

4.4.2 Faradayovy zákony elektrolýzy

Předpoklady: 4401,

Při elektrolýze se na katodě může vylučovat čistý kov. Chceme toho využít při galvanickém pokovování \Rightarrow **otázky:**

- Kolik kovu vznikne?
- Jak dlouho máme pustit proud?
- Jakou má mít proud velikost?

Hmotnost vyloučeného kovu (m), odpovídá hmotnosti jednoho atomu a počtu vyloučených atomů
 $\Rightarrow m = m_0 \cdot N_a$

- m_0 **hmotnost 1 atomu** \Rightarrow spočteme $m_0 = \frac{M_m}{N_A}$ (M_m - molární hmotnost (pozor udává se v gramech na mol), N_A - počet částic v 1 molu)
- N_a **počet vyloučených atomů** \Rightarrow kov se vylučuje průchodem proudem \Rightarrow počet vyloučených atomů bude úměrný počtu přenesených elektronů a nepřímo úměrný počtu elektronů přenesených jedním iontem $\Rightarrow N_a = \frac{N}{\nu}$ (ν mocnost kationtu, N počet přenesených elektronů)
 - $\Rightarrow N = \frac{Q}{e}$ (e náboj elektronu, Q přenesený náboj) $\Rightarrow N_a = \frac{N}{\nu} = \frac{Q}{e \cdot \nu}$

Dosadíme do počátečního vztahu: $m = m_0 \cdot N_a = \frac{M_m}{N_A} \cdot \frac{Q}{e \cdot \nu} = \frac{M_m \cdot Q}{N_A \cdot e \cdot \nu}$.

Můžeme vyjádřit náboj pomocí proudu $Q = I \cdot t \Rightarrow m = \frac{M_m \cdot Q}{N_A \cdot e \cdot \nu} = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{N_A \cdot e \cdot \nu}$.

Teď můžeme spočítat, jak dlouho máme nechat zapnutý proud o známé velikosti, aby se mi vyloučilo požadované množství kovu.

Většinou se náš vzorec používá v jiném tvaru:

$$N_A \cdot e = F \text{ Faradayova konstanta} \Rightarrow F = N_A \cdot e = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{N_A \cdot e \cdot \nu} = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{F \cdot \nu}$$

Vzorec se dá rozdělit do dvou Faradayových zákonů:

1. Faradayův zákon

Hmotnost vyloučené látky je přímo úměrná náboji, který prošel elektrolytem $\Rightarrow m = k \cdot Q$
konstanta k se značí A (elektrochemický ekvivalent) $\Rightarrow m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t$

2. Faradayův zákon

Elektrochemický ekvivalent určíme podle vzorce: $A = \frac{M_m}{F \cdot \nu}$.

A se liší pro různé látky (různá M_m) i pro 1 látku v různých sloučeninách (různé ν).

Př. 1: Na pomědění ocelové desky je potřeba 0,1g Cu. Urči, jak dlouho musí pomědění probíhat, jestliže elektrolytem prochází proud o velikost 0,5A. Pomědění probíhá pomocí roztoku modré skalice.

$$I = 0,5 \text{ A} \quad , \quad m = 0,1 \text{ g} = 10^{-4} \text{ kg} \quad , \quad M_m = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,35 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \\ N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \quad , \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \quad , \quad t = ?$$

modrá skalice (síran měďnatý): $\text{CuSO}_4 \Rightarrow \nu = 2$ (měď má oxidační číslo 2+)

$$m = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{N_A \cdot e \cdot \nu}$$
$$t = \frac{m \cdot N_A \cdot e \cdot \nu}{M_m \cdot I}$$
$$t = \frac{10^{-4} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2}{6,35 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5} \text{ s} = 607 \text{ s} = 10 \text{ min}$$

Pomědění musí probíhat přibližně 10 minut.

