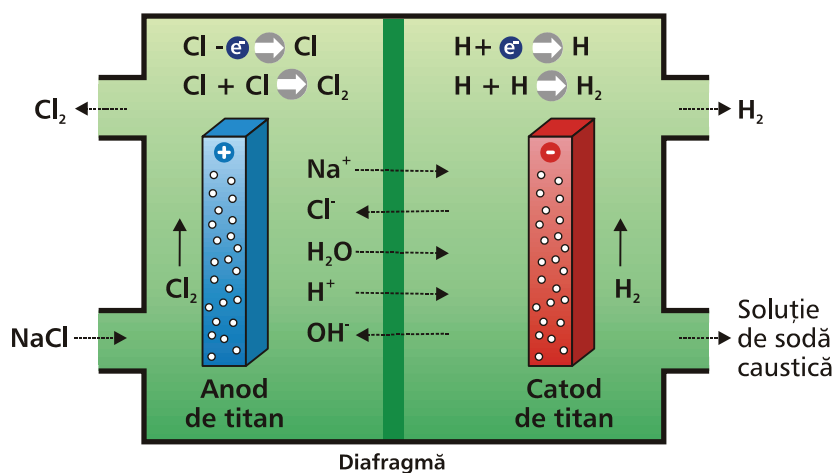


Figura 6.6. Schema celulei electrochimice cu diafragmă pentru electroliza NaCl

Procedeu cu catod din mercur (figura 6.7) se bazează pe proprietatea sodiului de a forma cu mercurul un aliaj (amalgam), solubil în exces de mercur. În acest procedeu se folosesc cuve din beton acoperite care conțin în partea inferioară un strat de mercur, care constituie catodul. Anozii din titan sunt legați de capac, la câțiva centimetri de catod.

În acest procedeu, reacțiile care au loc la cei doi electrozi sunt următoarele:

La anod A (+) migrează ionii HO^- și Cl^- .

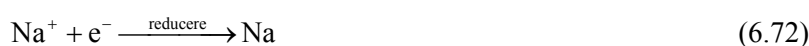
Se descarcă ionii Cl^- :



În spațiul anodic se degajă Cl_2 .

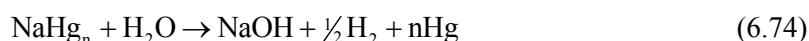
La catod K (-) migrează ionii H_3O^+ și Na^+ .

Se descarcă ionii Na^+ , deoarece față de electrodul de mercur potențialul de descărcare al ionilor de sodiu este mai mare decât cel al ionilor H_3O^+ .

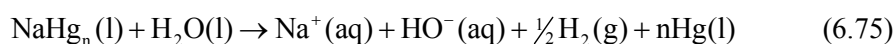


La catod se formează sodiu metalic, care se dizolvă în mercur, formând amalgamul de sodiu NaHg_n .

Amalgamul de sodiu, conținând 1,5% Na, curge într-o altă cuvă numită dezamalgator, unde sodiul din amalgam reacționează cu apa:



sau



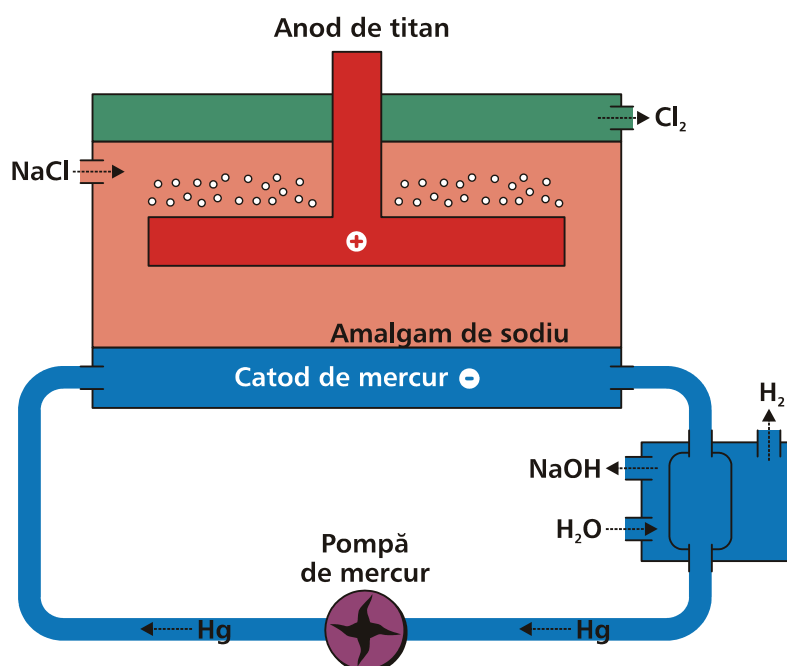


Figura 6.7. Schema celulei electrochimice cu catod de mercur pentru electroliza NaCl

