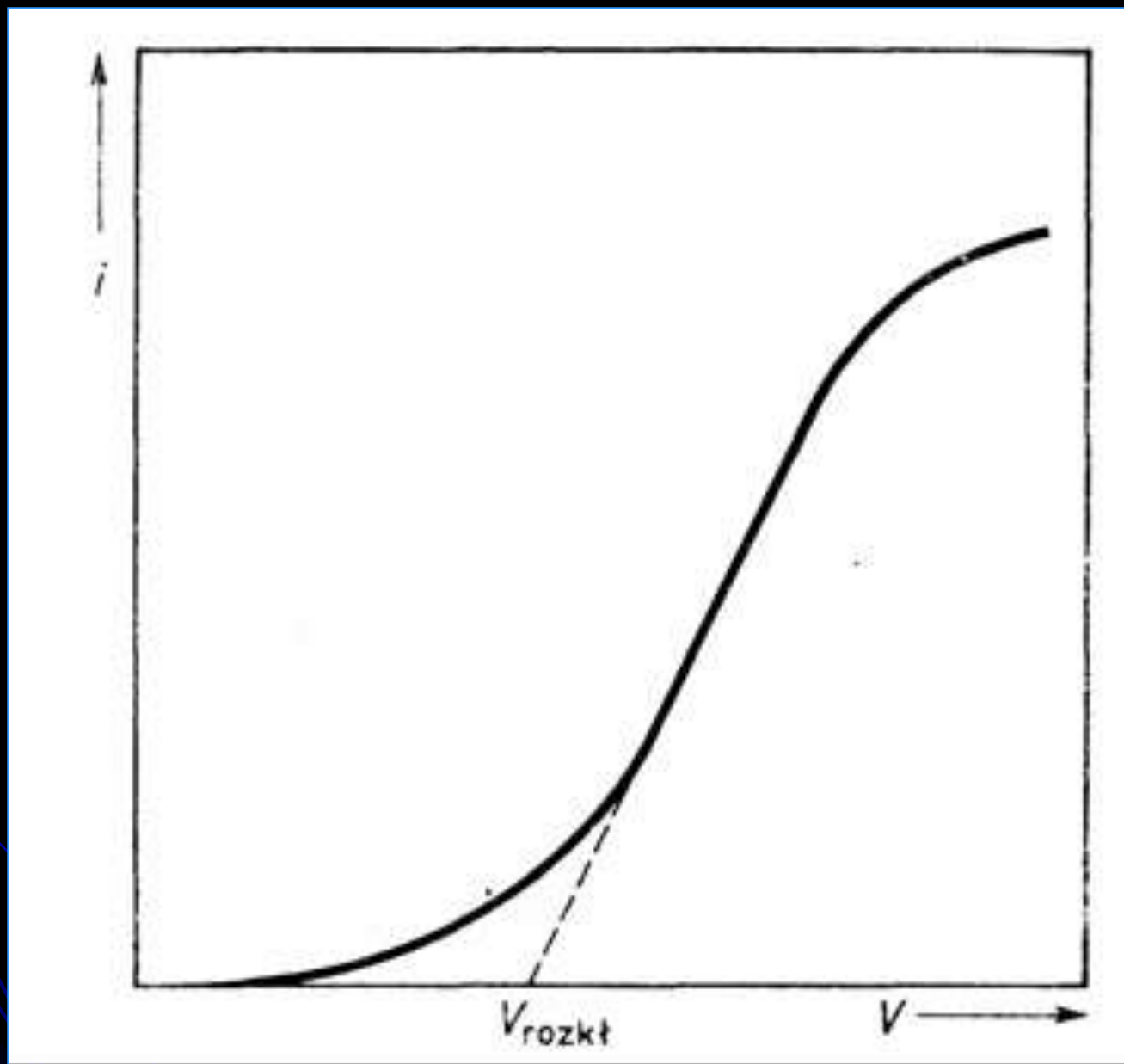


Elektrochemia elektroliza

Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrolizy i sposób określenia napięcia rozkładu



I prawo Faraday'a

masa wydzielonej substancji na elektrodach podczas elektrolizy jest proporcjonalna do natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy

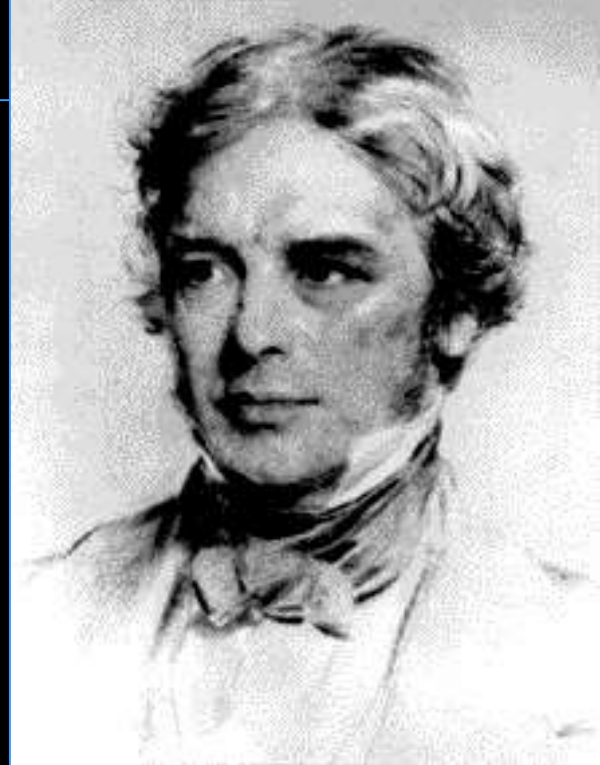
$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

II prawo Faraday'a:

do wydzielenia na elektrodach jednego gramorównoważnika chemicznego dowolnej substancji podczas elektrolizy potrzebna jest — niezależnie od warunków przeprowadzania procesu — zawsze ta sama ilość elektryczności, wynosząca w przybliżeniu 96 500 kulombów.

Stała Faradaya F jest to ilość elektryczności związana z molem elektronów.

$$\frac{96500\text{C}}{6,023 \cdot 10^{23} e} = 1,602 \cdot 10^{-19}$$



Michael Faraday
(1791-1867)

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Z roztworu wodnego zawierającego CuSO_4 w stężeniu $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ wydzielano elektrolitycznie miedź, kontrolując potencjał katody. Przy jakim potencjale katody rozpocznie się wydzielanie miedzi i jaki powinien być ten potencjał, by zapewnić wydzielenie 99,99% jonów Cu^{2+} . Zaniedbać nadnapięcie wydzielania metalu. Potencjał standardowy półogniwa $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ wynosi $0,345 \text{ V}$ w temp. 298 K .

Rozwiązanie:

Wydzielanie metalu na katodzie może nastąpić wówczas, gdy potencjał jej jest niższy od potencjału półogniwa $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ pomniejszonego o nadpotencjał wydzielania.

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} \cong E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + 0,0295 \log c_{\text{Cu}^{2+}} = \\ &= 0,345 + 0,0295 \log 10^{-2} = 0,286 [\text{V}] \end{aligned}$$

Po wydzieleniu 99,99% Cu stężenie jonów Cu^{2+} zmaleje do $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Potencjał katody będzie wówczas równy:

$$E = 0,345 + 0,0295 \log 10^{-6} = 0,168 \text{ V}$$

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Mieszanka zawierająca stopiony Al_2O_3 w kriolicie poddano elektrolizie przepuszczając prąd w czasie 50 minut o natężeniu 20A. Obliczyć objętość wydzielonego tlenu oraz masę wydzielonego glinu.

Rozwiązanie:

Ładunek, który przepłynie przez elektrolizer: $Q=50 \cdot 60 \cdot 20= 6000 \text{ C}$

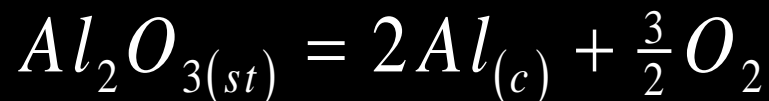
Spowoduje on wydzielenie:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{6000}{96500} \cdot \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 3,48 \text{ dm}^3$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{6000}{96500} \cdot \frac{27}{3} = 5,6 \text{ g}$$

