

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

Ηλεκτρόλυση

- Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί και μονωτές
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων
- Η αγωγιμότητα των ιοντικών ενώσεων
- Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων
- Τι ονομάζουμε ηλεκτρόλυση
- Τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης
- Παραδείγματα αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης
- Ηλεκτρόλυση και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί
- Σημασία και εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης
- Ερωτήσεις – ασκήσεις
- Προβλήματα
- Ανακεφαλαίωση



Ο Michael Faraday στο εργαστήριό του

3.1 Ηλεκτρικοί αγωγοί και μονωτές

Θυμηθείτε ότι:

Τα διάφορα υλικά διακρίνονται σε ηλεκτρικούς αγωγούς και σε μονωτές ανάλογα με το αν είναι ή όχι δυνατή η κίνηση σε αυτά ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων.

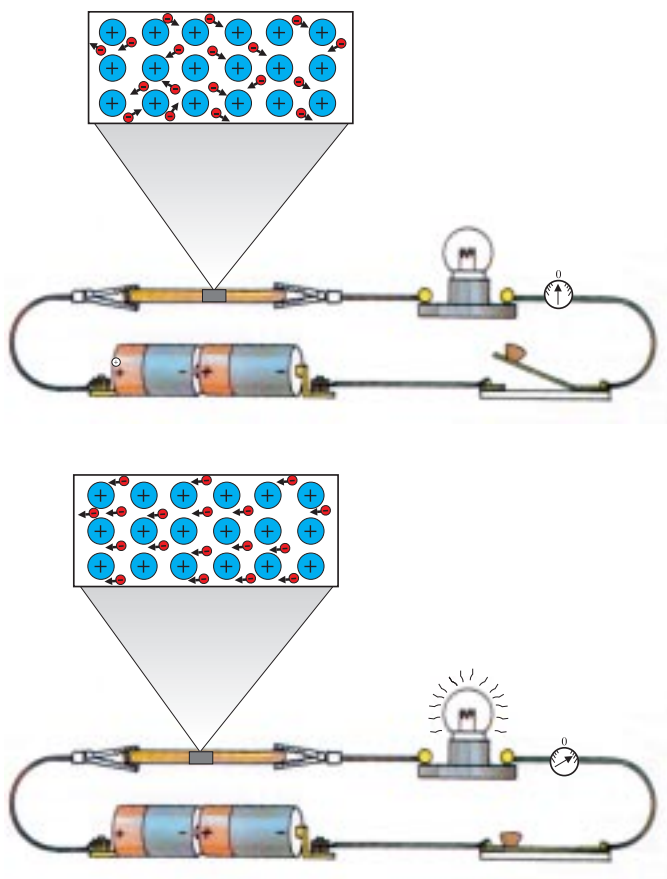
Επομένως, ένα σώμα χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρικός αγωγός όταν υπάρχουν σ' αυτό ηλεκτρικά φορτία και ακόμη όταν είναι δυνατή η κίνηση αυτών των φορτίων. Στους ηλεκτρικούς αγωγούς ανήκουν:

- Όλα τα μέταλλα, τα κράματα και ορισμένα αμέταλλα όπως ο γραφίτης.
- Τα τήγματα των αλάτων, καθώς και των υδροξειδίων και πολλών οξειδίων των μετάλλων.
- Τα υδατικά διαλύματα των οξέων, των βάσεων και των αλάτων.

Όταν εφαρμόσουμε μία διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων ενός ηλεκτρικού αγωγού, τότε τα ευκίνητα ηλεκτρικά φορτία του αρχίζουν να κινούνται, με αποτέλεσμα ο αγωγός αυτός να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

3.2 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων

Οι μεταλλικοί αγωγοί αποτελούνται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό θετικών ιόντων, τα οποία βρίσκονται σε ορισμένες θέσεις και δημιουργούν έτσι το μεταλλικό πλέγμα. Ανάμεσα στα θετικά αυτά ιόντα κινείται ελεύθερα ένα πλήθος ηλεκτρονίων. Το καθένα από τα ηλεκτρόνια αυτά δεν ανήκει σε ένα συγκεκριμένο μεταλλικό κατίον, αλλά κινείται ελεύθερα ανάμεσα σε όλα τα ιόντα του μεταλλικού πλέγματος. Γι' αυτό το λόγο τα ηλεκτρόνια αυτά χαρακτηρίζονται ως ελεύθερα. Στην ύπαρξη των ελεύθερων ηλεκτρονίων οφείλεται η σταθερότητα του μεταλλικού πλέγματος αλλά και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων.



Εικόνα 4.1

Προσομοίωση ενός μεταλλικού αγωγού πριν και μετά τη σύνδεσή του με ηλεκτρική πηγή
Τα μεταλλικά ιόντα συμβολίζονται με μπλε κύκλους, ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια
με κόκκινες τελείες.

Από τη μελέτη του παραπάνω σχήματος μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

1. Τα ηλεκτρικά φορτία στην κίνηση των οποίων οφείλεται το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τους μεταλλικούς αγωγούς είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται όλα προς την ίδια κατεύθυνση, όταν τα άκρα του μεταλλικού αγωγού συνδεθούν με τους πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής.
2. Τα θετικά ιόντα του μεταλλικού πλέγματος δε μετατοπίζονται.

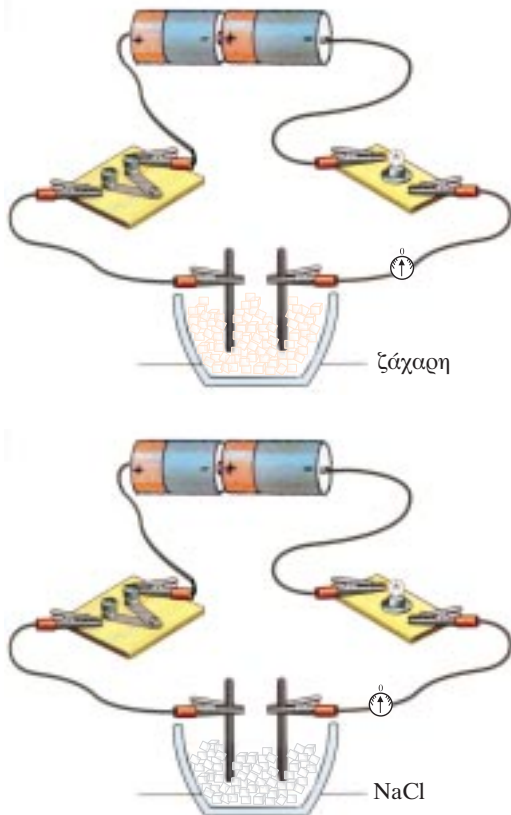
3. Πραγματοποιείται συνεχής ροή ηλεκτρονίων από τον αρνητικό προς το θετικό πόλο της πηγής κατά μήκος του αγωγού. Στο εσωτερικό της ηλεκτρικής πηγής συνεχίζεται η ροή των ηλεκτρονίων από το θετικό προς τον αρνητικό πόλο της.
4. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων στον αγωγό παραμένει συνεχώς σταθερός.

Θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει ένα μεταλλικό αγωγό δεν προκαλεί καμία χημική αλλοίωση σ' αυτόν. Σκεφτείτε, για παράδειγμα, ότι τα ηλεκτροφόρα καλώδια του Εθνικού δικτύου μεταφοράς της ηλεκτρικής ενέργειας παραμένουν αναλλοίωτα για πολλές δεκαετίες.

3.3 Η αγωγιμότητα των ιοντικών ενώσεων

Στα τρία χωνευτήρια από πορσελάνη, τα οποία παρεμβάλλονται στα κυκλώματα που απεικονίζουν οι εικόνες 4.2 και 4.3, έχουμε προσθέσει αντίστοιχα ζάχαρη, χλωριούχο νάτριο (μαγειρικό αλάτι) και ρινίσματα σιδήρου.

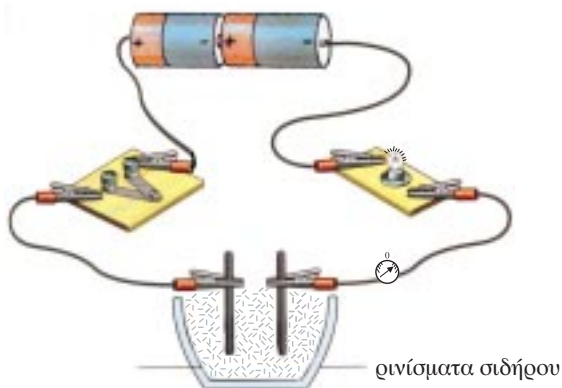
Όταν κλείσουμε το διακόπτη Δ στο καθένα από τα κυκλώματα αυτά, παρατηρούμε ότι ανάβει ο λαμπτήρας του τρίτου μόνο κυκλώματος (Εικόνα 4.3). Η διαπίστωση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σίδηρος, ακόμη και με τη μορφή ρινισμάτων, είναι ηλεκτρικός αγωγός, ενώ η ζάχαρη και το στερεό NaCl (Εικόνα 4.2) είναι μονωτές.



Εικόνα 4.2

Η ζάχαρη και το στερεό NaCl είναι μονωτές.

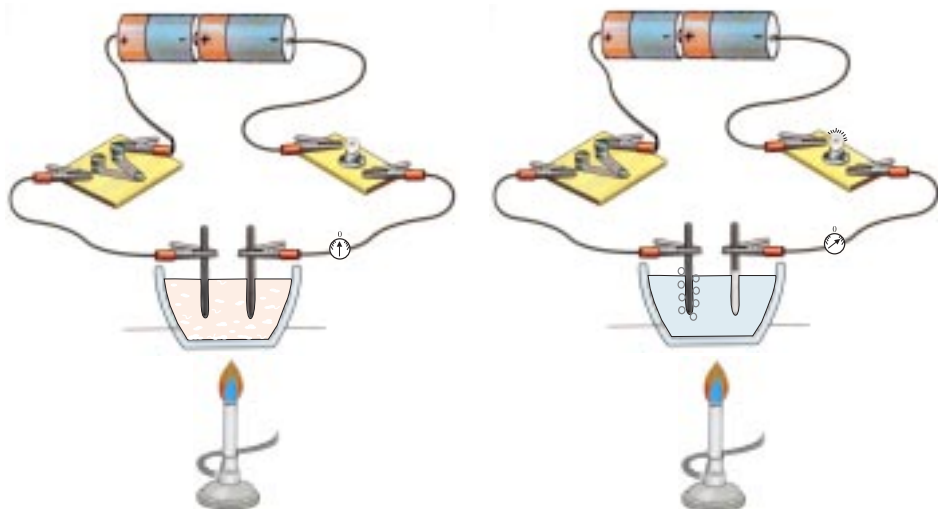
Το γεγονός ότι ζάχαρη και το στερεό NaCl δε διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα μάς κάνει να υποθέσουμε ότι στις δύο αυτές χημικές ουσίες είτε δεν υπάρχουν ηλεκτρικά φορτία είτε υπάρχουν μεν, αλλά δεν είναι ευκίνητα.



Εικόνα 4.3

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο σίδηρο κινούνται συνεχώς από το ένα ρίνισμα στο άλλο.

Στη συνέχεια, θερμαίνουμε έντονα με ένα λύχνο τη ζάχαρη και το NaCl που περιέχονται στα δύο πρώτα χωνευτήρια έως ότου λιώσουν και οι δύο χημικές ουσίες. Παρατηρούμε τότε ότι ανάβει ο λαμπτήρας μόνο στο κύκλωμα που περιέχει το NaCl, ενώ συγχρόνως στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) ελευθερώνεται ένα αέριο με μορφή φυσαλίδων. Αν μετά από λίγα λεπτά ανασύρουμε από το τήγμα το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο), θα διαπιστώσουμε ότι είναι καλυμμένο από ένα αργυρόλευκο στρώμα. Εικόνα 4.4)



Εικόνα 4.4

Το τήγμα NaCl είναι ηλεκτρικά αγωγίμο, όχι όμως και το τήγμα της ζάχαρης.

Οι διαπιστώσεις αυτές μας οδηγούν στα εξής συμπεράσματα:

1. Στο τήγμένο NaCl υπάρχουν φορτισμένα σωματίδια, τα οποία αποτελούν τους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτό, όμως, δε συμβαίνει και στο τήγμα της ζάχαρης.
2. Στη δεύτερη συσκευή πραγματοποιήθηκε χημικό φαινόμενο.

Ποια είναι, όμως, τα ηλεκτρικά φορτία που περιέχονται στο τήγμα του NaCl; Γιατί το τήγμα της ζάχαρης δεν είναι αγωγίμο;

Οι απαντήσεις στα ερωτήματα αυτά δίνονται, αν θυμηθούμε μία βασική διαφορά που υπάρχει στις κρυσταλλικές δομές του NaCl και της ζάχαρης. Οι κρύσταλλοι του NaCl αποτελούνται από ιόντα Na^+ και Cl^- , ενώ οι κρύσταλλοι της ζάχαρης αποτελούνται από ουδέτερα μόρια.

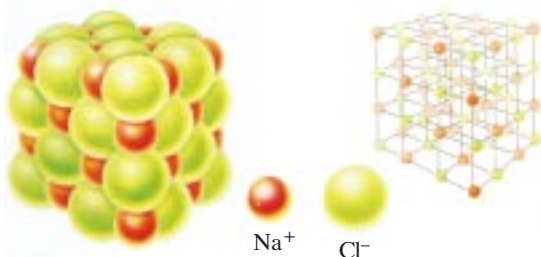
Κατά την τήξη των δύο αυτών στερεών ελευθερώνονται οι δομικοί λίθοι (μόρια και ιόντα) των κρυστάλλων τους, οι οποίοι κινούνται ελεύθερα μέσα στο τήγμα, όπως κινούνται τα μόρια σε ένα ποτήρι με νερό. Η βασική διαφορά στα τήγματα των δύο αυτών χημικών ουσιών είναι ότι τα ελεύθερα σωματίδια στο τήγμα της ζάχαρης είναι ουδέτερα μόρια, ενώ στα τήγμα του NaCl τα ελεύθερα σωματίδια έχουν ηλεκτρικό φορτίο.

