



Politechnika Wroclawska

Zakład Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

ELEKTROLIZA

Opracował: **Krzysztof Krochmalny**

Wrocław 2017

1. Wstęp teoretyczny

Zaraz po skonstruowaniu pierwszych ogniw galwanicznych w latach (1791), chemiczne źródła prądu przyczyniły się do odkrycia wielu nowych pierwiastków. Dzięki sile prądu elektrycznego oraz zjawisku elektrolizy wiele substancji uważanych dotąd za pierwiastki (np. H_2O , $NaOH$, KOH , MgO) okazało się związkami chemicznymi. Wyników z doświadczeń nad elektrolizą nie da się przecenić w rozwoju człowieka. Osobą, która podała prawa rządzące elektrolizą był Michael Faraday. Odkrycia Faradaya były podwaliną pod teorię fizyków, którzy w XIX wieku wysnuli hipotezę o ziarnistej naturze ładunku elektrycznego, co w konsekwencji doprowadziło do odkrycia elektronu przez J.J.Thomsona w 1897r.

Wodór paliwo przyszłości Jednym z paliw stosowanych w ogniwach paliwowych jest wodór. Na Ziemi występuje on jedynie w górnych warstwach atmosfery – oczywiście dostęp do tych zasobów jest bardzo utrudniony. Dlatego jedynym sposobem uzyskania wodoru w postaci cząsteczkowej jest jego produkcja. W laboratoriach do wytwarzania wodoru wykorzystuje się zjawisko elektrolizy (do produkcji na skalę przemysłową wykorzystuje się także inne metody).

Teoria dysocjacji elektrolitycznej tłumaczy w jaki sposób w elektrolicie pojawiają się nośniki prądu. W wyniku rozpuszczenia substancji, której cząsteczki połączone są ze sobą wiązaniem jonowym następuje dysocjacja (rozpad) pewnej liczby cząstek na mniejsze fragmenty zwane jonami (np. Na^+ , OH^-) Rys. 1. Zgodnie z teorią wiązanie jonowe polega na elektrostatycznym oddziaływaniu jonów, a więc zgodnie z prawem Coulomba siła tego wiązania w próżni może być wyrażona równaniem:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

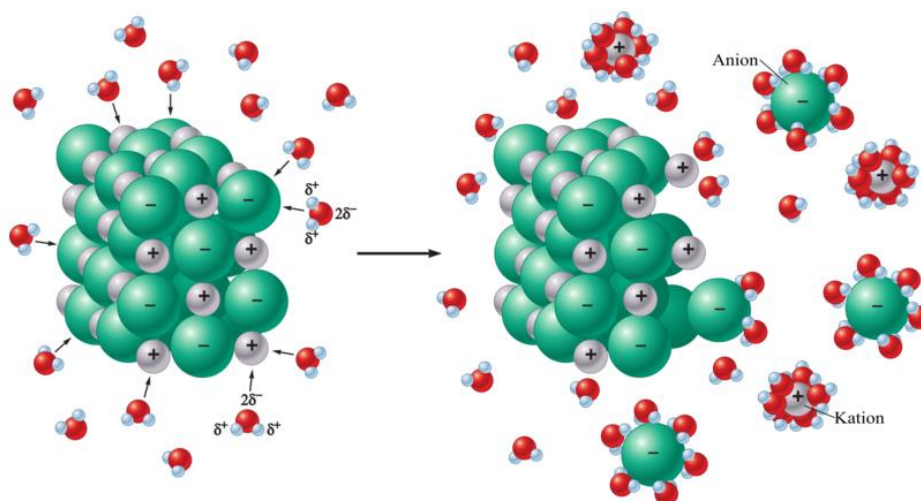
Gdzie: q - ładunek jonów, r - odległość między ładunkami, ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni

Jeśli by chcieć wyrazić tą siłę w innym ośrodku należy dodać do równania pewną bezwymiarową stałą ϵ , zwaną dalej względną przenikalnością dielektryczną rozpuszczalnika. Wtedy siła wyrażona wzorem (2) maleje w zależności od rozpuszczalnika (dla wody o około 80 razy bo $\epsilon = 81$).

