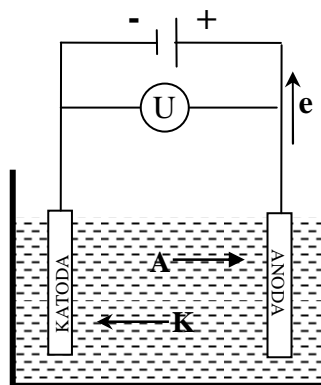


# ĆWICZENIE 18

## Elektroliza

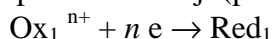
### Wprowadzenie:

Procesem *elektrolizy* nazywamy wszystkie reakcje elektrochemiczne zachodzące pod wpływem przepływu prądu z zewnętrznego źródła. Układ, w którym zachodzi elektroliza obejmuje dwie elektrody (katoda, anoda) zanurzone w elektrolicie (roztwór wodny, elektrolit stopiony) i połączone przewodnikami metalicznymi z biegunami zewnętrznego źródła prądu stałego. Schemat obwodu do elektrolizy przedstawia rys.1.

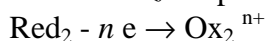


Rys.1. Schemat obwodu elektrolizy.

Przepływ prądu przez elektrolit wymusza ruch jonów: kationów w kierunku katody oraz anionów w kierunku anody. Jednocześnie na elektrodach zachodzą reakcje: na *katodzie* biegnie proces redukcji (pobieranie elektronów z elektrody):



natomiast na *anodzie* – proces utleniania (dostarczanie elektronów do elektrody):



Procesy te jednoznacznie definiują pojęcie katody i anody. Należy podkreślić, że w przypadku elektrolizy wszelkie reakcje elektrochemiczne zachodzą wyłącznie na granicy faz elektrolit-elektroda.

W zależności od składu elektrolitu oraz materiału elektrod (zwłaszcza anody) podczas elektrolizy mogą zachodzić różne reakcje elektrodowe. Przykładowe reakcje biegnące w trakcie elektrolizy wodnych roztworów wybranych elektrolitów zestawiono w tabeli 1.

Ilościowy związek pomiędzy masą produktów elektrolizy a czasem trwania i natężeniem prądu opisują *prawa Faradaya*. Zależność tą przedstawia równanie:

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (1)$$

gdzie:  $m$  – masa produktu reakcji elektrodowej [g]

$k$  – równoważnik elektrochemiczny reagenta biorącego udział w reakcji elektrodowej<sup>1</sup>

$I$  – natężenie prądu [A]

$t$  – czas trwania elektrolizy [s]

---

<sup>1</sup>  $k = \frac{M}{z \cdot F}$  gdzie:  $M$  – masa molowa rozpatrywanego produktu reakcji;  $z$  – liczba elektronów biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej;  $F$  – stała Faradaya (96 500 C)

Znając natężenie prądu oraz czas trwania elektrolizy można obliczyć masę uzyskanych produktów.

W praktyce bardzo często jednak obserwuje się wydzielanie mniejszej ilości produktów niż wynikałoby to z prawa Faradaya. Przyczynami tego zjawiska mogą być:

1. nie uwzględnienie w obliczeniach reakcji ubocznych zachodzących na elektrodzie, takich jak:
  - *reakcje równoległe*, czyli wydzielanie się na elektrodzie dwóch lub więcej produktów, np. współwydzielanie się cynku i wodoru
  - *reakcje wtórne* pomiędzy produktem elektrolizy a otoczeniem (elektrolitem), np.: - rozpuszczanie się osadzonego katodowo cynku pod wpływem kwasu siarkowego wchodzącego w skład elektrolitu (proces korozji cynku biegnie szybko w obecności niektórych zanieczyszczeń metalicznych takich, jak: Co, Cu, Fe, Ge. Wtrącenia te stanowią obszary katodowe, na których wydzielanie wodoru zachodzi bardzo intensywnie, natomiast procesem anodowym jest rozpuszczanie cynku. Stąd też elektrolit przeznaczony do katodowego wydzielania cynku musi być bardzo dokładnie oczyszczony.) lub korozja katodowo osadzonej miedzi pozostającej w kontakcie z kwaśnym elektrolitem i tlenem (korozja miedzi z depolaryzacją tlenową).
2. przepływ prądu z ominięciem elektrolitu. Są to zwykle:
  - *zwarcia* tworzące się pomiędzy katodą a anodą w wyniku narastania dendrytów (szczególnie na krawędziach katod, gdzie gęstość prądu jest wyższa). Prowadzi to do bezpośredniego przepływu prądu z katody do anody przez kontakt elektryczny (dendryt) i wyeliminowanie przebiegu reakcji elektrodowych. Aby tego uniknąć należy okresowo usuwać narosty metalu z powierzchni katody.
  - *ucieczki prądowe* spowodowane złą izolacją wanien, przepływem prądu przez armaturę metalową itp. Straty tego rodzaju można wyeliminować stosując elektrolizery o prawidłowej konstrukcji i odpowiedni sposób ich konserwacji.