Prin procedeul cu catod de mercur, se obține o soluție de NaOH de concentrație 70%, de puritate înaltă. Însă acest procedeu ridică probleme legate de poluarea cu mercur. Hidrogenul rezultat este impurificat cu vapori de mercur și nu poate fi folosit la obținerea acidului clorhidric HCl.

6.4.3. Electroliza topiturii de clorură de sodiu NaCl

Clorura de sodiu NaCl se topește la temperatura de 802°C. În topitura obținută, ionii de Na⁺ și Cl⁻ se deplasează liber:



La închiderea circuitului exterior, cei doi electrozi creează în jurul lor câmpuri electrice. Sub acțiunea acestor câmpuri electrice, ionii Cl⁻ se vor deplasa spre anod A (+), iar ionii Na⁺ spre catod K (-).

La anodul A (+) constituit din grafit, fiecare ion Cl⁻ cedează un electron anodului, se oxidează și trece sub forma atomului liber de clor. Atomii de clor se vor uni câte doi prin legătură covalentă nepolară în molecule de clor. Prin urmare, în spațiul anodic se degajă clor gazos.

Procesele redox de la anod pot fi reprezentate astfel:



sau



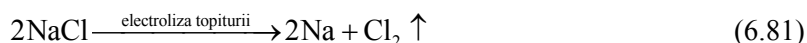
La catodul K (-) constituit din oțel, fiecare ion Na⁺ acceptă un electron de la catod, se reduce și trece sub forma atomului liber de sodiu, care se depune pe catod.



Procesul redox de la catod este:



Ecuatia reacției totale este:



Se observă că, în mod continuu, pleacă electroni de pe catod, preluați în procesul de reducere a ionilor de Na^+ , și ajung electroni pe anod, cedați în procesul de oxidare a ionilor de Cl^- . În acest mod, se închide circuitul electric prin topitura de NaCl.

Schema instalației industriale de obținere a sodiului metallic prin electroliza topituri de NaCl este prezentată în figura 6.8.

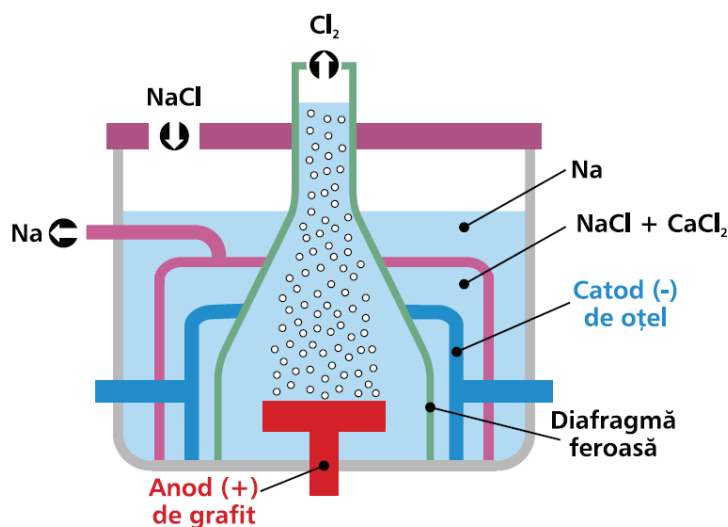


Figura 6.8. Schema instalației industriale de obținere a sodiului metallic prin electroliza topituri de NaCl



De reținut !

Metalele care au potențiale standard de reducere ε_0 mai mici de $-0,83$ V nu se pot obține din soluția sărurilor prin electroliză, ci doar din topituri.

6.4.4. Electroliza – metodă de obținere și purificare a metalelor (Na, Al, Cu)

Electroliza este o metodă importantă de obținere și purificare a unor metale.