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (2)$$

W wyniku rozpuszczenia substancji w rozpuszczalniku siła przyciągania w wiązaniu jonowym maleje tak bardzo, że do rozpadu cząsteczki wystarczą już tylko wzajemne zderzenia pomiędzy nimi będące następstwem ciągłego i chaotycznego ruchu materii. Co więcej cząsteczka wody jest dipolem (występują w niej dwa bieguny) a więc ma budowę polarną dlatego jest dobrym rozpuszczalnikiem innych substancji o podobnej budowie (wiązania jonowe).

Przykładem może tu być związek $CuSO_4$, który w wyniku dysocjacji elektrolitycznej w wodzie rozpada się na $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ tak powstaje elektrolit.



Rys. 1 Ilustracja pokazująca przebieg dysocjacji elektrolitycznej soli jonowej w wodzie.

Autor: A. Rędzikowski, Źródło: Wikipedia

Elektrolit – inaczej układ ciekły, przede wszystkim wodne roztwory kwasów zasad i soli, charakteryzujący się dobrą przewodnością elektryczną (czyli małą opornością wyrażaną jako Ωm , $1 \Omega\text{m}$ to opór elektryczny pomiędzy przeciwległymi ścianami sześcianu o boku 1m).

Tabela 1 Opór elektryczny właściwy dla wybranych substancji w temperaturze 20°C

Substancja	Ωm
Olej transformatorowy	$10^{11} \div 10^{12}$
Woda destylowana	$10^3 \div 10^5$
Elektrolity	$0,1 \div 10$
Miedź	$1,7 \cdot 10^{-8}$

Stopień dysocjacji służy do rozróżniania elektrolitów na słabe i silne. Elektrolity słabe przy małych natężeniach pola elektrycznego (a więc mała różnica potencjałów na elektrodach) spełniają prawo Ohma ($I \sim U$) natomiast roztwory silnych elektrolitów wykazują znaczne odstępstwa do tego prawa. Stopień dysocjacji wyraża stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do całościowej ilości cząsteczek wprowadzonych do rozpuszczalnika.

Różnicą między przepływem prądu przez metal i przez elektrolit. W przypadku metali przepływowi prądu nie towarzyszą zmiany chemiczne. Prąd „płynie” po zewnętrznej części przewodnika w postaci niewielkich drgań elektronów walencyjnych wymuszonych zmiennym polem magnetycznym generowanym przez wirujące magnesy prądnicy. Dlatego mówi się, że przepływ prądu jest uporządkowanym ruchem elektronów. W przypadku przepływu prądu przez elektrolit na elektrodach zachodzą procesy zubożniania jonów, które wydzielają się z elektrolitu. Tak więc nośnikami ładunku są jony których ruch został wymuszony przez pole elektryczne. Zjawisko to znalazło szereg praktycznych zastosowań.

Praktyczne zastosowania procesu elektrolizy

1. Otrzymywanie metali o dużym stopniu czystości
2. Powlekanie metali warstwą innego metalu (galwanizacja)
3. Oczyszczanie metali z zanieczyszczeń
4. Otrzymywanie gazów

5. Akumulatory

Przykład reakcji elektrolizy wodnego roztworu CuSO_4 , w którym katoda (-) pokrywa się miedzią, a reszta kwasowa SO_4 przyciągana jest do anody (+): $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_{(K)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(A)}$. Po zubożeniu jonów SO_4 reaguje z wodą dając kwas siarkowy oraz tlen, który można zaobserwować w postaci wydzielających się pęcherzyków, zgodnie z równaniem: $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

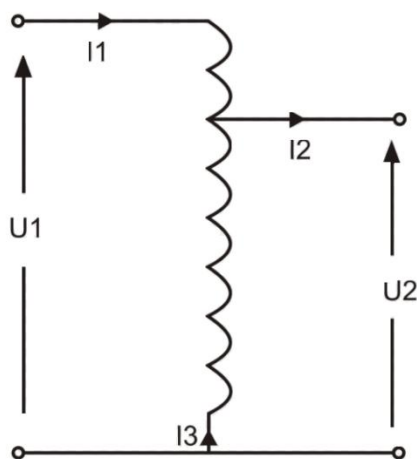
W przypadku elektrolizy wodnego roztworu NaOH na elektrodach aparatu zachodzą następujące reakcje: Katoda (-): $4\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$, Anoda (+): $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. W ten sposób otrzymuje się wodór w jednym z cylindrów aparatu Hoffmana.