Př. 2: Urči elektrochemický ekvivalent stříbra v dusičnanu stříbrném.

$$M_m(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,079 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad F = 9,65 \cdot 10^4 [\text{C/mol}] \quad , \quad A = ?$$

Dusičnan stříbrný: $\text{AgNO}_3 \Rightarrow \nu = 1$

$$A = \frac{M_m}{F \cdot \nu} = \frac{1,079 \cdot 10^{-1}}{9,65 \cdot 10^4 \cdot 1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Elektrochemický ekvivalent stříbra v dusičnanu stříbrném je $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Př. 3: Jednostranné poniklování kovové destičky s povrchem $S = 100 \text{ cm}^2$ trvalo při proudu $I = 0,4 \text{ A}$ 4 hodiny. Urči tloušťku vrstvy niklu, pokud byl použit nikl ve sloučenině s oxidačním číslem 2.

$$I = 0,4 \text{ A} \quad , \quad M_m = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,87 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad \nu = 2 \quad , \\ S = 100 \text{ cm}^2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \quad , \quad t = 4 \text{ hod} = 14400 \text{ s} \quad , \quad \rho = 8900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad , \quad d = ?$$

Hmotnost niklu: $m = V \cdot \rho = S \cdot d \cdot \rho$ (plocha destičky krát tloušťka vrstvy)

Faradayův zákon: $m = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{F \cdot \nu}$

$$\frac{M_m \cdot I \cdot t}{F \cdot \nu} = S \cdot d \cdot \rho$$
$$d = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{F \cdot \nu \cdot S \cdot \rho} = \frac{5,87 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4 \cdot 14400}{9,65 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 8900} \text{ m} = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 19,7 \mu\text{m}$$

Vrstvička niklu měla tloušťku $19,7 \mu\text{m}$.

Př. 4: Ocelový plech má rozměry 100 x 20 x 0,5 cm. Urči jak dlouho je nutné plech elektrolyticky pozinkovávat proudem 10 A, má-li se na něm vytvořit ochranná vrstva o tloušťce 0,005 mm. Zinek má v použité sloučenině oxidační číslo 2.

$$d = 0,005 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad , \quad a = 100 \text{ cm} = 1 \text{ m} \quad , \quad b = 20 \text{ cm} = 0,2 \text{ m} \quad , \\ c = 0,5 \text{ cm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Musíme spočítat objem zinku, který se musí vyloučit na plechu.

Původní objem plechu: $V_0 = abc = 1 \cdot 0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

Objem pozinkovaného plechu (všechny rozměry se zvětšily o dvojnásobek tloušťky pozinkování):

$$V = (a + 2d)(b + 2d)(c + 2d) = (1 + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-6})(0,2 + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-6})(5 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}) \text{ m}^3 = 1,0021 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$
$$\Delta V = V - V_0 = 1,0021 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Hmotnost vyloučeného zinku: $m = V \rho$

$$\rho = 7130 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$$

$$m = V \rho = 2,1 \cdot 10^{-6} \cdot 7130 \text{ kg} = 0,015 \text{ kg}$$

Určíme dobu elektrolýzy:

$$I = 10 \text{ A} \quad , \quad m = 0,015 \text{ kg} \quad , \quad M_m = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,54 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ,$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad \nu = 2 \quad , \quad t = ?$$

$$m = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{F \cdot \nu}$$

$$t = \frac{m \cdot F \cdot \nu}{M_m \cdot I}$$

$$t = \frac{0,015 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 2}{6,54 \cdot 10^{-2} \cdot 10} \text{ s} = 4427 \text{ s} = 1 \text{ hod } 14 \text{ min}$$

Ocelová deska se bude pokovená za 1 hodinu a 14 minut.

Shrnutí: Množství kovu vyloučeného na katodě určuje Faradayův zákon elektrolýzy

$$m = \frac{M_m \cdot Q}{N_A \cdot e \cdot \nu} = \frac{M_m \cdot I \cdot t}{N_A \cdot e \cdot \nu} \quad .$$