

Лабораторная работа № 2-13

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ФАРАДЕЯ

С.И. Валянский

Цель работы

Изучение законов электролиза. Определение постоянной Фарадея, элементарного электрического заряда и числа Авогадро из экспериментально найденной зависимости объемов водорода и кислорода и затраченного на это заряда при электролизе водного раствора карбоната натрия.

Теоретическое введение

Химические процессы, протекающие под действием электрического тока на электродах, погруженных в электролит называют электролизом. Количество образовавшегося вещества связано с количеством электричества, пропущенного через электролит.

Законы Фарадея – основные законы электролиза, отражающие общий закон сохранения вещества в условиях протекания электрохимической реакции.

Согласно *первому закону Фарадея* масса вещества m , выделившегося на каждом из электродов при прохождении электрического тока I , прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшему через электролит. Количество электричества $Q = It$, если I не зависит от t ; в противном случае масса m пропорциональна $\int_{t_1}^{t_2} Idt$, где t_1 и t_2 – моменты включения и выключения тока.

Согласно *второму закону Фарадея* отношение масс различных веществ, претерпевающих химические превращения на электродах при прохождении одинаковых электрических зарядов через электролит равно отношению их химических эквивалентов. (*Химический эквивалент* – это

число килограммов элемента или соединения, которое взаимодействует с одним киломолем атомов (1,0078 кг) водорода или заменяет его в соединениях.)

Оба эти закона можно записать в виде одного уравнения:

$$m = \frac{Q\mu}{Fz} \quad (13.1)$$

где m – масса вещества выделившаяся на электроде, Q – количество электричества, μ – молярная масса вещества, участвующего в электролизе, z – число элементарных зарядов, соответствующее превращению одной молекулы этого вещества, F – постоянная Фарадея, равная $9,648456 \cdot 10^7$ Кл/кмоль.

Оба закона Фарадея абсолютно точны, если ионами электролита переносятся всё прошедшее через него количество электричества. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от этих законов могут быть связаны с неучтенными побочными электрохимическими реакциями (например, выделение газообразного водорода при электроосаждении некоторых металлов) или с частичной электронной проводимостью (например, при электролизе некоторых расплавов).

Системы, в которых полностью исключены указанные причины кажущихся отклонений от закона Фарадея, получили название кулометров; их использование позволяет по количеству образовавшихся продуктов электролиза точно определить количество пропущенного электричества.

При прохождении через электролит количества электричества 1 F (фарадей) = $9,6485 \cdot 10^7$ Кл выделяется один химический эквивалент (т.е. эквивалентная масса) любого вещества. Следовательно, масса, выделяемая при прохождении 1 Кл (кулон), равна 1 экв., деленному на $9,6485 \cdot 10^7$.

Количество электричества, необходимое для образования 1 экв. любого вещества, одинаково для всех веществ; оно равно $9,6485 \cdot 10^7$ Кл и называется *числом Фарадея* или *постоянной Фарадея* (фундаментальная физическая константа).

Эта закономерность широко применяется на практике. Исходя из количества затраченного электричества, можно рассчитать массу выделившегося вещества, или наоборот, а также оценить, какое количество электричества потребуется для получения определенной массы вещества.

Законы Фарадея сыграли важную роль в понимании природы химической связи и развития атомно-молекулярной теории.

Скорости электродных реакций зависят от состава и концентрации электролита, от материала электрода, электродного потенциала, температуры и ряда других факторов. Скорость каждой электродной реакции определяется скоростью переноса электрических зарядов через единицу поверхности электрода в единицу времени; мерой скорости, следовательно, служит плотность тока.

Обычно электролиз проводят в электрохимических ячейках на электродах, соединенных с внешним источником тока. Электрохимические ячейки бывают двух типов: гальванические элементы и электролитические ячейки (электролизеры). Гальванические элементы, преобразующие химическую энергию в электрическую, составляют основу источников тока — батарей и аккумуляторов, а также топливных элементов. В электролитической ячейке реакции на границе раздела электрод-электролит протекают за счет внешнего источника электрической энергии; последняя превращается в химическую энергию продуктов реакций, протекающих на электродах. Отметим, что одна и та же ячейка в зависимости от режима работы может вести себя либо как гальванический элемент, либо как электролизер. Так, автомобильный свинцовый аккумулятор действует как гальванический элемент, когда используется для запуска двигателя (при этом он разряжается), и как электролизер, когда заряжается от автомобильного генератора или от зарядного устройства.