Μπορούμε, τώρα, να συμπεράνουμε γενικά ότι:

Οι ετεροπολικές (ιοντικές) ενώσεις σε καθαρή μορφή είναι ηλεκτρικά αγωγιμες, μόνο όταν βρίσκονται σε υγρή φυσική κατάσταση.



Εικόνα 4.5
Κρύσταλλος NaCl σε μεγένθυση



Εικόνα 4.6

Μοντέλα κρυστάλλου NaCl (space filling, ball and stick)

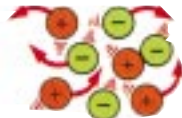
ιοντική ένωση
σε στερεά κατάσταση



τα ιόντα δονούνται αλλά
έχουν σταθερές θέσεις



ιοντική ένωση
σε υγρή κατάσταση (τήγμα)



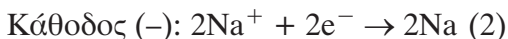
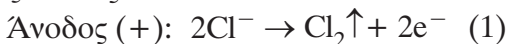
τα ιόντα κινούνται
ελεύθερα



Εικόνα 4.7

Στό τήγμα της ιοντικής ένωσης τα
ιόντα κινούνται ελεύθερα.

Τα θετικά φορτισμένα ιόντα Na^+ (κατιόντα) του τήγματος NaCl με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο της συσκευής (κάθοδο), το οποίο έχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων. Αντίθετα, τα αρνητικά ιόντα, Cl^- (ανιόντα) κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδο), το οποίο έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων. (Εικόνα 4.8). Στα δύο ηλεκτρόδια τα ιόντα αυτά αποβάλλουν το ηλεκτρικό φορτίο τους, σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις:



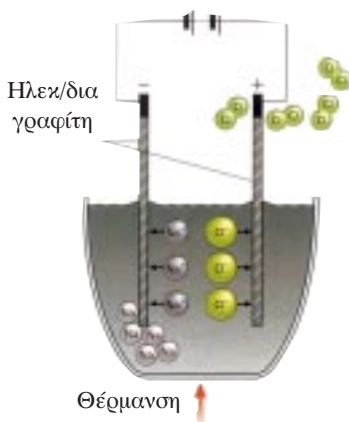
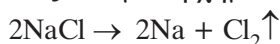
Από τις δύο αυτές χημικές εξισώσεις προκύπτει ότι:

- Κάθε ιόν Cl^- αποβάλλει στην άνοδο ένα ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το φορτίο του από -1 σε 0 και έτσι να οξειδώνεται
- Κάθε ιόν Na^+ προσλαμβάνει από την κάθοδο ένα ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να μειώνεται το φορτίο του από $+1$ σε 0 και έτσι να ανάγεται.

Τα χημικά φαινόμενα που αποδίδονται με τις χημικές εξισώσεις (1) και (2) πραγματοποιούνται συγχρόνως στην άνοδο και στην κάθοδο της ηλεκτρολυτικής συσκευής. Δηλαδή δεν είναι δυνατή η πραγματοποίηση του ενός από αυτά, χωρίς τη σύγχρονη πραγματοποίηση και του άλλου. Για το λόγο αυτό τα αντίστοιχα χημικά φαινόμενα χαρακτηρίζονται ως ημιαντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα το χημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται στην άνοδο ονομάζεται ημιαντίδραση οξείδωσης, ενώ αυτό που πραγματοποιείται στην κάθοδο ονομάζεται ημιαντίδραση αναγωγής.

Κατά τις δύο αυτές χημικές ημιαντιδράσεις, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αποβάλλουν τα ανιόντα Cl^- είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνουν τα κατιόντα Na^+ . Για το λόγο αυτό ο αριθμός των ιόντων Na^+ που ανάγονται στην κάθοδο είναι ίσος με τον αριθμό των ιόντων Cl^- που οξειδώνονται στην άνοδο.

Το συνολικό χημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται κατά την παραπάνω διαδικασία συμβολίζεται με τη χημική εξίσωση:



Εικόνα 4.8
Ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl

Θα πρέπει, τέλος, να γνωρίζουμε ότι τα προϊόντα της παραπάνω αντίδρασης περιέχουν περισσότερη ενέργεια από το NaCl που διασπάστηκε. Συνεπώς, η διάσπαση του NaCl πραγματοποιείται με δαπάνη ενέργειας. Η ενέργεια αυτή αποτελεί ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που δαπανάται κατά τη λειτουργία της συσκευής. Η υπόλοιπη ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα στις αντιστάσεις του κυκλώματος.

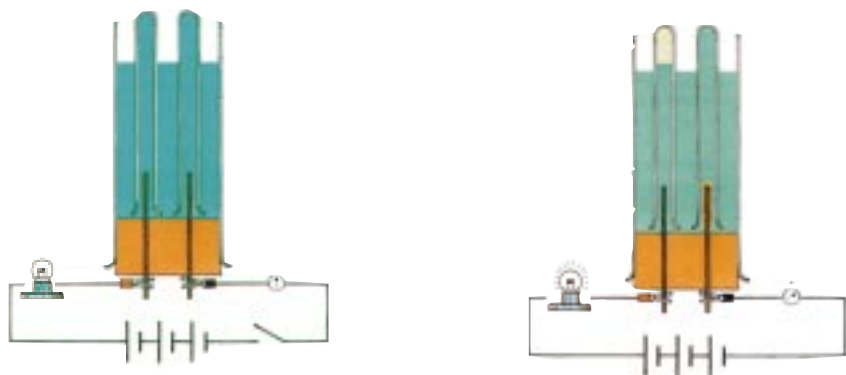
$$\text{Ηλεκτρική ενέργεια} = \text{Χημική ενέργεια} + \text{Θερμότητα}$$

3.4 Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Τα υδατικά διαλύματα των οξέων, των βάσεων και των αλάτων είναι ηλεκτρικά αγωγίμα. Στη διαπίστωση αυτή μπορούμε να οδηγηθούμε, αν βυθίσουμε δύο ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα με τους πόλους μιας μπαταρίας σε υδατικά διαλύματα αυτών των χημικών ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση διαπιστώνουμε ότι το κύκλωμα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Το κύκλωμα που απεικονίζεται στην εικόνα 4.9 περιέχει ένα ποτήρι με διάλυμα χλωριούχου χαλκού (CuCl_2). Αν κλείσουμε το διακόπτη Δ , παρατηρούμε ότι:

- Ανάβει ο λαμπτήρας Λ .
- Ελευθερώνεται αέριο στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.
- Ύστερα από λίγα λεπτά το ηλεκτρόδιο της καθόδου καλύπτεται από ένα κόκκινο στρώμα.