Metalele alcaline au potențialele de reducere foarte mici, deci ionii acestor metale au tendință scăzută de reducere; de aceea, metalele alcaline se obțin, în special, pe cale electrolitică.

Se supun electrolizei, în stare topită, hidroxizii sau clorurile acestor metale și chiar unele amestecuri de halogenuri care se topesc la temperaturi mai coborâte.

În mod similar se obțin și unele metale din grupa a II-a și aluminiul. Potasiul K se obține similar sodiului Na, prin electroliza hidroxidului de potasiu KOH topit sau a unui amestec de KCl și KF în stare topită.

În Tabelul 1 sunt prezentate condițiile de lucru necesare și parametrii de operare referitori la obținerea pe cale electrolitică a sodiului Na și aluminiului Al:

Obținerea electrochimică a aluminiului se realizează industrial prin electroliza oxidului de aluminiu Al_2O_3 , care la rândul lui se extrage din bauxită.

Procedeele obținerii aluminiului prin electroliză în două etape a fost realizat de către Charles Martin Hall și Paul Héroult.

**Tabelul 1.** Condițiile de lucru și parametrii de operare pentru obținerea pe cale electrolitică a sodiului Na și aluminiului Al

<i>Metalul obținut</i>	<i>Electrolitul supus electrolizei în stare topită</i>	<i>Condiții de lucru</i>	<i>Procese redox la electrozi</i>	<i>Observații</i>
<i>Na</i>	NaOH	A (+): Ni K (-): Fe NaOH uscat t = 310–330°C	A (+): $2\text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ K (-): $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}$	Prođuși La anod: O ₂ La catod: Na Apa se evaporă Randament scăzut 50 %
	NaCl 41–42% + CaCl ₂ 58–59%	A (+): grafit K (-): oțel NaCl uscat t = 600°C	A (+): $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ K (-): $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}$	Prođuși La anod: Cl ₂ La catod: Na de puritate 99,95 %
<i>Al</i>	Al ₂ O ₃ alumina + Na ₃ (AlF ₆) criolit	A (+): cărbune K (-): cărbune grafitizat t = 960–970°C	În topitură sunt prezenți ionii Al ³⁺ , Na ⁺ , AlF ₆ ³⁻ , F ⁻ , O ²⁻ A (+): $2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2\text{e}^-$ $3\text{F}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{AlF}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2$ Anodul de cărbune se consumă în prezența O ₂ . $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ K (-): $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	Prođuși La anod: O ₂ , CO ₂ , CO La catod: Al de puritate 99,7 – 99,8 %

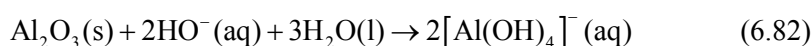
Știați că ...?

...pentru producerea unei tone de aluminiu se consumă 15.000 kWh ?

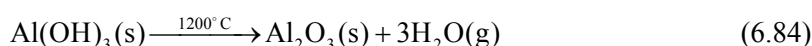
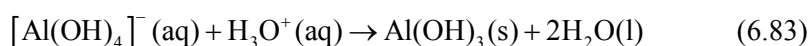
**Știați că ...?**

Producerea pe cale electrochimică a aluminiului reprezintă un proces energofag, care necesită cantități foarte mari de energie electrică, în special la încălzirea topiturii din electrolizoare la 940 – 980°C. De aceea, aluminiul este un metal care trebuie recuperat și reciclat.

Etapa I: Obținerea oxidului de aluminiu din bauxită prin tratarea cu soluție concentrată de NaOH 40%, la cald (150°C), constă în separarea acestuia de oxidul de fier (III), conținut ca impuritate în bauxită, care nu reacționează:



Principiul acestei separări constă în faptul că Al₂O₃ are caracter amfoter și se dizolvă în baze alcaline. Soluția este separată de reziduu solid, apoi se acidulează până la precipitarea hidroxidului de aluminiu, care, încălzit la 1200°C, se calcinează și rezultă Al₂O₃:



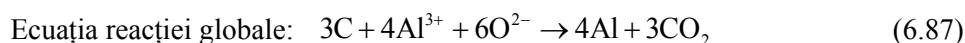
Etapa II: Se obține aluminiul prin electroliza oxidului de aluminiu topit.