Miarą określającą udział powyższych zjawisk w procesie elektrolizy jest *wydajność prądowa*. Jest to stosunek masy wydzielonego produktu reakcji elektrodowej  $m_w$  do masy produktu wynikającej z prawa Faradaya  $m$ :

$$\eta = \frac{m_w}{m} \cdot 100\% \quad (2)$$

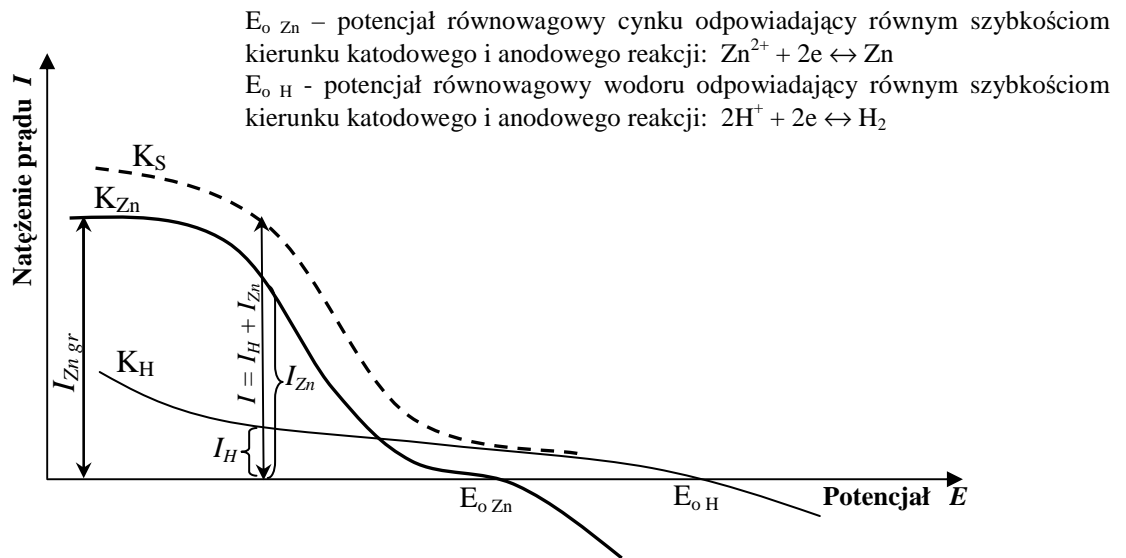
W zależności od rozpatrywanego procesu elektrodowego (anodowego czy katodowego) wyróżnia się katodową lub anodową wydajność prądową. Wielkości te są uzależnione od: stężenia rozpatrywanego jonu w elektrolicie, temperatury, szybkości mieszania roztworu, obecności substancji dodatkowych w elektrolicie, pH roztworu itp.

Wydajność prądową można przewidzieć jakościowo w oparciu o przebieg krzywych polaryzacyjnych uwzględniając wszystkie procesy biegnące na danej elektrodzie. Na rys.2. przedstawiono przebieg katodowych krzywych polaryzacyjnych wydzielania cynku wszystkich  $K_{Zn}$  i wodoru  $K_H$ . Krzywa  $K_S$ , będąca sumą prądów krzywych  $K_{Zn}$  i  $K_H$ , określa zależność: prąd rzeczywisty-potencjał i odpowiada katodowemu współwydzielaniu cynku i wodoru w warunkach elektrolizy przemysłowej. Wydajność procesu przy określonym natężeniu prądu  $I$  liczoną względem cynku podaje równanie (3):

**Tabela 1**

Reakcje elektrodowe zachodzące podczas elektrolizy przy zastosowaniu różnych elektrod.