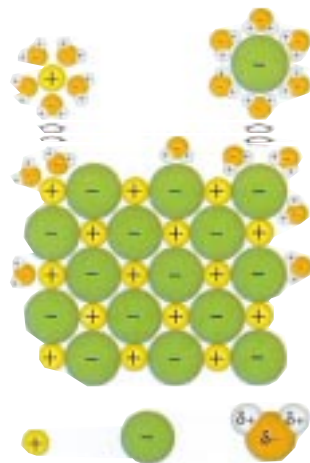
Εικόνα 4.9

Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος χλωριούχου χαλκού CuCl_2 με ηλεκτρόδια γραφίτη

Πού οφείλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος;

Ποιες είναι οι χημικές ουσίες που ελευθερώνονται στα δύο ηλεκτρόδια της συσκευής;

Γνωρίζουμε ότι ο CuCl_2 , όπως όλα τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων, είναι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις. Όταν προσθέσουμε σε νερό ένα κρύσταλλο CuCl_2 , τα ιόντα Cu^{2+} και Cl^- , που αποτελούν τον κρύσταλλο, έλκονται από τα μόρια του νερού που τα περιβάλλουν, με αποτέλεσμα να αποσπώνται από αυτόν. Έτσι, ο κρύσταλλος διαλύεται και στο διάλυμα που προκύπτει κινούνται ελεύθερα τα ιόντα Cu^{2+} και Cl^- . (Εικόνα 4.10)



Εικόνα 4.10
Διάλυση NaCl στο νερό

Όταν στο διάλυμα αυτό βυθίσουμε τα δύο ηλεκτρόδια της συσκευής, τα κατιόντα Cu^{2+} κατευθύνονται προς την κάθοδο, ενώ τα ανιόντα Cl^- προς την άνοδο, όπου πραγματοποιούνται οι ημιαντιδράσεις:



Επομένως, το αέριο που ελευθερώθηκε στην άνοδο ήταν Cl_2 , ενώ το κόκκινο στρώμα που κάλυπτε το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν μεταλλικός Cu .

3.5 Τι ονομάζουμε ηλεκτρόλυση

Από όσα ήδη αναφέρθηκαν προκύπτει ότι η δίοδος ηλεκτρικού ρεύματος από υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών (οξέων, βάσεων, αλάτων) ή από τήγματα αλάτων, υδροξειδίων και οξειδίων των μετάλλων προκαλεί χημικές αλλοιώσεις (χημικά φαινόμενα) σ' αυτές τις χημικές ουσίες. Το σύνολο αυτών των χημικών φαινομένων που πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρικής ενέργειας ονομάζεται ηλεκτρόλυση.

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το σύνολο των χημικών φαινομένων που πραγματοποιούνται κατά τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος από υδατικά διαλύματα ή από τήγματα ηλεκτρολυτών.

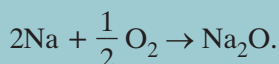
3.6 Τα προϊόντα της ηλεκτρολύσεως

Από τις περιπτώσεις των ηλεκτρολύσεων που μελετήσαμε προκύπτει ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια της ηλεκτρολυτικής συσκευής αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής εξαιτίας της εκφόρτισης των ιόντων που περιέχονται στο τήγμα ή στο διάλυμα.

Η εκφόρτιση αυτή γίνεται με δαπάνη ηλεκτρικής ενέργειας. Γιατί, όμως, απαιτείται ενέργεια για την πραγματοποίηση αυτού του φαινομένου;

Γνωρίζουμε ότι όσο λιγότερη ενέργεια περιέχει ένα σύστημα τόσο σταθερότερο είναι. Για το λόγο αυτό τα διάφορα συστήματα τείνουν να μεταπέσουν σε σταθερότερες καταστάσεις με λιγότερη ενέργεια.

Αν αφήσουμε στον πάγκο του εργαστηρίου ένα κομμάτι νατρίου, θα παρατηρήσουμε ύστερα από λίγα λεπτά ότι καλύπτεται από ένα λευκό στρώμα οξειδίου του νατρίου (Na_2O). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη οξείδωση του Na από το O_2 του αέρα, και αποδίδεται με τη χημική εξίσωση:



Κατά την αντίδραση αυτή κάθε άτομο Na αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε ιόν Na^+ , ενώ κάθε άτομο οξυγόνου προσλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε ιόν O^{2-} .

Η μετατροπή του συστήματος Na , O_2 σε Na_2O γίνεται με αποβολή ενέργειας στο περιβάλλον, και για το λόγο αυτό το Na_2O αποτελεί σταθερότερο σύστημα σε σχέση με το Na και το O_2 που αντέδρασαν. Συνεπώς η αντίστροφη μετατροπή, δηλαδή η διάσπαση του Na_2O προς Na και O_2 , πραγματοποιείται με απορρόφηση ενέργειας. Η διάσπαση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με ηλεκτρολύση τήγματος Na_2O .

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και όταν σκουριάζει ο σίδηρος και μετατρέπεται σε οξείδια. Γνωρίζουμε όμως ότι η μετατροπή αυτή είναι μία σχετικά μακρόχρονη διαδικασία. Αυτό οφείλεται στο ότι ο σίδηρος είναι λιγότερο δραστικός (ηλεκτροθετικός) σε σχέση με το Na . Συνεπώς η μετατροπή $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ είναι ευκολότερη από τις μετατροπές $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ και $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$.

Μπορούμε τώρα να συμπεράνουμε ότι όσο ευκολότερη είναι η ο-

ξειδωση ενός μετάλλου στο αντίστοιχο κατιόν (δηλαδή όσο ηλεκτροθετικότερο είναι το μέταλλο), τόσο δυσκολότερη είναι η αναγωγή των κατιόντων του προς μέταλλο. Έτσι, για παράδειγμα, αν σε ένα τήγμα που περιέχει ιόντα Fe^{2+} , Cu^{2+} και Ag^+ διαβιβάσουμε ηλεκτρικό ρεύμα, θα εκφορτισθούν στην κάθοδο πρώτα τα ιόντα Ag^+ μετά τα ιόντα Cu^{2+} και τελευταία τα ιόντα Fe^{2+} . Αυτό θα συμβεί επειδή ο άργυρος είναι λιγότερο ηλεκτροθετικός από τον χαλκό και αυτός από τον σίδηρο.

