

# ELEKTROLIZA

## Cel ćwiczenia

Oznaczenie równoważnika elektrochemicznego miedzi oraz stałej Faradaya.

## Zakres wymaganych wiadomości

1. Elektroliza i jej prawa.
2. Procesy elektrodowe.
3. Równoważniki chemiczne i elektrochemiczne.

## 7.1. Podstawy teoretyczne

Przepływ prądu elektrycznego przez stopione sole, a także wodne roztwory kwasów, zasad i soli z towarzyszącymi mu przemianami nazywamy elektrolizą. Jej istotą jest przemieszczanie się produktów dysocjacji elektrolitycznej wyżej wymienionych związków, czyli kationów i anionów, ku katodzie i anodzie, gdzie ulegają odpowiednio reakcjom redukcji i utleniania.

Dysocjacji elektrolitycznej ulegają substancje o wiązaniach jonowych, których atomy lub grupy atomów wykazują ładunki przeciwnych znaków wiążące się ze sobą siłami kulombowskimi.

Ilość zdysocjowanych cząsteczek w elektrolicie określa stopień dysocjacji:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (7.1)$$

n - liczba cząsteczek zdysocjowanych,  
N - całkowita liczba cząsteczek.

Wielkość napięcia prądu elektrycznego potrzebnego do redukcji różnych kationów metali uzależniona jest od położenia metali w szeregu napięciowym. Metal bardziej szlachetny o wyższym potencjale standardowym redukuje się przy mniejszym napięciu elektrycznym.

Aby wydzielić dany metal z roztworu jego soli, należy przekroczyć wartość potencjału rozkładowego będącego sumą potencjału metalu i nadnapięcia wydzielenia tego metalu na elektrodzie. Wartość potencjału  $E_{Me}$  jest funkcją stężenia jego jonów w roztworze - większe stężenie ułatwia rozładowanie jonów, mniejsze utrudnia. Podczas elektrolizy roztworu zawierającego jony kilku metali o różnym stopniu stężenia wydzielenie się bardziej aktywnego metalu (niższe  $E_{Me}^0$ ) będzie zachodziło wcześniej niż mniej aktywnego.

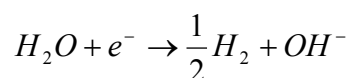
W wodnych roztworach soli oprócz jonów soli zawsze znajduje się jeszcze woda. Teoretycznie więc, potencjał rozkładowy jonów wodorowych pochodzących z dysocjacji wody powinien mieć wartość:

$$E = 0,058 \cdot \log 10^{-7} \text{ V}$$

$$E = -0,406 \text{ V}$$

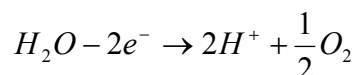
Metale o niższych potencjałach nie powinny się zatem wydzielić z roztworów wodnych. W praktyce z uwagi na występowanie nadnapięcia wodoru - z roztworów wodnych nie wydzielają się jedynie metale o potencjale normalnym od -3 V do -1,5 V.

Na katodzie zachodzi wtedy redukcja wody zgodnie z równaniem:



wydziela się wodór gazowy, a w przestrzeni katodowej środowisko alkalizuje się.

Na anodzie zachodzi rozładowanie jonów reszt kwasowych albo utlenianie się wody. W pierwszej kolejności rozkładują się jony reszt kwasowych kwasów beztlenowych, następnie wydziela się tlen z reakcji utleniania wody:



a środowisko wokół anody zakwasza się; dopiero po całkowitym przereagowaniu H<sub>2</sub>O mogłyby rozładowywać się jony tlenowych reszt kwasowych.

Elektrolizę opisują ilościowo dwa prawa Faradaya.

### I prawo Faradaya

Ilość wydzielonego w czasie elektrolizy produktu jest wprost proporcjonalna do ładunku elektrycznego:

$$m = k \cdot Q \quad (7.2)$$

gdzie:

m - ilość wydzielonego produktu,

k - współczynnik proporcjonalności, zwany równoważnikiem elektrochemicznym substancji,

Q - ładunek elektryczny (w kulombach).

Ze wzoru wynika, że równoważnik elektrochemiczny jest to ilość substancji, która jest wydzielana przez 1 kulomb, albo inaczej - przez prąd o natężeniu 1 ampera w ciągu 1 sekundy:

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (7.3)$$

### II prawo Faradaya

Jednakowe ładunki elektryczne wydzielają z różnych związków chemicznych równoważne ilości substancji:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M\left(\frac{1}{n} \cdot A\right)}{M\left(\frac{1}{n} \cdot B\right)} \quad (7.4)$$