Przykład korzystania z praw Faraday'a

Glin produkuje się przez elektrolizę nasyconego roztworu tlenku glinu w stopionym kriolicie. Znaleźć przybliżoną wartość napięcia rozkładowego Al_2O_3 w temp. 1223 K i pod ciśnieniem standardowym wiedząc, że w temp. 293 K standardowe molowe ciepło tworzenia Al_2O_3 wynosi $-1646 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ standardowe molowe entropie reagentów są równe $52,61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, dla tlenku glinu, $27,78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla glinu $205,10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla tlenu. Glin topi się w temp. 931,7 K, a molowe ciepło topnienia wynosi $10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Powinowactwo standardowe tej reakcji w temp. 1223 K będzie równe:

$$A_{1223}^0 = -\Delta H_{r,1223}^0 + 1223\Delta S_{r,1223}^0$$

Wartości $\Delta H_{r,1223}$ obliczymy uwzględniając jedynie efekt cieplny przemiany fazowej:

$$\Delta H_{r,1223}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + 2\Delta H_{top,Al}^0 = 1646 + 2 \cdot 10,7 = 1667 [\text{kJ}]$$

Przykład (cd)

$$\Delta S_{r,1223}^{\circ} = \sum v_i S_{i,298}^{M,O} + 2 \frac{\Delta H_{top,Al}^{M,O}}{T_{top}} =$$
$$= 2 \cdot 27,78 + 1,5 \cdot 205,10 - 52,61 + 2 \frac{10700}{931,7} = 333,57 [J \cdot K^{-1}]$$

$$A_{1223}^{\circ} = -1667 + 1223 \cdot 333,57 \cdot 10^{-3} = -1259 [kJ]$$

W reakcjach elektrodowych bierze udział 6 elektronów na każdą cząsteczkę Al_2O_3 :

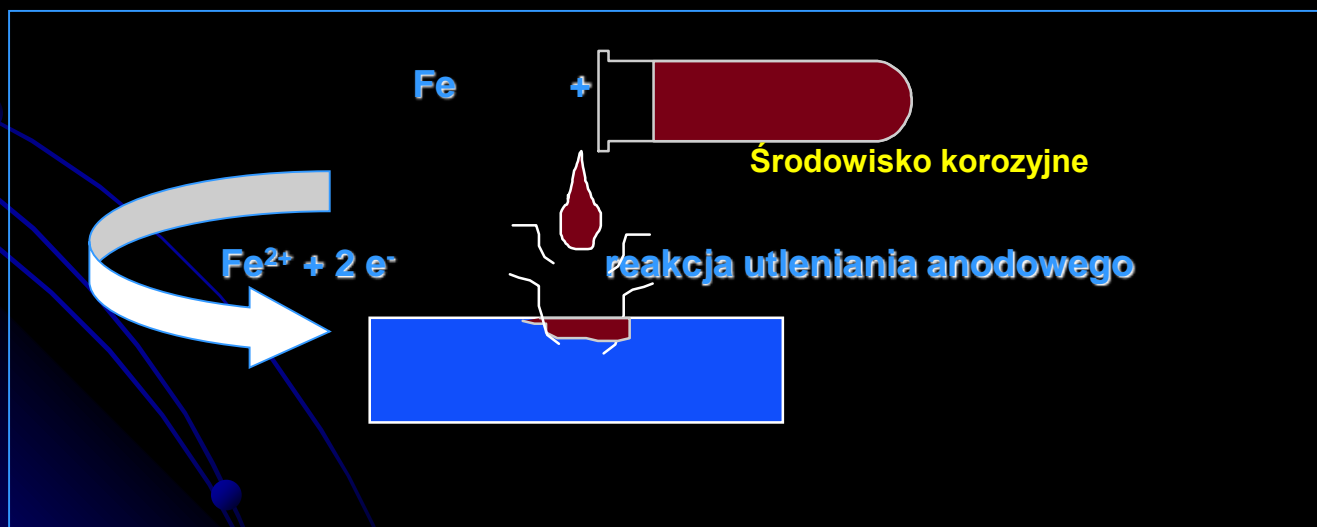
$$V_{rozkl} = \frac{|A^{\circ}|}{n \cdot F} = \frac{1259 \cdot 10^3}{6 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 2,17 [V]$$