Σειρά ηλεκτροθετικότητας ορισμένων στοιχείων

Na, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, Cu, Ag

Σειρά εκφόρτισης ορισμένων κατιόντων

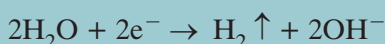
Ag^+ , Cu^{2+} , H^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Na^+

Σειρά εκφόρτισης ορισμένων ανιόντων

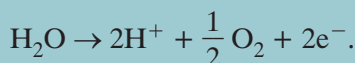
S^{2-} , OH^- , J^- , Br^- , Cl^- , F^-

Παρατηρήσεις:

1. Τα κατιόντα των μετάλλων που είναι περισσότερα ηλεκτροθετικά από το H_2 , π.χ. K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , δεν εκφορτίζονται όταν περιέχονται σε υδατικά διαλύματα. Αντί της εκφόρτισης αυτών πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου η αντίδραση:



2. Τα περισσότερα οξυγονούχα ανιόντα, όπως τα SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , καθώς και τα ιόντα F^- δεν εκφορτίζονται σε υδατικά τους διαλύματα. Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν αυτά τα ανιόντα, πραγματοποιείται στην άνοδο η αντίδραση:



3. Σε αρκετές περιπτώσεις το είδος των ηλεκτροδίων είναι καθοριστικό για τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης. Ιδιαίτερα όταν η άνοδος αποτελείται από ένα σχετικά ηλεκτροθετικό μέταλλο, αντί να οξειδωθούν τα ανιόντα του διαλύματος (π.χ. Cl^- , OH^- , F^-), οξειδώνεται το ηλεκτρόδιο της ανόδου προς μεταλλικά κατιόντα. Για το λόγο

αυτό, προκειμένου να παρασκευάσουμε με ηλεκτρόλυση ορισμένα στοιχεία όπως το O_2 , το Cl_2 , το F_2 , χρησιμοποιούμε στην άνοδο αδρανή ηλεκτρόδια (κυρίως γραφίτη ή λευκόχρυσο).

4. Το είδος των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως από τη συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς και από την ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

3.7 Παραδείγματα αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης

3.7.1 Ηλεκτρόλυση τήγματος NaF με αδρανή ηλεκτρόδια



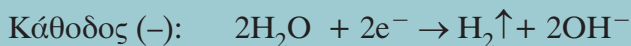
3.7.2 Ηλεκτρόλυση τήγματος $AlCl_3$ με ηλεκτρόδια γραφίτη



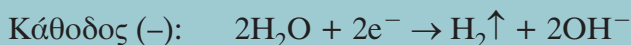
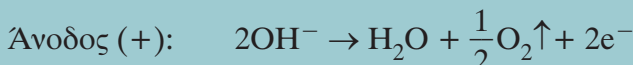
3.7.3 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος HCl με ηλεκτρόδιο ανόδου από γραφίτη



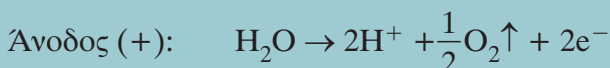
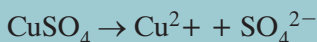
3.7.4 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl (ηλεκτρόδια γραφίτη)



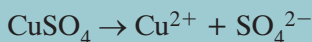
3.7.5 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaOH (αδρανή ηλεκτρόδια)



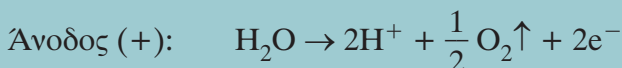
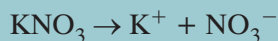
3.7.6 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος CuSO_4 με αδρανή ηλεκτρόδια



3.7.7 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος CuSO_4 με ηλεκτρόδιο ανόδου από Cu



3.7.8 Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος KNO_3 με αδρανή ηλεκτρόδια



3.8 Ηλεκτρόλυση και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί

Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης έχει ως αίτιο το ηλεκτρικό φορτίο που περνάει από την ηλεκτρολυτική συσκευή. Είναι επομένως, λογικό να σκεφτούμε ότι οι ποσότητες των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης εξαρτώνται από αυτό το ηλεκτρικό φορτίο.

Η σχέση αυτή μεταξύ αιτίου (ηλεκτρικό φορτίο) και αποτελέσματος (ποσότητες προϊόντων ηλεκτρόλυσης) βρίσκεται με αναγραφή κατ' αρχάς, των σχετικών χημικών εξισώσεων των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια, με βάση αυτές τις χημικές εξισώσεις γίνονται οι σχετικοί στοιχειομετρικοί υπολογισμοί.

Θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι η απόλυτη τιμή του φορτίου κάθε ηλεκτρονίου είναι ίση με $1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$, και, συνεπώς, ένα mol ηλεκτρονίων έχει ηλεκτρικό φορτίο $F \approx 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C} \approx 96.000\text{C}$.



Εικόνα 4.11

Michael Faraday

FARADAY

Ο Faraday προσέφερε με το ερευνητικό του έργο τόσο στην επιστήμη της φυσικής όσο και της χημείας.

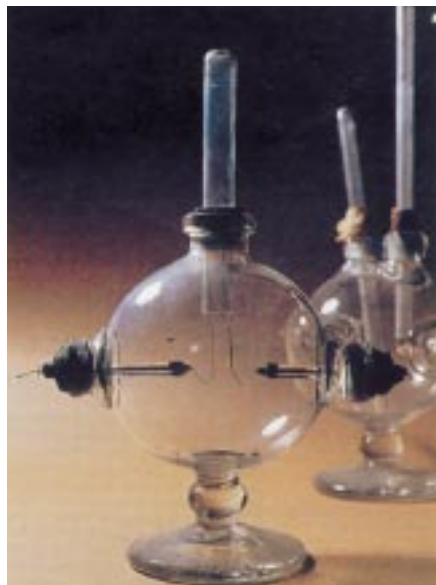
Απέδειξε την ύπαρξη φορτισμένων σωματιδίων. Τα ονόμασε ιόντα από το ελληνικό ρήμα (ειημι = ξοδεύω).

Αντίστοιχα τα προς την κάθοδο οδεύοντας κατιόντα και προς την άνοδο αν-ιόντα.

Για τις ονομασίες συμβουλευτήκε ένα φίλο τον καθηγητή ελληνικών.

Διετύπωσε τους νόμους της ηλεκτρόλυσης σύμφωνα με τους οποίους ο αριθμός των ιόντων που εκφορτίζονται στην άνοδο ή στην κάθοδο είναι αντίστροφα ανάλογος του φορτίου του ιόντος και ανάλογος του ρεύματος που καταναλώθηκε).

Ο Faraday θεωρείται από τους κορυφαίους επιστήμονες όχι μόνο για τη συμβολή του στην επιστήμη αλλά και για το ήθος και την σεμνότητα που τον διέκρινε. Όταν του ζητήθηκε να παρασκευάσει πολεμικά αέρια για τον πόλεμο της Κριμαίας αυτός αρνήθηκε.



Εικόνα 4.12

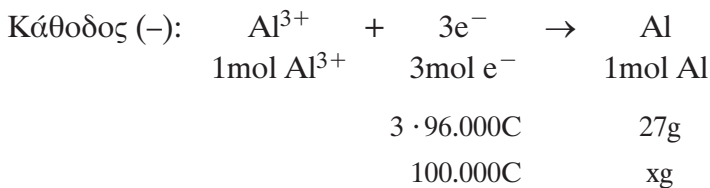
Οι συσκευές ηλεκτρόλυσης με τις οποίες ο Faraday πραγματοποίησε τα πειράματά του

Παραδείγματα

1. Να υπολογιστεί η μάζα του Al που παράγεται με ηλεκτρόλυση τήγματος $AlCl_3$, όταν περνάει από την ηλεκτρολυτική συσκευή ηλεκτρικό φορτίο $q = 100.000C$.