Punctul de topire al oxidului de aluminiu este 2045°C, o temperatură extrem de ridicată pentru instalațiile de electroliză. Pe de altă parte, topitura de oxid de aluminiu nu prezintă conductibilitate electrică ridicată; de aceea, se utilizează ca electrolit topitură de criolit Na₃(AlF₆) în amestec cu Al₂O₃. Acest amestec de

criolit și oxid de aluminiu formează un eutectic care prezintă conductibilitate electrică mare și se menține în stare topită la o temperatură mai joasă, de aproximativ 960°C.

În celula de electroliză se utilizează drept catod oțel carbon laminat, iar drept anod solubil, care se consumă în timpul procesului datorită participării la reacții, grafitul pastă sau calcinat. Oxidul de aluminiu se introduce continuu în electrolizor, iar aluminiul lichid se depune la partea inferioară.

Ecuatiile proceselor electrochimice care se desfășoară la electrozi sunt complexe, dar se pot schematiza astfel:



6.4.5. Electroliza soluției de sulfat de cupru CuSO₄

Metalele cu potențiale de reducere mari se pot obține prin reducerea la catod a ionilor lor din soluția apoasă a sărurilor oxiacizilor (sulfați, azotați etc.). Astfel de electrolize sunt utilizate în industrie pentru obținerea unor metale.

De exemplu, cuprul Cu se poate obține prin electroliza soluției de sulfat de cupru CuSO₄ cu electrozi inerti.

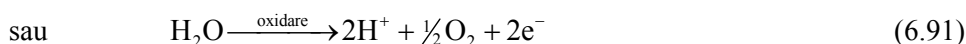
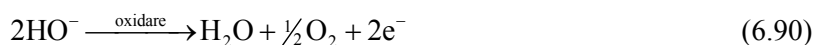
Mecanismul acestei electrolize este prezentat în următoarea schemă:

În soluția apoasă de sulfat de cupru CuSO₄ se află ionii:



La anod A (+) migrează ionii HO⁻ și SO₄²⁻.

Se descarcă ionii HO⁻:

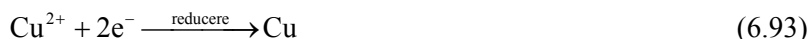


În spațiul anodic, se degajă oxigen și apare un mediu acid:



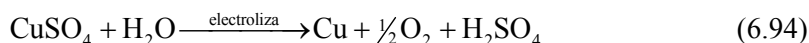
La catod K (-) migrează ionii Cu²⁺ și H₃O⁺.

Se descarcă ionii Cu²⁺:



Pe catod se depune cupru metalic.

Ecuatia reacției totale este:



6.4.6. Rafinarea cuprului – electroliza soluției de sulfat de cupru cu anodi solubili

Electroliza este utilizată în industrie și ca metodă de purificare a metalelor. Acest tip de electroliză se folosește în metalurgie la obținerea unor metale, dar și pentru acoperiri galvanice (zincare, nichelare, argintare etc.), la lustruirea metalelor, la electrocoroziunea pieselor și la multe alte operații.

În electronică și electrotehnică, se folosește cupru de înaltă puritate, care se obține din cupru brut prin electroliza soluției de sulfat de cupru CuSO_4 cu anod solubil din cupru.

Anodul este format din plăci groase de cupru brut, impurificat cu alte metale (zinc, fier, argint, aur, platină etc.). Catodul este format din plăci subțiri de cupru pur, intercalate printre plăcile anodice. În baia de electroliză se află soluție de sulfat de cupru CuSO_4 acidulată cu acid sulfuric H_2SO_4 .