Skład elektrolitu	Materiał katody	Reakcja katodowa	Materiał anody (rodzaj anody)	Reakcja anodowa	Zastosowanie
<b>ROZTWORY WODNE ELEKTROLITÓW</b>					
AgNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	stal	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	stop dore (roztwarzalna)	$\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$	Elektrorefinacja srebra
CuSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	miedź	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	ołów (nie roztwarzalna)	$2 \text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	Odzysk miedzi
ZnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	cynk	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	ołów (nie roztwarzalna)	$2 \text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	Elektrometalurgia cynku
NiSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stal	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	nikiel (roztwarzalna)	$\text{Ni} - 2e \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	Niklowanie
NiSO <sub>4</sub> CoSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stal	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$ $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	nikiel (roztwarzalna)	$\text{Ni} - 2e \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	Nakładanie galwanicznych powłok ze stopu Ni-Co
NaCl	grafit	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	grafit	$2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$	Produkcja chloru
<b>ELEKTROLIZA ELEKTROLITÓW STOPIONYCH</b>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	grafit	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	grafit (O <sub>2</sub> spala materiał anody do CO <sub>2</sub> )	$2\text{O}^{2-} - 4e \rightarrow \text{O}_2$	Produkcja aluminium
MgCl <sub>2</sub> NaCl CaCl <sub>2</sub>	stal	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	grafit	$2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$	Produkcja magnezu



Rys.2. Krzywe polaryzacyjne wydzielania cynku i wodoru.

$$\eta_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{k_{Zn} \cdot I \cdot t} \quad (3)$$

Biorąc pod uwagę, że  $m_{Zn} = k_{Zn} \cdot I_{Zn} \cdot t$  oraz  $I = I_{Zn} + I_H$  otrzymuje się:

$$\eta_{Zn} = \frac{I_{Zn}}{I_{Zn} + I_H} \quad (4)$$

Zatem wydajność katodowego wydzielania cynku zależy od udziału składowej cynkowej w procesie katodowym. Analizując rys.2 można stwierdzić, że przy bardzo niskich natężeniach prądu na katodzie wydziela się wyłącznie wodór. W miarę wzrostu natężenia prądu potencjał katody przesuwa się stopniowo w stronę coraz niższych potencjałów a na elektrodzie zaczyna się osadzać cynk. Początkowo szybkość tego procesu jest mniejsza niż szybkość wydzielania wodoru (krzywa  $K_{Zn}$  biegnie pod krzywą  $K_H$ ), później jednak udział reakcji redukcji jonów  $Zn^{2+}$  jest coraz większy (krzywa  $K_{Zn}$  biegnie nad krzywą  $K_H$ ). Przy bardzo dużym natężeniu prądu szybkość redukcji jonów cynku uzyskuje maksymalną wartość (prąd graniczny redukcji jonów  $Zn^{2+}$   $I_{gr\ Zn}$ ) i dalszy wzrost natężenia prądu prowadzi jedynie do wzrostu szybkości wydzielania wodoru. Należy zatem spodziewać się wystąpienia maksimum na krzywej wydajności katodowego wydzielania cynku w funkcji natężenia prądu.

Jednym z czynników decydujących o opłacalności przemysłowych procesów elektrolizy jest zużycie energii na jednostkę masy produktu Z:

$$Z = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_w} \quad (5)$$

gdzie:  $U$  – napięcie elektrolizy [V]

Uwzględniając wydajność procesu powyższe równanie można wyrazić w postaci:

$$Z = \frac{U \cdot I \cdot t}{k \cdot I \cdot t \cdot \eta} = \frac{U}{k \cdot \eta} \quad (7)$$

Koszt elektrolizy jest tym niższy im mniejsze jest napięcie elektrolizy (mierzone między anodą i katodą) i im wyższa wydajność prądowa. W procesach przemysłowych dąży się do

takiego doboru parametrów elektrolizy (stężenie, temperatura, gęstość prądu itp.), aby osiągnąć możliwie jak największą wydajność prądową przy niskim napięciu elektrolizy. Tę ostatnią wielkość można obniżyć przez wprowadzenie do kąpeli tzw. elektrolitu podstawowego, który nie bierze udziału w reakcjach elektrodowych natomiast zwiększa przewodnictwo roztworu (np. kwas siarkowy w roztworze do elektrorafinacji miedzi czy azotan potasu w roztworze do elektrorafinacji srebra).