Σχετική ατομική μάζα $Al = 27$.

Λύση

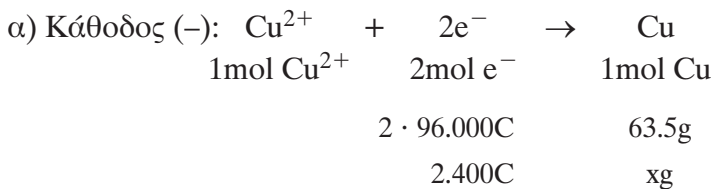
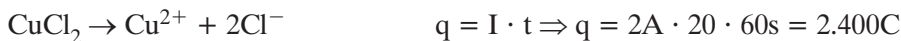


$$\frac{3 \cdot 96.000C}{100.000C} = \frac{27g}{xg} \Rightarrow x = \frac{27 \cdot 100.000}{3 \cdot 96.000} \Rightarrow x = 9,37$$

$m(Al) = 9,37\ g$

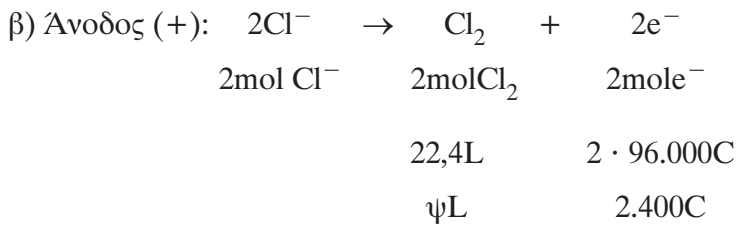
2. Υπολογίστε: α) τη μάζα του χαλκού που αποτίθεται στην κάθοδο, και β) τον όγκο του αερίου σε STP που ελευθερώνεται στην άνοδο, κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος $CuCl_2$ με ρεύμα έντασης 2A σε χρονικό διάστημα 20min.

Λύση



$$\frac{2 \cdot 96.000C}{2.400C} = \frac{63,5g}{xg} \Rightarrow x = \frac{63,5 \cdot 2.400}{2 \cdot 96.000} \Rightarrow x = 0,79 \Rightarrow$$

$m(Cu) = 0,79g$



$$\frac{22,4}{\psi} = \frac{2 \cdot 96.000}{2.400} \Rightarrow \psi = \frac{22,4 \cdot 2.400}{2 \cdot 96.000} \Rightarrow \psi = 0,28 \Rightarrow$$

$$V(\text{Cl}_2) = 0,28\text{L} = 280\text{mL, σε STP}$$

3. Πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος CuSO_4 με αδρανή ηλεκτρόδια και με ρεύμα έντασης 2,5A. Ύστερα από ορισμένο χρονικό διάστημα η μάζα του ηλεκτροδίου της καθόδου βρέθηκε αυξημένη κατά 1,27g.

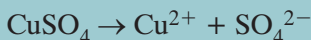
α) Να αιτιολογήσετε την αύξηση της μάζας που διαπιστώθηκε στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και να υπολογίσετε τη χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

β) Να συγκρίνετε το pH του διαλύματος πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

γ) Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου σε STP που ελευθερώθηκε στην άνοδο.

Σχετική ατομική μάζα $\text{Cu} = 63,5$.

Λύση



α) Κάθοδος (-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

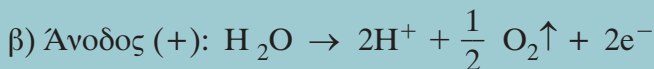
Ο χαλκός που παράγεται κατά την εκφόρτιση των ιόντων Cu^{2+} αποτίθεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, και έτσι η μάζα του ηλεκτροδίου αυτού αυξάνεται.

Από την παραπάνω χημική εξίσωση προκύπτει ότι:

1mol ιόντων Cu^{2+} προσλαμβάνουν 2mol e^- και παράγεται 1mol Cu

$$\frac{2 \cdot 96.000C}{\chi C} = \frac{63.5gCu}{1,27g Cu} \Rightarrow \chi = \frac{2 \cdot 96.000 \cdot 1,27}{63,5} \Rightarrow \chi = 3.840 \Rightarrow q=3.840C$$

$$q = I \cdot t \Rightarrow t = \frac{q}{I} \Rightarrow t = \frac{3.840C}{2,5A} \Rightarrow t = 153s = 25min, 36s$$



Από τη χημική αυτή εξίσωση προκύπτει ότι στην άνοδο ελευθερώνονται ιόντα H^+ , και, συνεπώς, το διάλυμα γίνεται όξινο. Επομένως, το pH του διαλύματος μετά την ηλεκτρόλυση έχει μικρότερη τιμή σε σχέση με το pH αυτού πριν από την ηλεκτρόλυση.

γ) Από τη σύγκριση των δύο ημιαντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κάθοδο και στην άνοδο προκύπτει ότι ηλεκτρικό φορτίο ίσο με το φορτίο 2mol e^- :

αποθέτει στην κάθοδο 1mol Cu και ελευθερώνει στην άνοδο $\frac{1}{2}$ mol O_2

$$\begin{array}{cc} 63,5g \text{ Cu} & 11,2L \text{ O}_2 \\ 1,27g \text{ Cu} & \psi L \text{ O}_2 \end{array}$$

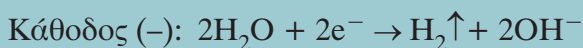
$$\frac{63,5}{1,27} = \frac{11,2}{\psi} \Rightarrow \psi = \frac{1,27 \cdot 11,2}{63,5} \Rightarrow \psi = 0,224 \Rightarrow V(\text{O}_2) = 0,224L = 224mL$$

4. Στο δοχείο μιας ηλεκτρολυτικής συσκευής προσθέσαμε ένα διάλυμα που περιείχε 11,7g NaCl και στη συνέχεια διαβιβάσαμε ρεύμα έντασης 4Α. Παρατηρήσαμε ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ελευθερώνονταν στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου δύο αέρια Α και Β.

α) Εξηγήστε ποια ήταν τα δύο αέρια Α και Β.

β) Υπολογίστε τη μεταβολή της μάζας του διαλύματος 20min μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης.