Электролиты, вещества, обладающие *ионной проводимостью*; их называют также *проводниками второго рода*, так как прохождение тока через них сопровождается переносом вещества. К электролитам относятся, например, водные растворы кислот. Чтобы пропустить электрический ток через раствор электролита, в него опускают две металлические или угольные

пластины – электроды – и соединяют их с полюсами источника постоянного тока. Положительный электрод называют *анодом*, отрицательный – *катодом*. На аноде, изготовленном из инертного материала, например платины или угля, в водном растворе выделяется газообразный кислород. Цинковые, медные или кадмиевые аноды под действием электрического тока сами постепенно растворяются; газ в этом случае не образуется.

В 1833 г. М.Фарадей предположил, что ток через электролит переносят электрически заряженные частицы – ионы, которые появляются под действием тока. Предполагалось, что на электродах ионы теряют заряд, при этом на катоде из катионов образуются атомы металла или водорода, а на аноде из анионов – галогены или кислород.

В 1884 г. шведский физикохимик С. Аррениус высказал предположение, что соли, кислоты и основания при растворении в подходящем растворителе (например, в воде) распадаются (диссоциируют) на ионы. Например, хлорид натрия NaCl диссоциирует на ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- . Электрический ток в самом процессе диссоциации никак не участвует, он лишь направляет ионы к соответствующим электродам.

Согласно Аррениусу, *степень диссоциации*, т.е. доля молекул, распавшихся на ионы, возрастает по мере разбавления раствора.

Поскольку для осаждения или нейтрализации 1 экв. любого вещества требуется одно и то же количество электричества, очевидно, что заряд, переносимый ионами, содержащимися в 1 экв., одинаков для всех веществ. Число эквивалентов в одном моле ионов равно валентности иона, поэтому число единичных зарядов (электронов), переносимых ионом, можно отождествить с его валентностью. Таким образом, у одновалентного катиона (например, Na^+ , K^+ , Ag^+) недостает одного электрона по сравнению с нейтральным атомом; этот катион переносит единичный положительный заряд. У двухвалентного катиона (например, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) недостает двух электронов, он переносит два единичных положительных заряда и т.д. Единичный отрицательный заряд одновалентного аниона (Cl^- , Br^-) создается одним избыточным по отношению к нейтральному атому электроном.

Электрохимические методы широко используются в различных отраслях промышленности. Электролиз – важнейший метод производства хлора и щелочей, многочисленных окислителей, получения фтора и фторорганических соединений. На электрохимических методах основано получение алюминия, магния, натрия, лития, бериллия, тантала, титана, цинка, рафинирование меди. Водород получают электролизом воды. В различных отраслях техники применяются защитные и декоративные гальванические покрытия, а также гальванические покрытия с заданными оптическими, механическими и магнитными свойствами. Анодное растворение металлов успешно заменяет механическую обработку твёрдых и сверхтвёрдых металлов и сплавов.

Понимание важнейших биологических процессов, например усвоения и использования энергии пищи, распространения нервного импульса, восприятия зрительного образа, невозможно без учёта электрохимических звеньев, связанных в первую очередь с функционированием биологических мембран.

Элементарный электрический заряд, e – наименьший электрический заряд, известный в природе. На его существование впервые с определённой точностью указал в 1874 г. английский учёный Дж. Стони. Его гипотеза вытекала из установленных Фарадеем законов электролиза. В 1881 г. он впервые вычислил величину электрического заряда одновалентного иона, равную $e = F/N_A$, где F – число Фарадея, N_A – число Авогадро. В 1911 г. величина элементарного электрического заряда была установлена прямыми измерениями Р. Милликена. Современное ее значение: $|e| = (1,6021892 \pm 0,0000046) \cdot 10^{-19}$ Кл.

Величина элементарного электрического заряда является константой электромагнитных взаимодействий и входит во все уравнения микроэлектродинамики. Он в точности равен величине электрического заряда электрона, протона и почти всех других заряженных элементарных частиц, которые тем самым являются материальными носителями наименьшего заряда в природе. Элементарный электрический заряд не может быть уничтожен; этот факт составляет содержание закона сохранения электрического заряда на микроэлектродинамическом уровне. Существуют

положительный и отрицательный элементарные электрические заряды, причём заряженная элементарная частица и её античастица имеют заряды противоположных знаков. Электрический заряд любой микросистемы и макроскопических тел всегда равен целому кратному от величины e (или нулю).

