

R4 ELEKTRICKÝ PROUD V KAPALINÁCH A PLYNECH

R4.1 Faradayovy zákony pro elektrolýzu

V čl. 4.2 jsou uvedeny základní poznatky o elektrolýze. Nyní si děje na elektrodách vyložíme podrobněji. Každý iont, který při elektrolýze dospěje k elektrodě, přijme nebo odevzdá elektrodě několik elektronů a přemění se v elektricky neutrální molekulu. Počet elementárních nábojů e potřebných pro vyloučení jedné molekuly označíme z . Projde-li povrchem elektrody celkový náboj $Q = It$, je počet vyloučených molekul

$$N = \frac{Q}{ze}.$$

Toto číslo vynásobíme hmotností m_m jedné molekuly

$$m_m = \frac{M_m}{N_A}$$

(M_m je molární hmotnost vyloučené látky, N_A je Avogadrova konstanta) a dostaneme celkovou hmotnost vyloučené látky

$$m = m_m N = \frac{M_m}{N_A e z} Q = \frac{M_m}{F z} Q.$$

Veličina F je významná fyzikální konstanta a na počest anglického fyzika M. FARADAYE  ji nazýváme **Faradayova konstanta**.

V jednom molu libovolné látky je stejný počet molekul, popř. atomů, a vyjadřuje ho Avogadrova konstanta N_A ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Faradayova konstanta představuje elektrický náboj, kterým se při elektrolýze vyloučí 1 mol látky:

$$\begin{aligned} F &= N_A e = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = \\ &= 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Zákonitosti dějů při elektrolýze

1. Faradayův zákon (viz čl. 4.2)

Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q , který prošel

elektrolytem,

$$m = AQ = AIt.$$

Konstanta úměrnosti A , která je pro danou látku charakteristická, se nazývá **elektrochemický ekvivalent látky**. Je definován jako podíl molární hmotnosti látky a náboje potřebného k vyloučení jedné molekuly dané látky:

$$A = \frac{M_m}{Fz}.$$

Jednotka elektrochemického ekvivalentu $[A] = \text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$. Vzhledem k malým hmotnostem látek vyloučených při elektrolýze se častěji používá jednotka $\text{mg} \cdot \text{C}^{-1} = 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$.

Příklad

Určete elektrochemický ekvivalent mědi, která se při elektrolýze vylučuje z roztoku CuSO_4 .

Řešení

Relativní atomová hmotnost mědi $A_r(\text{Cu}) = 63,546$. Molární hmotnost mědi:

$$M_m \doteq A_r \cdot 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 63,546 \cdot 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Poznámka: Molární hmotnost je určena vztahem

$$\begin{aligned} M_m &= A_r m_u N_A = A_r \cdot 1,660 \cdot 10^{-27} \text{kg} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \doteq \\ &\doteq A_r \cdot 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

kde m_u je atomová hmotnostní konstanta.

Elektrolytem je roztok CuSO_4 , na katodě se vylučují kationty Cu^{2+} , a tedy $z = 2$. Elektrochemický ekvivalent mědi:

$$\begin{aligned} A &= \frac{M_m}{Fz} = \frac{63,546}{9,648 \cdot 10^4 \cdot 2} \text{kg} \cdot \text{C}^{-1} = \\ &= 0,329 \cdot 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{C}^{-1} = 0,329 \text{mg} \cdot \text{C}^{-1}. \end{aligned}$$

Z výsledku vyplývá, že při stálém proudu 1 A se na katodě z roztoku CuSO_4 za 1 s vyloučí 0,329 mg mědi.

Elektrochemické ekvivalenty některých látek jsou v MFChT.

2. Faradayův zákon

Látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní. (Mohou se v chemické sloučenině navzájem nahradit, nebo se mohou beze zbytku sloučit.)

Úlohy

- 1 Jaký je fyzikální význam Faradayovy konstanty?
- 2 Určete elektrochemický ekvivalent niklu v roztoku síranu nikelnatého NiSO_4 . Relativní atomová hmotnost niklu je 58,71.
- 3 Jak dlouho musí roztokem síranu nikelnatého procházet proud 5,0 A, aby se na katodě o povrchu $2,1 \text{ dm}^2$ vyloučila vrstva niklu silná 0,020 mm? Hustota niklu je $8\,900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jaká elektrická práce se při tom spotřebuje, jestliže napětí mezi katodou a anodou je 3,5 V?
- 4 Jaké je látkové množství vodíku, který se vyloučí na katodě Hofmannova přístroje proudem 0,50 A za 30 minut? (Na vyloučení jedné molekuly H_2 potřebujeme 2 elementární náboje.) Jaký objem bude mít vyloučený vodík za normálních podmínek?
- 5 Nakreslete schéma obvodu, ve kterém jsou sériově zapojeny tři elektrolytické nádoby s vodnými roztoky AgNO_3 , CuCl a CuSO_4 . Jaké množství mědi se vyloučí na katodě v druhé a třetí nádobě za dobu, za kterou se v první nádobě vyloučí 108 g stříbra?
- 6 Jak velký povrch musí mít anoda elektrolytického kondenzátoru o kapacitě $100 \mu\text{F}$, je-li tloušťka dielektrika 10^{-4} mm a relativní permitivita 10?

R4.2 Voltampérová charakteristika elektrolytického vodiče

Vedení elektrického proudu v elektrolytu zprostředkují kladné a záporné ionty. Pokud by tyto částice nereagovaly s kovovými elektrodami ponořenými do elektrolytu, probíhalo by vedení elektrického proudu obdobně jako u kovových vodičů. Tak je tomu při pokusu podle obr. R4-1. Na něm je znázorněna elektrolýza roztoku CuSO_4 v nádobě s měděnými elektrodami. Na katodě se z elektrolytu vylučuje měď a na anodě stejné množství mědi přechází do roztoku. Charakter elektrod, koncentrace elektrolytu, a tedy ani jeho vodivost se nemění.