Λύση



Από τις δύο αυτές ημιαντιδράσεις προκύπτει ότι τα αέρια Α και Β που ελευθερώνονται στην άνοδο και στην κάθοδο είναι αντίστοιχα το Cl_2 και το H_2 .

$$\beta) q = I \cdot t \Rightarrow q = 4\text{A} \cdot 20 \cdot 60\text{s} \Rightarrow q = 4800\text{C}$$

2mol e^- ελευθερώνουν 1mol H_2 και 1mol Cl_2

$$2 \cdot 96.000\text{C} \qquad 2\text{g} \qquad 71\text{g}$$

$$4.800\text{C} \qquad \text{xg} \qquad \psi\text{g}$$

$$\frac{2 \cdot 96.000}{4.800} = \frac{2}{\chi} \Rightarrow \chi = \frac{2 \cdot 4.800}{2 \cdot 96.000} \Rightarrow \chi = 0,05 \Rightarrow$$

$$m(\text{H}_2) = 0,05\text{g}$$

$$\frac{2 \cdot 96.000}{4.800} = \frac{71}{\psi} \Rightarrow \psi = \frac{71 \cdot 4.800}{2 \cdot 96.000} \Rightarrow \psi = 1,775 \Rightarrow$$

$$m(\text{Cl}_2) = 1,775\text{g}$$

Η μείωση της μάζας του διαλύματος είναι ίση με το άθροισμα των μαζών των δύο αερίων που ελευθερώθηκαν. Συνεπώς:

$$\Delta m = m(\text{H}_2) + m(\text{Cl}_2) = 0,05\text{g} + 1,775\text{g} \Rightarrow \Delta m = 1,825\text{g}$$

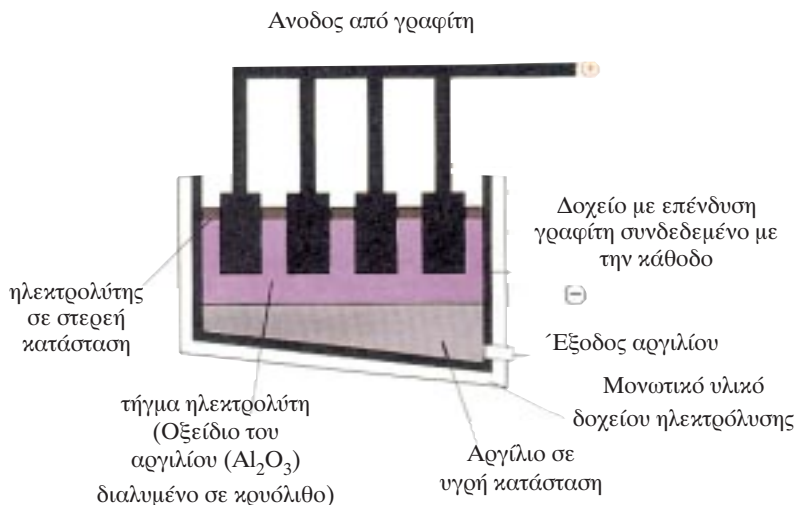
3.9 Σημασία και εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση άρχισε να εφαρμόζεται πειραματικά από πολλούς ερευνητές (Berzelius, Davy, Faraday κ.ά.) στις αρχές του 19ου αιώνα. Τα πειράματα των ερευνητών αυτών είχαν ως βασικό σκοπό τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης και των προϊόντων της.

Σήμερα ένας σημαντικός αριθμός στοιχείων και χημικών ενώσεων, όπως το Cl_2 , το O_2 , το NaOH και το H_2O_2 , παρασκευάζονται με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η ηλεκτρολυτική παρασκευή των περισσότερων ηλεκτροθετικών μετάλλων όπως του K, του Na, του Mg και του Al. Πολλά από αυτά τα μέταλλα ήταν άγνωστα πριν την ανακάλυψη της ηλεκτρόλυσης λόγω της μεγάλης τους δραστηριότητας, ενώ άλλα όπως το Al, παρασκευάζονταν σε μικρές ποσότητες με πολύπλοκες και δαπανηρές μεθόδους.

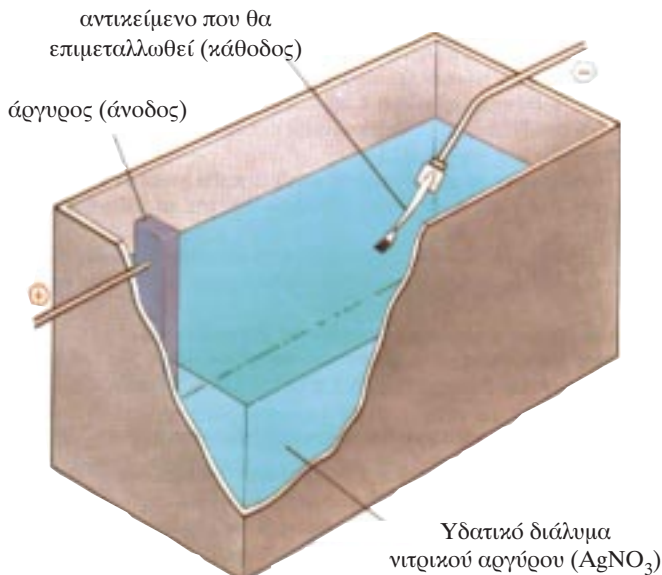
Το αργίλιο, ένα από τα μέταλλα με τις σημαντικότερες τεχνολογικές εφαρμογές, παρασκευάζεται σήμερα αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση τήγματος αλουμίνας (Al_2O_3). Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ο βωξίτης, ένα μέταλλευμα που απαντά και σε πολλές περιοχές της χώρας μας σε σημαντικές ποσότητες.



Εικόνα 4.13

Τομή ηλεκτρολυτικής διάταξης αλουμίνας (Al_2O_3)

Η επιμετάλλωση (επιχρυσωση, επιχρωμίσωση, επινικέλωση) διάφορων μεταλλικών αντικειμένων γίνεται σήμερα ηλεκτρολυτικά. Σκοπός της επιμετάλλωσης των αντικειμένων αυτών είναι η προστασία τους από τη διάβρωση και η καλύτερη εμφάνισή τους.



Εικόνα 4.14
Επιμετάλλωση με άργυρο.

Σημαντική ακόμη είναι η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στη γαλβανοπλαστική, μία τεχνική με την οποία κατασκευάζονται κυρίως διάφορα αντικείμενα λαϊκής τέχνης.

Τέλος, η ηλεκτρόλυση βρίσκει αρκετές εφαρμογές στην Ιατρική, καθώς και στη Βιολογία.

Ερωτήσεις – ασκήσεις

- Το καθαρό χλωριούχο νάτριο:
 α. είναι ηλεκτρικά αγώγιμο
 β. είναι μονωτής
 γ. είναι ηλεκτρικός αγωγός ή μονωτής, αναλογα με τη φυσική του κατάσταση
 δ. είναι ηλεκτρικός αγωγός, μόνο όταν βρίσκεται σε ηλεκτρικό πεδίο.
- Στα καλώδια μεταφοράς της ηλεκτρικής ενέργειας οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων είναι:
 α. τα ελεύθερα ηλεκτρόνια
 β. τα μεταλλικά κατιόντα
 γ. τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρικής πηγής
 δ. όλα τα παραπάνω.
- Ποια υλικά ονομάζονται ηλεκτρικοί αγωγοί;
 Να αναφέρετε ένα μέταλλο, ένα αμέταλλο και μία χημική ένωση (σε κατάλληλη μορφή) που να ανήκουν στους ηλεκτρικούς αγωγούς.
- Σε ποια μορφή πρέπει να βρίσκονται το NaOH και το HCl , ώστε να είναι ηλεκτρικά αγώγιμα;
- Σημειώστε σε κάθε κενό μία από τις λέξεις: “αγωγός”, “μονωτής”:
 Σε θερμοκρασία 25°C ο Fe είναι, ο CuCl_2 είναι και το καθαρό H_2SO_4 είναι
- Εξετάστε αν οι παρακάτω προτάσεις είναι ορθές ή λανθασμένες:
 α) Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί οξείδωση των μεταλλικών αγωγών.
 β) Φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι μόνο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια.
- Η ζάχαρη είναι ηλεκτρικός μονωτής, διότι:
 α. τα ηλεκτρικά φορτία των κρυστάλλων της δεν είναι ευκίνητα
 β. δεν υπάρχουν ηλεκτρικά φορτία στους κρυστάλλους της
 γ. είναι κρυσταλλικό σώμα
 δ. είναι ουσία ηλεκτρικά ουδέτερη.
- Το ηλεκτρικό ρεύμα προκαλεί χημικές αλλοιώσεις, όταν διαρρέει:
 α. όλους τους αγωγούς
 β. τους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς
 γ. τα μέταλλα
 δ. τους αγωγούς σε υγρή κατάσταση.