Описание экспериментальной установки

Общей вид экспериментальной установки приведен на рис. 13.1.

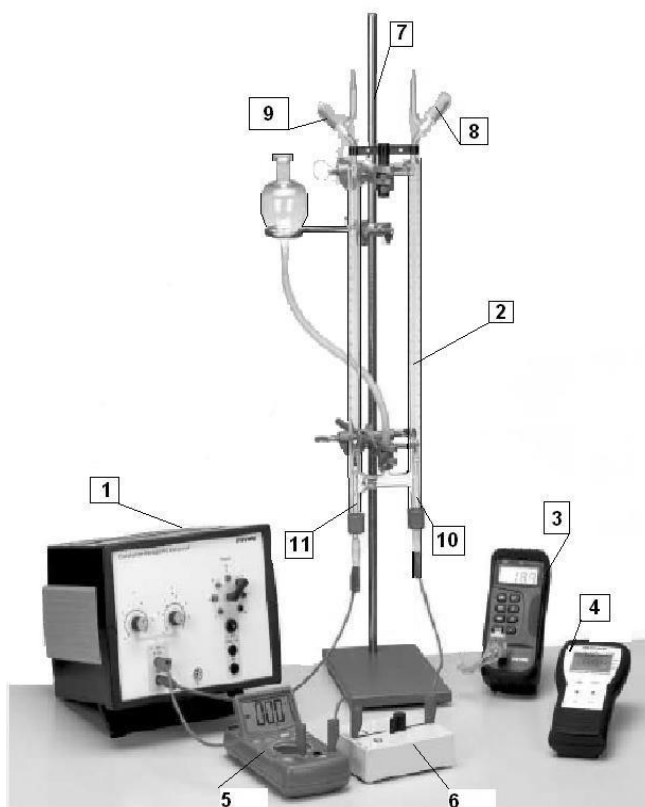


Рис. 13.1. Общий вид установки:

1 – источник постоянного тока; 2 – аппарат Гофмана; 3 – манометр; 4 – секундомер; 5 – миллиамперметр; 6 – выключатель и реостат; 7 – штатив; 8, 9 – краны; 10, 11 – платиновые электроды

Для разделения выделяющихся при электролизе газов используется аппарат Гофмана, представляющий собой три сообщающихся сосуда, в два из которых, заканчивающихся кранами Kp_1 и Kp_2 , вставлены электроды, а в третий вставлена воронка для наполнения сосудов электролитом (водный раствор карбоната натрия).

На крайних сосудах нанесены деления, позволяющие определять объем в миллилитрах, для измерения высоты уровня жидкости h . Установка Гофмана наполняется водой в которую добавляют некоторое количество карбоната натрия (лучше всего, чтобы концентрация Na_2CO_3 составляла 2...4 %) и с помощью электродов подключается к цепи, содержащий реостат R , амперметр mA , ключ K и источник постоянного тока V . (рис.13.2).

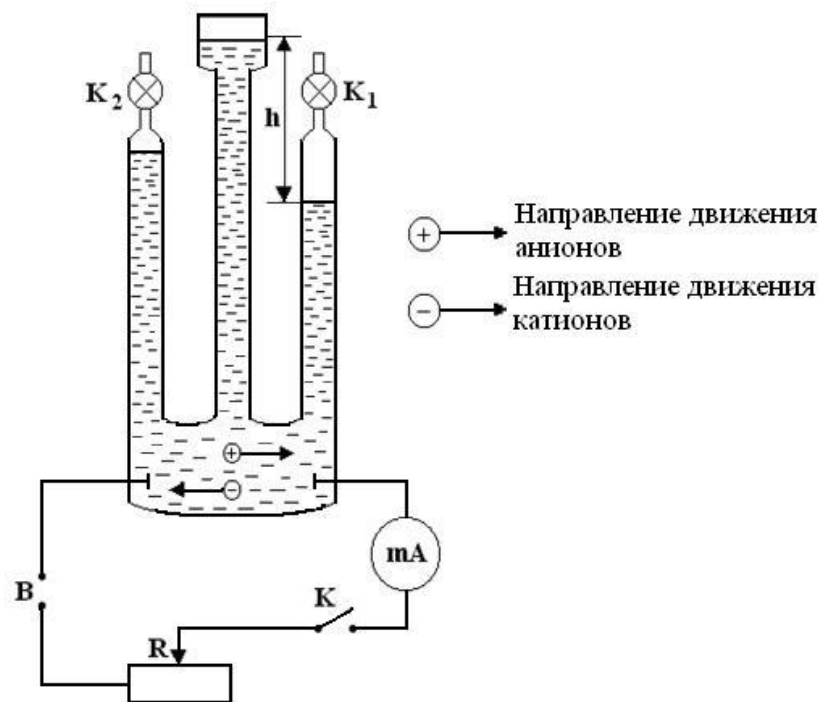
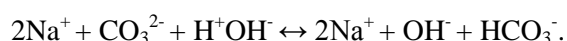