Proces elektrolizy wykorzystuje się zarówno w warunkach przemysłowych, jak i w pracy laboratoryjnej (Tabela 1):

- otrzymywanie czystych metali z roztworów wodnych (np. elektrorafinacja miedzi, srebra, niklu) lub elektrolitów stopionych (np.: otrzymywanie aluminium, sodu, magnezu, litu);
- odzysk metali z roztworów po ługowaniu rud (np. odzysk miedzi, cynku, chromu);
- nakładanie powłok galwanicznych ochronnych i dekoracyjnych (np. niklowanie);
- produkcja chloru, ługu sodowego, chloranów na drodze elektrolizy wodnych roztworów chlorków litowców i berylowców;
- *elektrogravimetria* - wagowe oznaczenie kationów, które wydzielają się ilościowo z roztworu podczas elektrolizy w postaci metalu (na katodzie) lub tlenku metalu (na anodzie); znając masę elektrody przed i po pomiarze można określić masę oznaczanego metalu;
- *elektrografia* – metoda analizy metali i minerałów polegająca na elektrolitycznym przeniesieniu jonów metalu z próbki na powierzchnię innego materiału (np. papieru nasyconego elektrolitem), na którym identyfikuje się te jony;
- *kulometria* – pozwala na określenie ładunku elektrycznego przepływającego przez układ w oparciu o ilość wydzielonej masy. Wykorzystuje się tu reakcje biegnące ze 100 % wydajnością w tzw. kulometrach. Do najdokładniejszych kulometrów zalicza się kulometr srebrowy i miedziowy.

### **Cel ćwiczenia:**

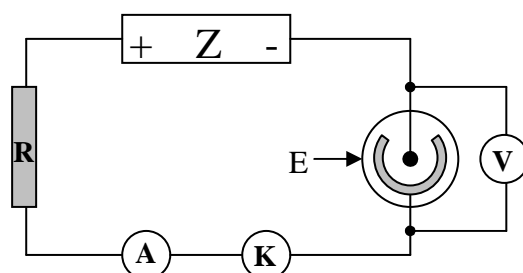
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zależności wydajności prądowej katodowego osadzania cynku oraz zużycia energii w tym procesie od gęstości prądu.

### **Odczynniki i aparatura:**

źródło prądu stałego	roztwór Oettla: 150 g/dm <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub>
amperomierz prądu stałego (do 2 A)	50 g/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
woltomierz prądu stałego (do 5 V)	50 g/dm <sup>3</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
opornica suwakowa	roztwór do katodowego wydzielania cynku:
kulometr miedziowy	110 – 120 g/dm <sup>3</sup> Zn <sup>2+</sup>
elektrolizer z biuretą gazową	80 – 90 g/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
statyw z łapami	
3 elektrody miedziane	
1 elektroda aluminiowa	
1 elektroda ołowiana	

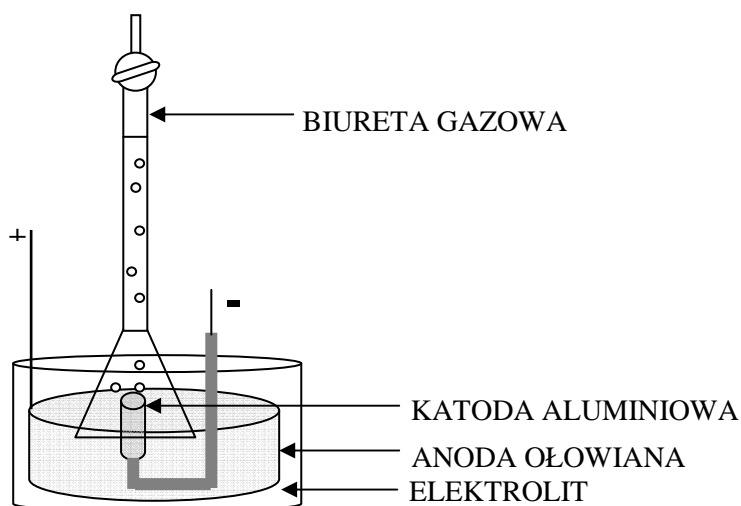
### Wykonanie ćwiczenia:

1. Należy zmontować układ pomiarowy według schematu przedstawionego na rys.3.



Rys.3. Schemat układu pomiarowego: Z – źródło prądu stałego; R – opornica; A – amperomierz; K – kulometr miedziowy; E – elektrolizer; V – woltomierz.

2. Elektrolizer stosowany w ćwiczeniu pokazano na rys. 4. Umożliwia on oznaczenie masy wydzielonego cynku oraz pomiar objętości wydzielonego wodoru. Katodę stanowi walec aluminiowy, natomiast anoda wykonana jest z ołowiu (anoda nieroztworzalna). Przed pomiarem katodę należy wyczyścić papierem ściernym<sup>2</sup>, wypłukać wodą destylowaną i alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza i zważyć na wadze analitycznej. Po pomiarze elektrodę należy opłukać wodą, alkoholem, wysuszyć i ponownie zważyć. Wyznaczyć powierzchnię katody. Wyniki zanotować w Tabeli 2.

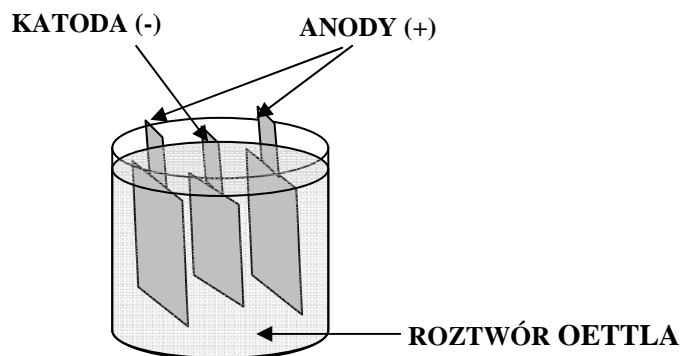


Rys.4. Schemat elektrolizera do katodowego wydzielania cynku.

3. W ćwiczeniu stosuje się kulometr miedziowy, którego schemat przedstawiono na rys.5. Składa się on z trzech elektrod miedzianych (2 anody i 1 katoda) zanurzonych w roztworze Oettla (siarczan miedzi z dodatkiem kwasu siarkowego i alkoholu etylowego, które

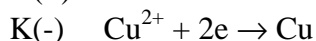
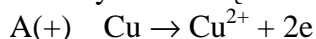
<sup>2</sup> Należy pamiętać, że nawet śladowe ilości zanieczyszczeń miedzi na powierzchni katody cynkowej mogą być przyczyną bardzo dużych błędów. Z tego powodu konieczne jest używanie oddzielnych papierów ściernych do szlifowania miedzi i cynku oraz unikanie zanieczyszczenia roztworu solami miedzi.

umożliwiają uzyskanie zwartego i dobrze przylegającego do podłoża osadu miedzi katodowej).



Rys.5. Schemat budowy kulometru miedziowego.

Proces przebiegający w kulometrze podczas przepływu prądu sprowadza się do przenoszenia metalu z anody na katodę:



W układzie tym można przyjąć, że proces katodowy przebiega z 100% wydajnością. Zatem z przyrostu masy katody i czasu trwania procesu można wyliczyć posługując się równaniem (1) natężenie prądu płynącego w obwodzie. Pozwala to sprawdzać wskazania amperomierzy. W tym celu kulometr łączy się szeregowo w obwodzie pomiarowym (rys.3).

Katodę miedzianą należy przemyć papierem ściernym, przepłukać wodą, alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza i zważyć na wadze analitycznej. Po przeprowadzeniu elektrolizy, katodę ponownie płucze się w wodzie, alkoholu, suszy i waży. Pomiar kulometryczny i elektrolizę cynku prowadzi się w tym samym pomiarze. Wyniki zanotować w Tabeli 2.