9. Όταν κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl παράγεται στο ηλεκτρόδιο της
..... 1mol Na , στο ηλεκτρόδιο της ελευθερώνονται L σε STP.
10. Ο αριθμός των ιόντων που ανάγονται στην
..... κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος CuCl_2 είναι ίσος με του αριθμού των ιόντων που στην
11. Γράψτε τις χημικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος HCl .
12. Να συγκρίνετε τα ηλεκτρικά φορτία που απαιτούνται για την ηλεκτρόλυση:
α) 1mol CuCl_2 β) 1mol AlCl_3 και γ) $1\text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Προβλήματα

1. Ένα διάλυμα περιέχει 0,4mol CuCl_2 . Υπολογίστε:
 - α) τη μάζα του Cu και τον όγκο του Cl_2 σε STP που θα παραχθούν κατά την ηλεκτρόλυση αυτού του διαλύματος
 - β) το ηλεκτρικό φορτίο που πρέπει να περάσει από το κύκλωμα της ηλεκτρολυτικής συσκευής, για να προκαλέσει αυτή την ηλεκτρόλυση.

Σχετική ατομική μάζα Cu: 63,5.
2. Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος HCl ελευθερώθηκαν στην κάθοδο 5,6L αερίου σε STP. Υπολογίστε:
 - α) το είδος και τον όγκο σε STP του αερίου που ελευθερώθηκε στην άνοδο, και
 - β) το ηλεκτρικό φορτίο που προκάλεσε αυτή την ηλεκτρόλυση.
3. Υπολογίστε:
 - α) τη μάζα του νατρίου που παράγεται και β) τον όγκο του χλωρίου σε STP που ελευθερώνεται κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl σε χρονικό διάστημα 10min με ρεύμα έντασης 5A.

Σχετική ατομική μάζα Na:23.
4. Κατά την ηλεκτρόλυση αραιού υδατικού διαλύματος H_2SO_4 παράγονται τα αέρια H_2 και O_2 με αναλογία όγκων 2:1.
 - α) Γράψτε τη χημική εξίσωση της ημιαντίδρασης που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.
 - β) Υπολογίστε τους όγκους των αερίων που θα παραχθούν, όταν από το ηλεκτρικό κύκλωμα περάσει φορτίο $q=19.200\text{C}$.
5. Διαθέτουμε 500mL ενός διαλύματος HCl 0,2M.
 - α) Υπολογίστε το μέγιστο όγκο σε STP του Cl_2 που μπορεί να παραχθεί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος.
 - β) Εξετάστε πώς μεταβάλλεται το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια αυτής της ηλεκτρόλυσης.
6. Προκειμένου να ελέγξουμε αν το περιεχόμενο ενός κουτιού είναι CuCl_2 ή CuSO_4 , θερμάναμε ορισμένη ποσότητα αυτού του άλατος μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του νερού που περιείχε. Στη συνέχεια, ζυγίσαμε 2,69g του άνυδρου άλατος, το διαλύσαμε σε νερό και υποβάλαμε το διάλυ-

μα σε ηλεκτρόλυση με αδρανή ηλεκτρόδια. Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης αυξήθηκε η μάζα της καθόδου κατά 1,27g.

α) Ποιο ήταν το άλας που περιείχε το κουτί;

β) Υπολογίστε τη μεταβολή της μάζας του διαλύματος μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης.

Σχετ. ατομικές μάζες: Cu:63,5, Cl:35,5, S:32, O:16.

7. Ηλεκτρολύουμε 400mL ενός διαλύματος HCl 0,5M με ρεύμα έντασης 10A. Υπολογίστε:

α) τους όγκους των αερίων σε STP που θα ελευθερωθούν ύστερα από 2min από την έναρξη της ηλεκτρόλυσης, και

β) το χρόνο που θα χρειαστεί για να εξαντληθεί η ποσότητα του HCl που περιέχεται στο διάλυμα.

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Ως ηλεκτρικοί αγωγοί χαρακτηρίζονται τα υλικά, στα οποία είναι δυνατή η κίνηση ηλεκτρικών φορτίων.

Για να είναι ένα υλικό ηλεκτρικός αγωγός, θα πρέπει να υπάρχουν σ' αυτόν ευκίνητα ηλεκτρικά φορτία.

Στους μεταλλικούς αγωγούς οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, ενώ στα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα ιόντα.

Όταν διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα ένας μεταλλικός αγωγός, δεν προκαλείται σ' αυτόν καμία χημική αλλοίωση. Αντίθετα, η δίοδος ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από διαλύματα ηλεκτρολυτών προκαλεί χημικά φαινόμενα. Το σύνολο αυτών των χημικών φαινομένων χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρόλυση.

Η ηλεκτρόλυση είναι ενδόθερμο φαινόμενο, δηλαδή πραγματοποιείται με δαπάνη ενέργειας.

Τα προϊόντα που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση ενός υδατικού διαλύματος ηλεκτρολυτών εξαρτώνται από την τάση που έχουν τα διάφορα ιόντα του διαλύματος να αποβάλλουν το ηλεκτρικό τους φορτίο, αλλά και από τις συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα, τη φύση των ηλεκτροδίων, καθώς και από τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στο διάλυμα.

Οι ποσοτικοί υπολογισμοί που σχετίζονται με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, γίνονται με εφαρμογή της στοιχειομετρίας στις χημικές εξισώσεις των ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής.

Ένα mol ηλεκτρονίων ($= N_A$ ηλεκτρόνια) έχει ηλεκτρικό φορτίο ίσο περίπου με 96.500C.

Η ηλεκτρόλυση βρίσκει κυρίως εφαρμογές:

- Στην παρασκευή πολλών χημικών στοιχείων και χημικών ενώσεων
- Στην επιμετάλλωση διαφόρων αντικειμένων
- Στην κατασκευή διαφόρων μεταλλικών αντικειμένων (γαλβανοπλαστική).