Рис. 13.2. Схема установки

Гидролиз карбоната натрия идет в два этапа. Запишем ионное уравнение первого этапа:



На втором этапе:



Ионы Na^+ могли бы соединиться с OH^- . Получился бы NaOH , но гидроксид натрия – это сильный электролит, то есть в водном растворе в виде молекулы NaOH существовать не может и он распадается на ионы Na^+ и OH^- . А ионы CO_3^{2-} могут соединиться с H^+ . В конечном счете, образуется угольная кислота – очень слабый электролит, который в водном растворе может находиться в состоянии молекул.

На катоде за счёт электрического тока происходит восстановление H^+ : $2\text{H}^+ + 2e \Rightarrow \text{H}_2$.

Водород при нормальных условиях газ, поэтому он выделяется из электролита в виде пузырьков.

Отрицательные ионы OH^- двигаются к аноду, отдают ему свой избыточный отрицательный заряд и образуют перекись водорода, которая, в свою очередь, распадается на воду и кислород. Гидроксид натрия NaOH , реагируя с угольной кислотой H_2CO_3 образует молекулу карбоната натрия и молекулу воды.

Таким образом, во время протекания тока через электролит одна молекула карбоната натрия Na_2CO_3 дает одну молекулу H_2 и один атом кислорода O . Следовательно, для выделения на аноде одной молекулы кислорода O_2 необходима диссоциация двух молекул Na_2CO_3 , при этом на катоде выделится две молекулы водорода (2H_2). Таким образом, при одних и тех же

термодинамических условиях объем выделившегося на катоде водорода будет в два раза больше объема выделившегося на аноде кислорода. Если выделившиеся газы собрать по отдельности, то по занимаемому ими объему при известном давлении и температуре можно определить число молекул того или иного газа, образовавшегося у электродов. Зная число молекул газа легко найти число ионов, а измерив перенесенный ими заряд Q , рассчитать заряд одного иона.

При прохождении тока через электролит в сосуде с отрицательным электродом будет накапливаться водород, а в сосуде с положительным электродом – кислород. Эти газы вытеснят из крайних сосудов электролит и в объеме над поверхностью электролита будет создано давление, которое будет уравновешиваться атмосферным давлением и давлением избыточного столба жидкости в среднем сосуде по отношению к уровню жидкости в крайних сосудах.

Определение постоянной Фарадея F

Если записать уравнение состояния идеального газа для двух моментов времени работы аппарата Гофмана: $P_1V_1 = \frac{m_1RT}{\mu}$ и $P_2V_2 = \frac{m_2RT}{\mu}$, то разность этих двух уравнений даст следующее:

$$P_2V_2 - P_1V_1 = \frac{(m_2 - m_1)RT}{\mu} \quad (13.2)$$

Изменение массы выделившегося газа можно сравнить, с той, которая получается по закону Фарадея (13.1):

$$m_2 - m_1 = \Delta m = \frac{\Delta Q \mu}{Fz} = \frac{(P_2V_2 - P_1V_1)\mu}{RT} \quad (13.3)$$

Из уравнения (13.3) можно выразить постоянную Фарадея:

$$F = \frac{ItRT}{(P_2V_2 - P_1V_1)z_1} \quad (13.4)$$

Для водорода $z_1 = 1$, а для кислорода $z_1 = 2$.