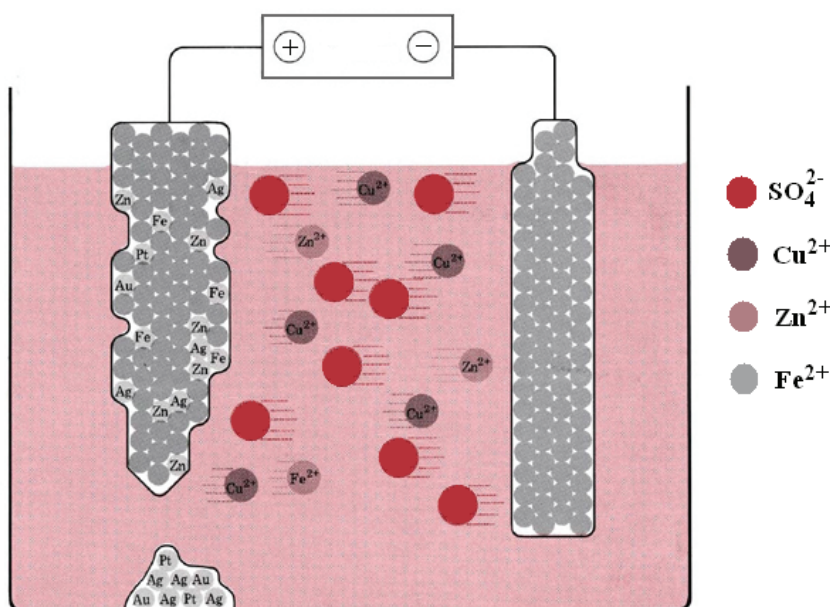


Figura 6.9. Rafinarea cuprului din soluție apoasă, cu anod de cupru și catod de grafit

Mecanismul acestei electrolize este prezentat în următoarea schemă:

În soluția acidă de sulfat de cupru CuSO_4 se află ionii:



La anodul A (+) confecționat din cupru brut migrează ionii HO^- și SO_4^{2-} . Teoretic, la anod, ar putea avea loc oxidarea ionilor HO^- , SO_4^{2-} și a atomilor de cupru; deoarece anodul este din cupru, are loc oxidarea atomilor de cupru din anod.



Anodul se dizolvă.

La catod K (-) migrează ionii Cu^{2+} și H_3O^+ .

Se descarcă ionii Cu^{2+} :



Pe catod se depune cupru metalic.

Ecuția reacției totale arată că de pe anod cuprul metalic pur trece pe catod.

Electroliza se efectuează la tensiune joasă de 0,4V. În aceste condiții, din plăcile anodice, trec în soluție ionii de cupru și ionii impurităților metalice (Fe, Zn, Ni, Co), ai căror atomi au tendința mai accentuată de a se oxida decât a atomilor de cupru. La catod se descarcă însă numai ionii de cupru. Având tendința mai scăzută de a se reduce decât a ionilor de cupru, ionii celorlalte metale rămân în soluție.

Alte metale (Ag, Au, Pt, Se, Sb, Bi) aflate ca impurități în plăcile anodice de cupru brut și care nu pot trece în ioni, se depun la partea inferioară a băii de electroliză, formând așa numitul „nămol anodic”. Nămolul anodic reprezintă o sursă valoroasă pentru obținerea acestor metale la puritate ridicată.

Cuprul rafinat electrolitic conține peste 99,9% cupru. Rafinarea electrolitică este utilizată și pentru purificarea altor metale (Au, Ag, Pb, Al).

6.4.7. Aplicații ale electrolizei – depuneri metalice prin galvanoplastie, galvanostegie

1. Galvanostegia

În scopul protejării împotriva coroziunii, pentru decorare cu straturi metalice subțiri cu aspect estetic (crom, nichel etc.), dar și pentru a obține acoperiri cu metale nobile (aur, argint, platină etc.) se pot realiza depuneri metalice pe diferite obiecte printr-un proces tehnologic electrochimic denumit *galvanostegie*. Conform legii lui Faraday și ținând cont de randamentul de curent al procesului, grosimea stratului metalic depus variază direct proporțional cu durata electrolizei.

