

## Karta pracy: IV

### Elektroliza i prawa Faradaya

I. **Elektroliza** – reakcje utlenienia i redukcji zachodzące na elektrodach zanurzonych w roztworze elektrolitu, wymuszone przepływem prądu stałego.

➤ **Elektrolizer** jest „odwróconym ogniwem” w którym po podłączeniu źródła prądu stałego, urządzenie do prowadzenia elektrolizy :

✓ **K(-) katoda** połączona z **biegunem ujemnym**,

✓ **A(+) anoda** połączona z **biegunem dodatnim**

zachodzą procesy utlenienia i redukcji ale są one odwrócone w stosunku do tych samych procesów w ogniwie

❖ **Ogniowo;**

A (-):  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$  (+) K

- proces anodowy (utlenienie):  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- proces katodowy (redukcja):  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- reakcja w pracującym ogniwie :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

❖ **Elektrolizer:**

- proces anodowy (utlenienie) :  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ , (**proces anodowy – zawsze utlenienie**)
- proces katodowy (redukcja):  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ , (**proces katodowy – zawsze redukcja**)

II. **Zasady (reguły elektrolizy) wodnych roztworów elektrolitów:**

1. Na elektrodach **grafitowych i platynowych** w pierwszej kolejności rozładowują się :

➤ jony proste: kationy metali ciężkich (metale leżące w szeregu napięciowym metali za glinem dla którego potencjał reakcji półokowej  $E^0 = -1,67\text{V}$ )

➤ aniony siarczkowe ( $\text{S}^{2-}$ ) oraz halogenkowe ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )

➤ kation  $\text{H}^+$  rozładowuje się po kationach metali ciężkich (leżących w szeregu napięciowym metali za wodorem), w środowisku kwasowym rozładowuje się równocześnie z metalami w/w.

2. **Na katodzie** mogą rozładować się:

➤ wyłącznie kationy metali, **które nie reagują z wodą** (leżące w szeregu napięciowym przed glinem) – katodowe osadzania metali,

➤ jeżeli na katodzie nie może być rozładowany kation metalu, **na katodzie wydzielą się wodór** (zachodzi elektroliza - rozkład wody wg równania:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ )

➤ **aniony  $\text{OH}^-$**  alkalizują roztwór wokół anody, kationy metali pełnią funkcje nośników elektronów i nie biorą udziału w elektrolizie

3. **Na anodzie** nie wydzielają się aniony złożone (**np.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$** ), jeżeli w roztworze nie ma anionów prostych to:

➤ **na anodzie zachodzi elektroliza (rozkład) wody wydzieleniem tlenu**, proces przebiega wg równania:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

- następuje zakwaszenie roztworu wokół anody

#### 4. Anodowe rozpuszczanie (roztwarzanie) metali:

- w przypadku elektrod wykonanych z większości metali (elektroda - anoda inna niż platynowa lub grafitowa), to w reakcji bierze anoda: np.  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

### III. Elektroliza wodnych stężonych roztworów elektrolitów na elektrodach patynowych

Elektrolit	Proces katodowy (produkt)	Proces anodowy (produkt)	Stężenie elektrolitu
kwas beztlenowy $H_nR$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ wodór	$R^{n-} \rightarrow R + ne^-$ niemetal	maleje
kwas tlenowy $H_nEO_m$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ wodór	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ rozkład wody $\rightarrow$ tlen	rośnie
zasada [wodorotlenki rozpuszczalne w wodzie $Me(OH)_2$ ]	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ rozkład wody $\rightarrow$ wodór	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ tlen	rośnie
sól kwasu beztlenowego i metalu aktywnego	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ rozkład wody $\rightarrow$ wodór	$R^{n-} \rightarrow R + ne^-$ niemetal	maleje, sól przechodzi w wodorotlenek
sól kwasu beztlenowego i metalu o potencjale wyższym od Al	$Me^{m+} + me^- \rightarrow Me$ metal mało aktywny	$R^{n-} \rightarrow R + ne^-$ niemetal	maleje
sól kwasu tlenowego i metalu aktywnego	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ rozkład wody $\rightarrow$ wodór	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ rozkład wody $\rightarrow$ tlen	rośnie
sól kwasu tlenowego i metalu o potencjale wyższym od Al	$Me^{m+} + me^- \rightarrow Me$ metal mało aktywny	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ rozkład wody $\rightarrow$ tlen	maleje, sól przechodzi w odpowiedni kwas tlenowy

