

Закон на Фарадей за електролизата

Какво е електролиза?

Това е химична реакция, протичаща под действието на електричен ток.

Веществата, чиито разтвори и стопилки провеждат електричен ток, се наричат електролити. Това са основно вещества с йонен строеж (соли) или вещества със силно полярни водород-неметал връзки (примерно HCl , H_2SO_4 , HClO_4). Последната група провежда електричен ток само в разтвор. Всички тези вещества при посочените условия дисоциират на йони, които са заредени частици и при възникване на електрично напрежение (свързване с източник на ел. ток) те се движат насочено по посоката на тока, ако са положително заредени – катиони, и в обратната посока, ако са отрицателно заредени – аниони. Разгледайте допълнително в интернет или в учебници за електролитите, аз ще се спра основно на закона на Фарадей.

Той е количествено описание на процеса електролиза.



Майкъл Фарадей (Michael Faraday):

1. Масата на отделеното върху електродите вещество е пропорционално на тока и на времето за протичането му. Коефициентът на пропорционалност се нарича електрохимичен еквивалент.

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot q$$

$k: [k] = \frac{\text{kg}}{\text{C}}$ представлява електрохимичния еквивалент.

2. Електрохимичният еквивалент на всяко вещество е пропорционален на неговия химичен еквивалент.

$$k = \frac{M}{F \cdot z}$$

$\frac{M}{z}$ представлява химичния еквивалент – той е масата на веществото, която отдава или приема 1 mol електрони по време на електролизата, за F ще разберете малко по-късно.

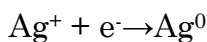
3. Обединен закон:

$$m = \frac{M \cdot q}{z \cdot F} \Leftrightarrow q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = n \cdot z \cdot F$$
$$q = n(X) \cdot z \cdot F$$

Електричният заряд, необходим за електролизата на дадено вещество, е пропорционален на количеството вещество на това вещество.

Как се извежда последната формула?

Да разгледаме процеса на отделяне на сребро на катода при електролиза на разтвор на сребърен нитрат:



Ако се състави молно отношение между количеството вещество сребро и електроните, се стига до равенството:

$$n(\text{Ag}) = n(\text{e}^-) \quad (1)$$

Какво означава обаче понятието количество вещество електрони? В случая има реакция на йон с електрон(и), така че считаме електронът за вещество. Тогава може да се запише уравнението за броя на реагиралите електроните, което можем да го обвържем с количеството електричен заряд.

$$n(\text{e}^-) = \frac{N(\text{e}^-)}{N_A} \Leftrightarrow N(\text{e}^-) = n(\text{e}^-)N_A$$

Броят електрони е свързан с количеството вещество електрони и с числото на Авогадро. Зарядът на този брой електрони е всъщност произведението от броя и заряда им. В случая знакът на електричния заряд на електрона не ни интересува, затова е сложен под модул.

$$q = N(\text{e}^-) \cdot |-e| \Rightarrow$$

Замества се с уравнението за броя на електроните в последното уравнение.

$$q = N_A \cdot e \cdot n(\text{e}^-) = F \cdot n(\text{e}^-)$$

Тук произведението на двете константи N_A и e е също константа. Тя е наречена в чест на Фарадей число на Фарадей или константа на Фарадей. Какъв физически смисъл има тя? Тя е числено равна на заряда на 1 mol електрони. Ето и нейната числена стойност:

$$F = N_A \cdot e = 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C} = 9,6485 \cdot 10^4 \text{C/mol}$$

В случая всеки сребърни йони приема 1 електрони, както вече записахме, количеството вещество на двете частици е едно и също. От това следва уравнението:

$$q = F \cdot n(\text{Ag})$$

Сега да разгледаме общия случай:

При електролизата на някое вещество, то дисоциира на йони. Катионът X , приема z електрона и става електронеутрален.



Подготовка за олимпиади по химия

Анионите отдават електрона и се превръщат в електронеутрални частици. В случая обаче отношението на количеството вещество приети електрони към количеството вещество катиони не се отнасят както 1:1, същото важи за отношението на количеството вещество отдадени електрони към количеството вещество аниони. За катиона X^{z+} важи следното молно отношение:

$$\frac{n(X^{z+})}{n(e^-)} = \frac{1}{z} = \frac{n(X)}{n(e^-)} \Leftrightarrow$$

Използва се и, че $n(X) = n(X^{z+})$.

$$n(e^-) = z \cdot n(X)$$

Протеклото през електролизната клетка количество електричен заряд е произведението от количеството вещество електрони и числото по Фарадей, следователно:

$$q = F \cdot n(e^-) = F \cdot z \cdot n(X)$$

Ако използваме връзката между електричния заряд и големината на електричния ток, стигаме до следната формула:

$$q = F \cdot z \cdot n(X) = I \cdot t$$

Същите формули важат и за аниона в солта.