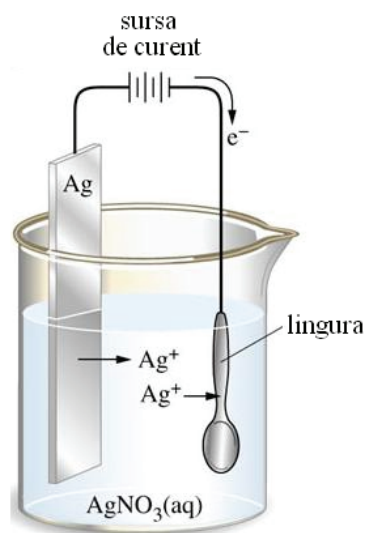


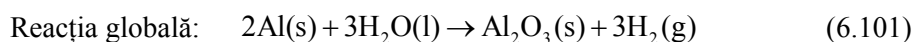
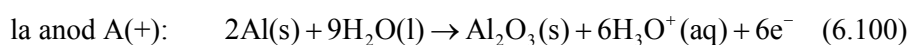
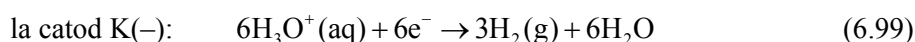
Figura 6.10. Depunerea electrochimică a argintului pe obiectele de uz casnic în scop decorativ-protector

Obiectul pe care se realizează depunerea metalică se așează la polul negativ (catodul) celulei de electroliză, deoarece aici se desfășoară reacția electrochimică de reducere a ionilor metalici din soluția de electrolit, cu obținerea metalului pur.

O variantă de protejare și decorare a obiectelor din aluminiu este depunerea electrolitică, pe suprafața acestora, a unui strat subțire de oxid de aluminiu, procedeu numit *eloxare*.

Astfel, obiectul din aluminiu se așează la polul pozitiv (anodul) al celulei de electroliză, care conține ca electrolit o soluție diluată de H_2SO_4 , și în care se adaugă diverși coloranți. Pe întreaga suprafață a obiectului are loc depunerea unui strat de Al_2O_3 colorat.

Procese care se desfășoară la electrozi sunt:



Procedeele eloxării aluminiului este aplicat pentru obținerea profilelor metalice cu nuanțe de bronz sau alte culori, utilizate în construcția clădirilor.

2. Galvanoplastia

Se pot obține unele obiecte prin confecționarea unui mulaj care se așează la catodul celulei de electroliză. Pe mulajul respectiv se depune metal, apoi se scoate mulajul, iar forma metalică se va utiliza ca matriță pentru obținerea altor obiecte (CD-uri, DVD-uri, medalii, monede etc.).

Acest proces tehnologic electrochimic este denumit *galvanoplastie*.



Figura 6.11. Galvanoplastia – metodă electrochimică de obținere a matrițelor DVD-urilor

Test de autoevaluare nr. 2

1. Echivalentul electrochimic reprezintă:

- a) cantitatea de substanță transformată corespunzător unei cantități de electricitate egală cu unitatea
- b) masa de substanță corespunzătoare unei cantități de electricitate egală cu echivalentul gram
- c) masa de substanță raportată la cantitatea de electricitate
- d) relația între cantitatea de electricitate și cantitatea de substanță transformată



Folosiți spațiul liber pentru a rezolva testul de autoevaluare.

2. Soluțiile de electroliți aparțin categoriei:

- a) conductorilor metalici
- b) conductorilor neionici
- c) conductorilor electrici
- d) conductorilor ionici

3. La anodul celulei în care se desfășoară electroliza soluției de CuSO_4 cu anod solubil, are loc procesul:

- a) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- b) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- c) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- d) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

4. Dintre următoarele afirmații referitoare la electroliza apei acidulate cu H_2SO_4 , marcați-le pe cele corecte:

- a) la anod se degajă H_2
- b) se degajă volume egale de H_2 și O_2
- c) la catod se degajă O_2
- d) volumul de H_2 degajat este de două ori mai mare decât cel de O_2

5. Dintre următoarele afirmații referitoare la electroliza unei soluții de KI, marcați-le pe cele corecte:

- a) la anod are loc oxidarea ionilor I^- , cu formarea iodului elementar I_2
- b) după electroliză, soluția are caracter bazic datorită formării KOH
- c) la catod are loc reducerea ionilor K^+ , cu formarea potasiului metalic
- d) după electroliză, soluția are caracter acid datorită formării HI

6. Se conectează în serie o celulă de electroliză ce conține AgNO_3 , cu o a doua celulă ce conține CuSO_4 . Pe catodul primei celule se depun 5,4 g Ag (masa atomică a argintului este 108 g/mol, masa atomică a cuprului este 63,55 g/mol).

- a) calculați echivalentul electrochimic al argintului
- b) calculați sarcina electrică care traversează cele două celule înseriate
- c) calculați masa de cupru depusă pe catodul celei de-a doua celule