### IV. Elektroliza wody

- ❖ Dobierając odpowiedni elektrolit (np.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) można przeprowadzić proces elektrolizy (rozkład) wody z wydzielaniem na elektrodach wodoru i tlenu :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

- na katodzie nie może być rozładowany sól, ponieważ znajduje się przed glinem w szeregu napięciowym metali, następuje rozkład wody z wydzielaniem wodoru:  $\text{K}(-): 4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$  (redukcja wodoru)
- na anodzie nie mogą być rozładowane aniony złożone  $\text{SO}_4^{2-}$ , następuje elektroliza (rozkład wody) z wydzielaniem tlenu:  
 $\checkmark \text{A}(+): 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$  (utlenienie tlenu)
- W elektrolizie (po zbilansowaniu elektronów) wodór i tlen wydzielają się na elektrodach w stosunku objętościowym 2 : 1

## V. Elektroliza stopionych soli kwasów beztlenowych, tlenków i wodorotlenków

- ❖ Stopione sole kwasów beztlenowych:  $\text{Me}_n\text{R}_m \rightarrow n \text{Me}^{m+} + m \text{R}^{n-}$ 
  - Proces anodowy:  $\text{R}^{n-} \rightarrow \text{R} + n \text{e}^-$
  - Proces katodowy:  $\text{Me}^{m+} + m \text{e}^- \rightarrow \text{Me}$
- ❖ Stopione tlenki:  $\text{E}_2\text{O}_m \rightarrow 2 \text{E}^{m+} + m \text{O}^{2-}$ 
  - Proces anodowy:  $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
  - Proces katodowy:  $\text{Me}^{m+} + m \text{e}^- \rightarrow \text{Me}$
- ❖ Stopione wodorotlenki:  $2\text{Me}(\text{OH})_m \rightarrow \text{Me}_2\text{O}_m + m\text{H}_2\text{O}$  (tak samo jak stopionych tlenków)

## VI. Prawa Faradaya

- ❖ Pierwsze prawo Faradaya: masa substancji wydzielonej na elektrodzie jest wprost proporcjonalna do ładunku elektrycznego, który przepłynął przez roztwór elektrolitu:

$$m = k \cdot q \text{ lub } m = k \cdot I \cdot t, \text{ gdzie:}$$

- m – masa,
- q – ładunek,
- k – współczynnik proporcjonalności – równoważnik elektrochemiczny jest równy masie substancji wydzielonej na elektrodzie podczas przepływu prądu stałego o natężeniu 1A w czasie 1 sekundy ,
- I – natężenie prądu,
- t – czas
- ❖ Drugie prawo Faradaya: masy różnych substancji wydzielonych na elektrodach przez te same ładunki elektryczne, są wprost proporcjonalne do ich mas molowych równoważnikowych ( $M_R$ ) :

$$m_1 : m_2 : m_3 : \dots : m_n = M_{R1} : M_{R2} : M_{R3} : \dots : M_{Rn} \quad \text{gdzie:} \quad M_R = \frac{M}{n} \quad (\text{np. } M_{\text{RAI}} = \frac{27 \text{ g/mol}}{3 \text{ mol}} = 9 \text{ g})$$

- ❖ Połączone I i II prawo Faradaya:  $m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$  gdzie:
  - ✓ m - masa wydzielonej masy w gramach (g),
  - ✓ M – masa molowa produktu (g/mol),
  - ✓ n – liczba moli elektronów (mol), np.  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (n = 2 mole),
  - ✓ I – natężenie prądu (A = C/s)
  - ✓ t – czas w sekundach (s),
  - ✓ F – stała Faradaya –  $F = 96480 \text{ C/mol} = 96500 \text{ C/mol}$  (liczba C (kulomb) niezbędna do przepływu 1 mola elektronów)