Изводът от тези разсъждения е формулата: $q = F \cdot z \cdot n(X)$

Тя представлява съвременната формулировка на закона на Фарадей. Ако се интересувате от автентичната формулировка, вижте по-горе.

Електричният заряд, който е изразходван на катода за реакции на редукция (примерно редукция на сребърни катиони до елементарно сребро), е равен на електричния заряд, който е получен на анода от реакции на окисление (примерно окисление на хлоридни йони до простото вещество хлор).

Това важи, защото при електролиза сумата от зарядите на всички частици остава непроменен.

Ефективност на електролизата:

В действителност не всички ток, протичащ през електролита, се използва за електролизата. Често протича електролиза на други вещества в разтвора на електролита, която използва част от протеклия ток. Друго явление, което се наблюдава, е, че част от електричния ток се изразходва за загряване на разтвора. Тези две явления са причината да се изразходва повече електричен ток за електролизата, от колкото е необходим теоретично. За да се опише количествено каква част от протеклия електричен ток се изразходва за главната реакция, се въвежда величината добив по ток. Бележи се с ета: η , както добивът по химична реакция.

$$\eta = \frac{q_{\text{theor}}}{q_{\text{exp}}} = \frac{I_{\text{theor}} \cdot t}{I_{\text{exp}} \cdot t} = \frac{I_{\text{theor}}}{I_{\text{exp}}}$$

При електролиза на дадена сол се получава определено количество вещество X, като за това е необходимо определен ток да протича през разтвора за определено време. Тогава за добива по ток може да се напише следното уравнение:

$$\eta = \frac{q_{\text{theor}}}{q_{\text{exp}}} = \frac{F \cdot z \cdot n(X)}{I \cdot t}$$

Примери:

0. Изчислите какъв ток трябва да протича през разтвор на сребърен нитрат в продължение на 1min, така че да се получат 2,00mg сребро на катода при добив по ток 100%. $F = 96500 \text{ C/mol}$

Решение: Молната маса на среброто: $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol}$

Записва се закона на Фарадей: $q = F \cdot z \cdot n(\text{Ag})$

Замества се количеството вещество сребро по формулата за молната маса:

$$n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \Rightarrow q = F \cdot z \cdot \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

Замества се $q = I \cdot t$:

$$I \cdot t = F \cdot z \cdot \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

Редукция на сребърните йони на катода: $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} \Rightarrow z = 1 \Rightarrow I \cdot t = F \cdot \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$

И накрая се изчислява силата на тока, протичащ през разтвора:

$$I = \frac{F \cdot m(\text{Ag})}{t \cdot M(\text{Ag})} = \frac{96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{g}}{60 \text{s} \cdot 107,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,98 \cdot 10^{-2} \frac{\text{C}}{\text{s}} = 2,98 \cdot 10^{-2} \text{A} = 29,8 \text{mA}$$

00. Прав ток с големина $I = 1,2 \text{A}$ протича за време $t = 25 \text{min}$ през подкиселен разтвор на никелов(II) сулфат. Добивът по ток съставлява $\eta = 95\%$. Колко грама никел ще се получат на катода?

Реакцията на катода: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

Записва се изразът за електричния заряд, преминал през разтвора:

$$q_{\text{theor}} = z \cdot F \cdot n(\text{Ni}), \quad z = 2 \Rightarrow \\ q_{\text{theor}} = 2 \cdot F \cdot n(\text{Ni})$$

След това се използва дадения добив по ток (q_{theor} е теоретичния електричен заряд, необходим за реакцията, q_{exp} е електричния заряд, който протича през разтвора в експеримента, I_{exp} е силата на тока по време на опита):

$$\eta = \frac{q_{\text{theor}}}{q_{\text{exp}}} = 0,95 \Leftrightarrow q_{\text{theor}} = \eta \cdot q_{\text{exp}} = \eta \cdot I_{\text{exp}} \cdot t \Rightarrow$$

Двете уравнения за q_{theor} се приравняват и от полученото уравнение се изчислява количеството отделен метален никел на катода.