ZJAWISKO KOROZJI

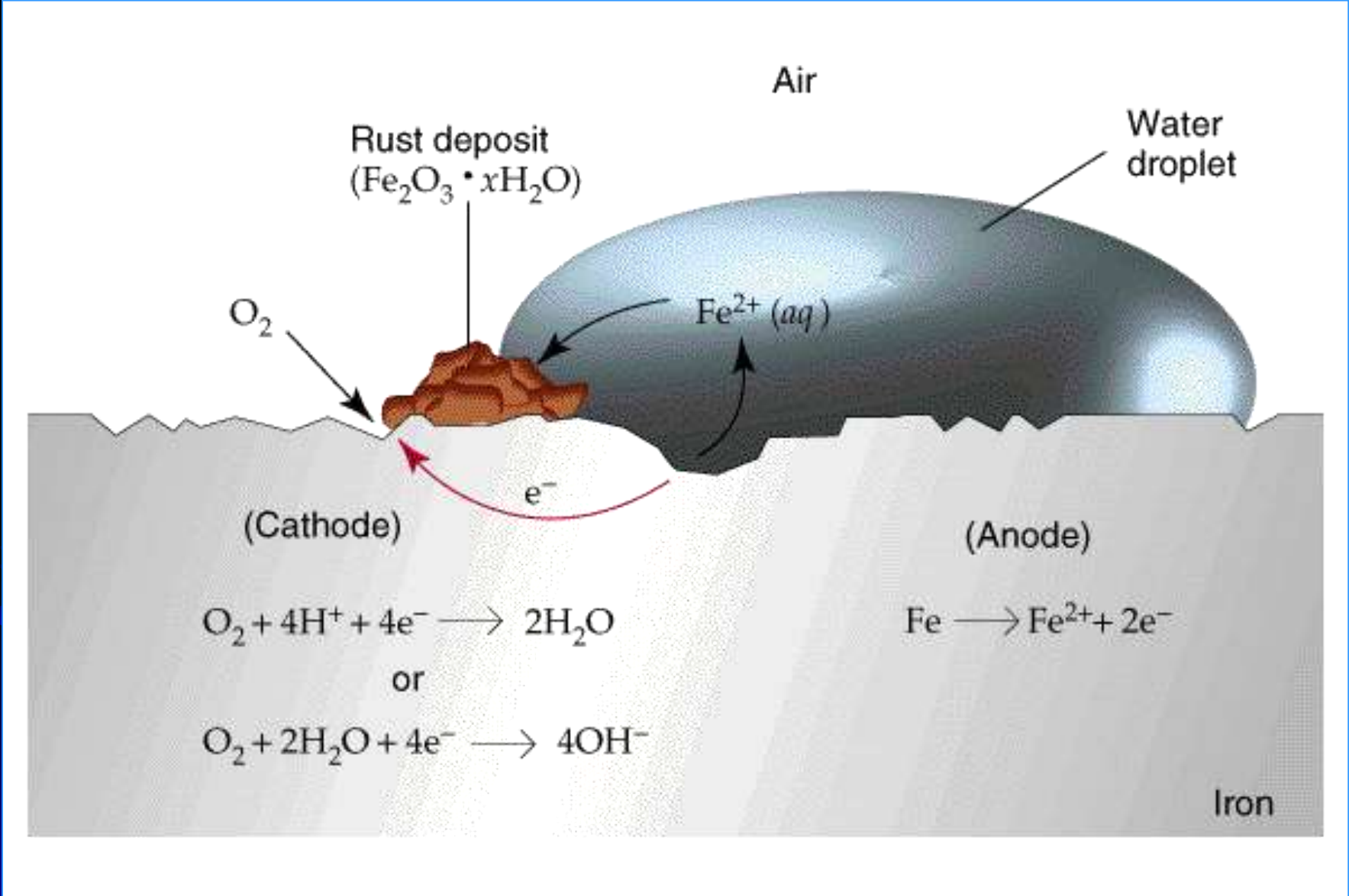
- ponieważ $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+}) < E^{\circ}_{\text{red}}(\text{O}_2)$ żelazo może zostać utlenione przez tlen:
katodowo: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
anodowo: $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.
- tlen rozpuszczony w wodzie na ogół wywołuje utlenienie żelaza
- Fe^{2+} może spontanicznie utleniać się do Fe^{3+} tworząc rdzę ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$)