Do wydzielenia 1 równoważnika chemicznego jakiegokolwiek substancji potrzebna jest zawsze ta sama wielkość ładunku przechodzącego przez roztwór, a mianowicie 96500 kulombów. Stąd wniosek, że jeżeli przez roztwór przepływa ładunek Q=96500 kulombów (1 F), to masa wydzielona na elektrodzie jest równa

$$\text{równoważnikowi chemicznemu tej substancji } m = M\left(\frac{1}{n} \cdot A\right).$$

Podstawiając te wartości do I prawa Faradaya otrzymamy zależność:

$$M\left(\frac{1}{n} \cdot A\right) = k \cdot 96500 = k \cdot F$$

ponieważ

$$M\left(\frac{1}{n} \cdot A\right) = \frac{M(A)}{n}$$

stąd

$$k = \frac{M(A)}{n \cdot F} \quad (7.5)$$

Wprowadzając ten ułamek w miejsce wyrażenia opisującego zależność wydzielającej się na elektrodzie masy substancji od natężenia i czasu przepływu prądu, otrzymamy:

$$m = \frac{M(A)}{n \cdot F} \quad (7.6)$$

gdzie:

M(A) - masa molowa A,

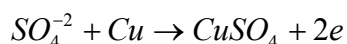
n - ilość elektronów reakcji elektrodowej,

F - stała Faradaya.

Ostatnie wyrażenie daje możliwość przeprowadzenia szeregu ważnych obliczeń związanych z procesem elektrolizy, a mianowicie:

- wyliczenie ilości substancji wydzielających się i rozkładających pod wpływem określonego ładunku elektrycznego,
- znalezienie wartości natężenia prądu z ilości wydzielonej substancji i czasu zużytego na jej wydzielenie się,
- ustalenie, ile czasu potrzeba na wydzielenie się określonej ilości substancji przy danym natężeniu prądu.

W przypadku elektrolizy roztworu  $\text{CuSO}_4$  pomiędzy miedzianymi elektrodami występuje osadzanie się na katodzie kationu  $\text{Cu}^{+2}$  w postaci wolnej miedzi. Jony  $\text{SO}_4^{-2}$  wchodzi w reakcję wtórną z miedzianą anodą:



w wyniku czego następuje regeneracja siarczanu miedzi i stężenie roztworu nie ulega zmianie. Tak więc podczas tej elektrolizy masa anody zmniejsza się, natomiast katody powiększa.

## 7.2. Przebieg ćwiczenia

### 7.2.1. Wyznaczanie równoważnika elektrochemicznego miedzi

Na dokładność wyniku ma wpływ czystość powierzchni katody (z miejsc zanieczyszczonych mogą odrywać się cząsteczki osadzającej się miedzi). Najpierw należy dokładnie oczyścić platynową katodę przez zanurzenie do rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego rozpuszczającego znajdujące się na jej powierzchni tlenki. Następnie spłukać katodę strumieniem wody, zanurzyć w alkoholu i osuszyć przy pomocy suszarki elektrycznej strumieniem chłodnego powietrza.

Przygotowaną w ten sposób katodę zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,1 mg. Do zlewki 150 cm<sup>3</sup> wlać około 100 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu miedzi, 10 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1+3) i dodać szczyptę azotanu amonu.

Po zanurzeniu elektrod w elektrolicie włączyć mieszanie, ogrzewanie do 80°C, a następnie włączyć prąd i zanotować chwilę rozpoczęcia elektrolizy. Podczas pomiaru utrzymywać stałe natężenie prądu (1 amper na 1 dm<sup>2</sup>) notując wskazania amperomierza co 3 minuty. Do obliczenia równoważnika elektrochemicznego przyjmując średnią wartość wskazań amperomierza.

Przepływ prądu przerwać po upływie ok. 1/2 godziny; jest to okres czasu zapewniający wydzielenie się wystarczającej ilości miedzi.

Po wyłączeniu elektrolizera ostrożnie spłukać katodę wodą (powolnym strumieniem) celem usunięcia cząstek siarczanu miedzi, następnie zanurzyć w alkoholu i suszyć tak jak przed elektrolizą. Po osuszeniu zważyć katodę z taką samą dokładnością jak przed doświadczeniem.

Z otrzymanych danych obliczyć równoważnik elektrochemiczny miedzi i porównać uzyskaną wartość z teoretyczną obliczoną na podstawie wzoru (7.5).

### Opracowanie wyników

Masa początkowa katody -  $m_1$  [g],

masa końcowa katody -  $m_2$  [g],

masa wydzielonej miedzi -  $m = m_2 - m_1$  [g].

Czas $t$	Natężenie prądu $I$	Średnia natężenia $I_{\text{śr}}$

Czas trwania elektrolizy w sekundach,  $t$ ;

równoważnik elektrochemiczny miedzi:  $k = \frac{m}{i \cdot t}$

Literatura

1 - B. Jasińska i inni: "Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej", Wyd. AGH Kraków, 1988 r., str.45.