$$2 \cdot F \cdot n(\text{Ni}) = \eta \cdot I_{\text{exp}} \cdot t \Leftrightarrow \\ n(\text{Ni}) = \frac{\eta \cdot I_{\text{exp}} \cdot t}{2F} = \frac{0,95 \cdot 1,2 \text{A} \cdot 25 \cdot 60 \text{s}}{2 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

С помощта на молната маса на никела се изчислява масата на отлечения никел.

$$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g/mol} \\ m(\text{Ni}) = M(\text{Ni}) \cdot n(\text{Ni}) = 58,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8,9 \cdot 10^{-3} \text{mol} = 0,52 \text{g}$$

Задачи: (използвайте $F = 96500 \text{ C/mol}$)

1. Колко грама сребро ще се утаят на повърхността на катода, ако през разтвора протича ток със сила $I = 3,5 \text{ A}$ в продължение на $t = 1,5 \text{ h}$? Добивът по ток е 98%.
2. Медна пластинка с площ 350 cm^2 трябва да бъде покрита от двете си страни с никел при плътност на тока $i = 3,8 \text{ A/dm}^2$. Добивът по ток е 95%. Колко грама никел се отлагат върху пластинката за $1 \text{ h } 45 \text{ min}$?

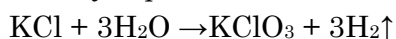
Плътността на тока се дефинира като големината на електричния ток, която протича през единица площ на електрода:

$$i = \frac{I}{S}; [i] = \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

3. Медна сплав съдържа около 65% мед. Сплавта ($m = 1,085 \text{ g}$) се разтваря в сярна киселина с добавяне на окислител, за да се разтвори и медта. Изчислете приблизително колко време ще е необходимо на ток с големина $I = 0,45 \text{ A}$ да превърне всички медни йони от разтвора в простото вещество, ако добивът по ток е 92%.
4. Апаратът на Хофман е предназначен за електролиза на вода. Колко време трябва да протича ток през апарата, ако искаме да получим 75 cm^3 „гърмящ газ“ (стехиометрична смес от водород и кислород)? Големината на тока е $I = 0,8 \text{ A}$ и добивът по ток е 98%. $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$
5. В миналото са се използвали аналитични везни (много точни везни за химични цели) с теглилки, които са позлатени, за да не кородират.
 - а) Колко грама злато се отлагат на катода при електролиза на разтвор на злато(III) сол за 2,6 часа при добив по тока 99,7% и големина на тока: $I = 0,35 \text{ A}$?
 - б) Каква е дебелината на слоя злато върху общата повърхност $S = 105,0 \text{ cm}^2$ на тегилката? Плътността на златото: $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$
6. Колко грама калиев хлорат (Бертолетова сол) ще се получат, ако ток с големина $I = 4,5 \text{ A}$ протича 3,4 часа през разтвор на калиев хлорид? Добивът по ток е 85%. По време на електролизата протичат следните реакции:

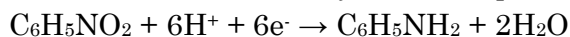


Или сумарно:



Напишете уравненията на полуреакциите, които се извършват на катода и анода по време на електролизата.

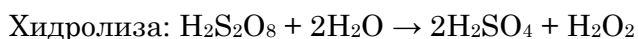
7. Аналин може да се получи с електролитна редукция на нитробензен:



Колко ампер-часа (A.h) електричен заряд са необходими за получаването на $1,00 \text{ kg}$ анилин при добив по ток 92,0%?

За целта открийте връзката между мерната единица ампер-час и системната единица кулон. Напишете също полуреакциите, които се случват на катода и на анода по време на електролизата.

8. Колко ампер-часа електричен заряд са необходими за получаването на $1,5 \text{ kg}$ 30%-ен разтвор водороден пероксид? За получаването му се използва разтвор на KHSO_4 , който се подлага на електролиза:



Подготовка за олимпиади по химия

Добивът по ток съставлява 78%, а добивът при хидролизата на пероксодисярната киселина и последващата вакуум-дестилация на водородния пероксид е 90%.

Допълнително задачи за електролиза можете да потърсите в стари международни олимпиади, също преди 2013 на националния кръг за 4. възрастова група има не малко такива задачи.

Желая ви весели празници и приятно решаване!

Източници:

Hübschmann, Ulr.; Links, Erwin; Einführung in das chemische Rechnen, 8. Auflage, 1992

Wikipedia