4. Cynkowanie przeprowadza się stosując natężenie prądu i czas trwania pomiarów podane w Tabeli 2. W każdym z pomiarów należy wyznaczyć: przyrost masy katod: cynkowej i miedziovej, objętość wydzielonego wodoru oraz napięcie elektrolizy.

### **Opracowanie wyników pomiarów:**

1. Na podstawie wyników doświadczalnych należy obliczyć wielkości podane w Tabeli 2.
2. Z danych kulometrycznych (przyrost masy katody miedzianej) obliczyć natężenie prądu płynącego  $I_K$  w układzie pomiarowym.
3. W oparciu o przyrost masy katody cynkowej i dane kulometryczne należy obliczyć wydajność katodowego wydzielania cynku  $\eta_{\text{Zn}}$ . Wykreślić zależność  $\eta_{\text{Zn}} = f(i_K)$ . Przeprowadzić dyskusję przyczyn strat prądowych badanym procesie.
4. Na podstawie objętości wydzielającego się wodoru należy wyliczyć liczbę moli gazu. W obliczeniach należy uwzględnić poprawki: na prężność pary wodnej nad roztworem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  oraz na ciśnienie słupa cieczy w biurecie:

$$p_{H_2} = P - p_{H_2O} - hdg \quad (8)$$

gdzie:  $p_{H_2}$  - ciśnienie cząstkowe wodoru w biurecie [Pa];

$P$  - ciśnienie barometryczne [Pa];

$p_{H_2O}$  - ciśnienie pary wodnej nad roztworem (jako założenie upraszczające przyjęto, że prężność pary nad stosowanym roztworem jest taka jak nad 20% roztworem kwasu siarkowego i wynosi ona: w 20 °C 2052 Pa i w 25 °C 2786 Pa;

$h$  - wysokość słupa cieczy w biurecie [m];

$d$  - gęstość roztworu (1280 kg/m<sup>3</sup>);

$g$  - przyspieszenie ziemskie (9,8 m/s<sup>2</sup>).

Korzystając z zależności:

$$p_{H_2}V = n_{H_2}RT \quad (9)$$

gdzie:  $V$  – objętość wydzielonego wodoru [m<sup>3</sup>];

$R$  – stała gazowa (8,31 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)

$T$  – temperatura [K]

Obliczyć liczbę moli wydzielonego wodoru  $n_{H_2}$ , a następnie wydajność katodowego wydzielania wodoru  $\eta_H$ .

4. Korzystając ze wzoru (5) należy obliczyć zużycie energii na 1 kg wydzielonego cynku, wykreślić zależność  $Z = f(i_K)$ . Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.



**Tabela 2**

Wyniki pomiarów kulometrycznych oraz katodowego wydzielania cynku.

Katoda cynkowa:  $\emptyset = \dots\dots\dots\text{cm}$  ;  $l = \dots\dots\dots\text{cm}$  ;  $S = \dots\dots\dots\text{cm}^2$ T =  $\dots\dots\dots^\circ\text{C}$ 

Lp	Natężenie prądu $I_A, \text{A}$	Czas elektrolizy $t, \text{min.}$	POMIARY KULOMETRYCZNE				KATODOWE WYDZIELANIE CYNKU			
			Masa katody, g			Natężenie prądu $I_K, \text{A}$	Masa katody, g			Wydajność prądowa $\eta_{\text{Zn}}, \%$
			przed pomiarem	po pomiarze	przyrost masy miedzi		przed pomiarem	po pomiarze	przyrost masy cynku	
1	0,25	20								
2	0,50	20								
3	0,75	15								
4	1,00	10								
5	1,25	10								
6	1,50	10								
KATODOWE WYDZIELANIE CYNKU										
Lp	Katodowa gęstość prądu $i, \text{A/dm}^2$	Ilość wydzielonego wodoru		Wydajność prądowa $\eta_H, \%$	Wydajność prądowa sumaryczna $\eta = \eta_{\text{Zn}} + \eta_{\text{H}_2}, \%$	Napięcie elektrolizy $U, \text{V}$	Zużycie energii na 1 kg Zn, kWh/kg			
		Objętość $V, \text{cm}^3$	Liczba moli $n_H$							
1										
2										
3										
4										
5										
6										