Определение величины элементарного электрического заряда

При протекании тока I в течение t секунд через электролит в направлении к катоду ионы водорода перенесут заряд:

$$Q^+ = It \quad (13.5)$$

Такой же заряд, но обратного знака, будет перенесен катионом к аноду.

Помня, что каждая молекула водорода образована из двух атомов водорода, можно определить число ионов водорода:

$$n^+ = 2 \frac{M}{m} \quad (13.6)$$

где M – масса водорода, m – масса одной молекулы H_2 .

Масса выделившегося водорода определится из уравнения состояния идеального газа:

$$M = \mu \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} \quad (13.7)$$

где μ – масса одного киломоля H_2 , $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/К кмоль – универсальная газовая постоянная, P_{H_2} – давление выделившегося водорода, V – объем выделившегося водорода, T – температура.

Подставив выражение (13.7) в выражение (13.6) получим число ионов водорода:

$$n^+ = 2 \frac{M_{H_2}}{m_{O_2}} \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} . \quad (13.8)$$

Проведя аналогичные рассуждения для ионов кислорода, и учтя, что при образовании двух ионов водорода создается только один ион кислорода получим:

$$n^- = \frac{M_{O_2}}{m_{O_2}} \frac{P_{O_2} V_{O_2}}{RT} \quad (13.9)$$

Учитывая, что $Q = ne$, где n – число ионов, а e – элементарный электрический заряд, умножим правые и левые части уравнения (13.8) и (13.9) на e и учтя соотношение (13.5), получим формулы для расчета элементарного электрического заряда по водороду и кислороду, соответственно:

$$e^+ = \frac{1}{2} \frac{m}{\mu} \frac{RTIt}{P_{H_2} V_{H_2}} \quad (13.10)$$

$$e^- = \frac{m}{\mu} \frac{RTIt}{P_{O_2} V_{O_2}} \quad (13.11)$$

$m/\mu = 1/N_A$, где $N_A = 6,02 \times 10^{26}$ кмоль⁻¹

Таким образом для определения элементарного заряда с помощью установки Гофмана необходимо измерить объем, давление и температуру водорода и/или кислорода, а также измерить величину тока и время его прохождения через электролит.

Определение числа Авогадро

Постоянная Фарадея $F = eN_A$, где N_A – число Авогадро. Тогда число Авогадро $N_A = F/e$.

Перед началом измерений необходимо заполнить табл. 13.1.

Таблица 13.1

Технические данные приборов

Прибор	Пределы измерений	Число делений	Цена деления	Класс точности	Абсолютная приборная погрешность
Универсальный источник питания					0,01 А
Цифровой мультиметр					0,01 А
Секундомер цифровой					1 с
Барометр/Манометр					$5 \cdot 10^3$ Па
Цифровой термометр					0,1°C

Порядок выполнения работы

При выполнении работы необходимо строго соблюдать правила техники безопасности и охраны труда, установленные на рабочем месте студента в лаборатории. К работе с установкой допускаются лица, ознакомленные с ее устройством и принципом действия.

Внимание! При смешении с воздухом водород образует взрывоопасную смесь, называемую «гремучим газом». Поэтому водород следует выпускать медленно и маленькими порциями. Рядом не должно быть открытого огня.

1. Через воронку на среднем сосуде при открытых кранах Kp_1 и Kp_2 заполните 2% раствором карбоната натрия в дистиллированной воде трубки аппарата Гофмана до полного вытеснения из них воздуха.

2. Соберите цепь по схеме рис. 13.2.

3. Замкните ключ K , установите реостатом ток $I = 50$ мА и через некоторое время, когда электролит насытится выделяющимися газами, пузырьки которого начнут выходить в окружающий воздух, закройте краны Kp_1 и Kp_2 и отметьте время начала измерения.

4. С помощью реостата поддерживайте ток постоянным в течение 300 с, затем отметьте время и разомкните ключ K .

5. Дайте остыть раствору до комнатной температуры T , К.

