

Ćwiczenie 35

Elektroliza

Cel ćwiczenia

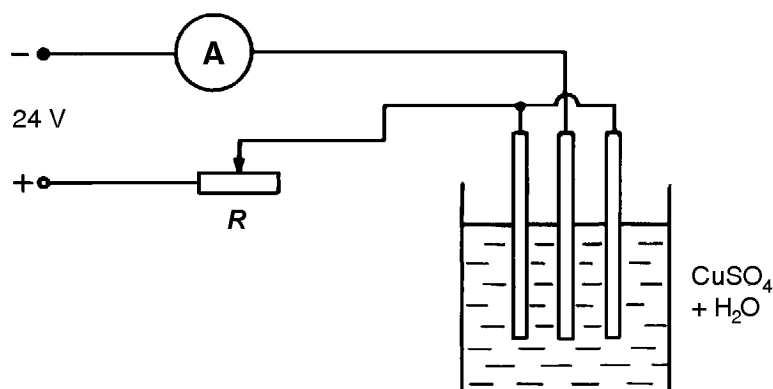
Wyznaczanie równoważnika elektrochemicznego miedzi oraz stałej Faradaya w doświadczeniu z elektrolizą wodnego roztworu CuSO_4 . Zapoznanie się ze sposobem precyzyjnego pomiaru masy na wadze analitycznej.

Wprowadzenie

Charakterystyczną grupę przewodników prądu elektrycznego stanowią elektrolity. Są to przeważnie wodne roztwory kwasów, zasad i soli, czyli substancji krystalicznych o wiązaniu jonowym. Przy rozpuszczaniu kryształu wiązania między jonami zostają zerwane i większa część atomów przechodzi do roztworu w postaci jonów, poruszających się bezładnie w roztworze. Rozpad na jony przy rozpuszczaniu nazywamy dysocjacją elektrolityczną, a otrzymany roztwór – elektrolitem.

Zjawisko dysocjacji zachodzi również w innych niż woda środowiskach, np. w alkoholach. Jednak ze względu na bardzo dużą stałą dielektryczną wody ($\epsilon = 81$) stopień dysocjacji elektrolitycznej w roztworach wodnych jest znacznie większy.

Gdy do roztworu elektrolitu wstawimy elektrody i dołączymy je do zewnętrznego źródła prądu stałego o różnicy potencjałów U , to ruch jonów staje się uporządkowany (rys. 1). Kationy zdążają do ujemnej katody, aniony do anody, czyli przez elektrolit płynie prąd. Na elektrodach jony zostają zubożone i stają się zwykłymi atomami lub zgrupowaniami atomów. Przepływowi prądu towarzyszy więc wydzielanie się substancji na elektrodach. Proces ten nazywamy elektrolizą.



Rys. 1. Obwód elektryczny do przeprowadzenia elektrolizy siarczanu miedzi

Aby naładowany elektrycznie jon mógł zmienić się na elektrodzie na obojętny atom, musi przepłynąć ładunek równy ne , gdzie e jest ładunkiem elementarnym elektronu, natomiast n wartościowością:

$$\begin{array}{ll}
 w = 1 & \text{dla jonów typu } \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}^+ \\
 w = 2 & \text{dla jonów typu } \text{Cu}^{++}, \text{SO}_4^{--}, \text{Ca}^{++} \text{ itd.}
 \end{array}$$

Liczba atomów wydzielonych na elektrodzie jest stosunkiem ładunku całkowitego (czyli iloczynu prądu I i czasu t) do ładunku pojedynczego jonu

$$N = \frac{I t}{w e} \quad (1)$$

Masę powstałych atomów można obliczyć mnożąc liczbę atomów N przez masę pojedynczego atomu równą stosunkowi ciężaru atomowego μ do liczby Avogadra N_A , czyli

$$m = N \frac{\mu}{N_A} = \frac{\mu}{w e N_A} I t \quad (2)$$

Wzór (2) obejmuje dwa prawa elektrolizy Faradaya, które zostały sformułowane oddzielnie na drodze eksperymentalnej.

1) Masa m substancji wydzielonej na elektrodzie jest proporcjonalna do natężenia prądu I oraz czasu jego przepływu t (lub po prostu do ładunku Q):

$$m = k I t \quad \text{lub} \quad m = k Q \quad (3)$$

Porównując (3) i (2) widać, że współczynnik proporcjonalności wynosi

$$k = \frac{\mu}{w e N_A} \quad (4)$$

Nazywamy go elektrochemicznym równoważnikiem substancji. Przykładowo, dla elektrolizy roztworu siarczanu miedzi CuSO_4 wartościowość $w = 2$, ciężar atomowy $\mu = 63.58$ g. Z wzoru (4) obliczamy wartość równoważnika elektrochemicznego

$$k = 63.58 \text{ g/mol} / (2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6.022 \cdot 10^{23} \text{ g/mol}) = 0,3294 \text{ mg/C.}$$

2) Równoważniki elektrochemiczne k pierwiastków są proporcjonalne do ich równoważników chemicznych μ/w . Iloczyn $e N_A$ wyraża ładunek potrzebny do wydzielania jednego gramorównoważnika chemicznego substancji. Oznacza się go zwykle literą F i nazywa stałą Faradaya. Z wzoru (4) wynika jej związek z wartością k ,

$$F = \frac{\mu}{w k}, \quad (5)$$

jej wartość tabelaryczna wynosi $F = e N_A = 96500$ C. Zatem dzieląc stałą Faradaya przez liczbę Avogadra otrzymujemy wartość ładunku elementarnego.

Rezultatem elektrolizy roztworu siarczanu miedzi CuSO_4 , przy użyciu elektrod miedzianych, jest wydzielanie się miedzi na katodzie i ubytek takiej samej masy elektrody dodatniej (anody). Równoważnik elektrochemiczny k wyznacza się przez pomiar masy wydzielonej na katodzie, natężenia prądu oraz czasu jego przepływu (wzór (3)). Znając k , stałą Faradaya F oblicza się korzystając ze wzoru (4) i związku $F = e N_A$.

Literatura

Szczeniowski S.: *Fizyka doświadczalna. T. III.* Warszawa, PWN 1980