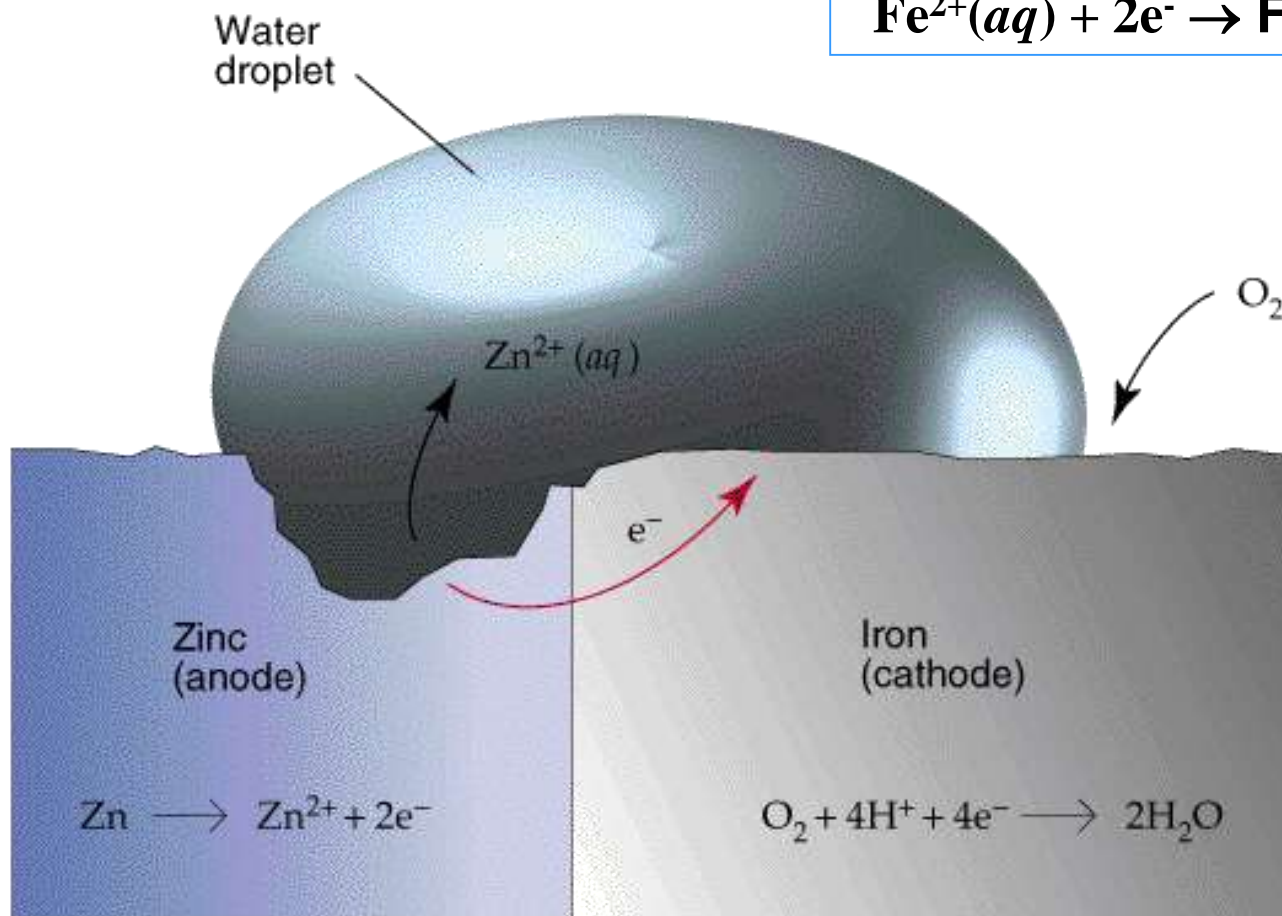
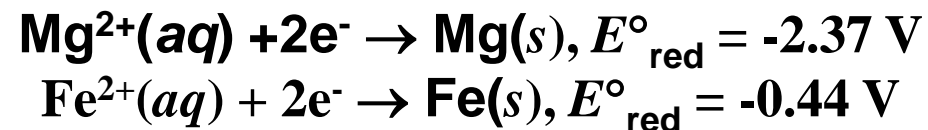
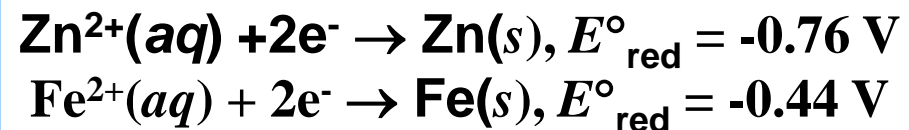
Podstawowy mechanizm korozji



Mechanizm korozji



Ochrona protektorowa



Ochrona protektorowa