6. Определите давление водорода P_{H_2} . Атмосферное давление $P_{ат}$ измерьте барометром. Измерив разность уровней электролита h рассчитайте давление $P_H = \rho gh$, где $g = 9,8$ м/с² – ускорение свободного падения, ρ – плотность электролита (в нашем случае при 3% растворе Na_2CO_3 она равна $\rho = 1,03 \cdot 10^3$ кг/м³). Давление насыщенных паров воды $P_{пар.вод.} = aP_t$, где a – эмпирический коэффициент, зависящий от концентрации электролита и равный в данном эксперименте $a = 0,9$; P_t – давление насыщенного водяного пара при комнатной температуре, определяемый в данном опыте по табл. 13.2. Таким образом парциальное давление водорода определяется соотношением:

$$P_{H_2} = P_{ат} + \rho gh - aP_t \quad (13.12)$$

1									
2									
3									
4									

Обработка результатов эксперимента

Определение постоянной Фарадея

1. По данным табл. 13.3 и 13.4 постройте график зависимости объема выделенного газа в зависимости от затраченного количества электричества. (Пример результатов, полученных при электролизе водного раствора серной кислоты, приведен на рис. 13.3)

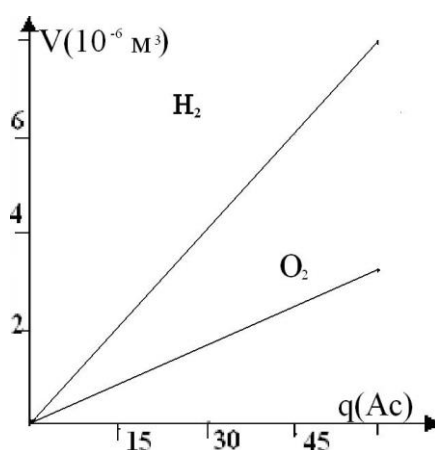


Рис. 13.3. График зависимости между прошедшим зарядом и полученным в результате этого объемов водорода и кислорода при электролизе растворенной серной кислоты ($T = 296,05 \text{ К}$ и $P = 100,4 \text{ кПа}$)

- Из графика найдите отношение $\Delta V/\Delta q$. Константу F найдите по формуле (13.4).
- Рассчитайте относительную погрешность измерения F по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_{\text{H}_2(\text{O}_2)}}{P_{\text{H}_2(\text{O}_2)}}\right)^2}. \quad (13.13)$$

4. Запишите окончательный результат в виде $F = F^{\pm} \pm \Delta F$, сравните его со значением константы Фарадея.

Определение величины элементарного электрического заряда

1. По данным табл. 13.3 и 13.4 определите значение элементарного электрического заряда по формуле (13.10) при измерении объема водорода и по формуле (13.11) при измерении объема кислорода.

2. Рассчитайте относительную погрешность измерения e по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta e}{e} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_{\text{H}_2(\text{O}_2)}}{P_{\text{H}_2(\text{O}_2)}}\right)^2}. \quad (13.14)$$

3. Запишите окончательный результат в виде $e = e^{\pm} \pm \Delta e$ и сравните его со значением элементарного заряда, сделайте вывод.

Определение числа Авогадро

1. Число Авогадро найдите из соотношения $N_A = F/e$.

2. Рассчитайте относительную погрешность измерения F по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta N_A}{N_A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2}. \quad (13.15)$$

3. Запишите окончательный результат: $N_A = N_A \pm \Delta N_A$, сравните его со значением числа Авогадро.

Библиографический список

а) основной:

1. Савельев И.В. Курс общей физики: В 5 кн. М.: Астрель: АСТ, 2008. Кн. 2: 289 с.

2. *Батурин Б.Н.* Правила электробезопасности при выполнении лабораторных работ: Учеб. пособие. М.: МИСиС. 1995. 38 с.
3. *Капуткин Д.Е., Шустиков А.Г.* Физика. Обработка результатов измерений при выполнении лабораторных работ: Учеб. пособие. М.: МИСиС. 2007. 108 с.

б) дополнительный:

4. *Калашиников С.Г.* Электричество. М.: Физматлит. 2006. 655 с.
5. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. М.: Физматлит. 2004. Т.2. 600 с.

Контрольные вопросы

1. Какова величина элементарного электрического заряда?
2. В чем заключается явление электрической диссоциации?
3. Как формулируется обобщенный закон Фарадея?
4. Какой заряд несет ион водорода?
5. У какого электрода выделившийся объем газа будет больше? Во сколько раз?
6. Чему равна константа Фарадея?
7. Что влияет на величину электропроводности электролитов?