Pierwsze prawo Faradaya wynika z eksperymentu, który przeprowadzono badając masę jonów wydzielonych na elektrodzie. Zauważono wtedy, że istnieje prosta zależność (proporcjonalność) pomiędzy masą, a ładunkiem który przepłynął przez elektrolit. Stosunek masy do ładunku nazwano równoważnikiem elektrochemicznym danej substancji i oznaczono symbolem $k \left(\frac{\text{g}}{\text{C}}\right)$, $k = \frac{m}{q}$. Przekształcając odpowiednio równanie tak aby lewa strona wyrażała skutek a prawa przyczynę, pierwsze prawo Faradaya wyrażono jako: $m = k \cdot q$. Dla wodoru elektrochemiczny równoważnik wynosi $k = 1,1935 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{C}}$.

2. Stanowisko

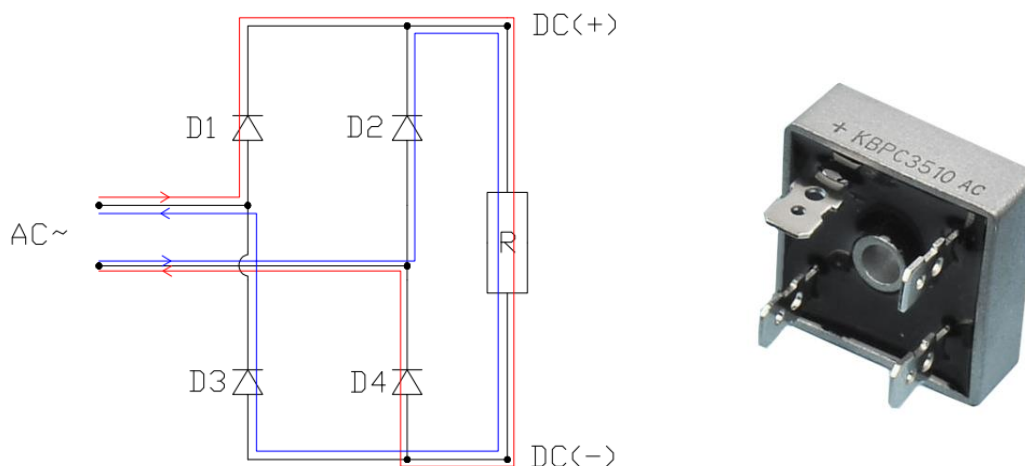
W skład stanowiska wchodzi następujące urządzenia: autotransformator, mostek prostowniczy, aparat Hoffmana wypełniony elektrolitem, amperomierz, termometr, stoper.

Autotransformator – specjalny rodzaj transformatora posiadający tylko jedno uzwojenie spełniające równocześnie rolę uzwojenia pierwotnego i wtórnego. Używany w elektro-energetyce, gdy zachodzi potrzeba transformacji napięcia z niewielką przekładnią. Dla małych przekładni (np. dwukrotne obniżenie napięcia) autotransformator charakteryzuje się współczynnikiem stosunku mocy do wielkości urządzenia lepszym niż transformator. Zmianę przekładni uzyskuje się przez przesuwanie szczotki węglowej po uzwojeniu nawiniętym na toroidalnym rdzeniu. Regulacja napięcia możliwa jest w zakresie 0 - 130%.



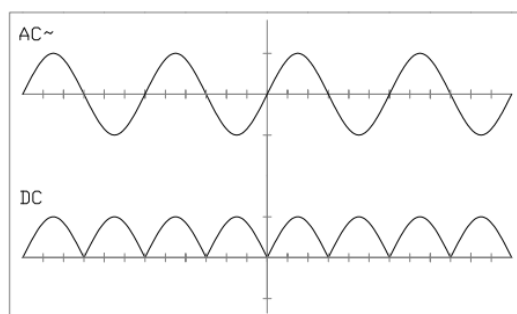
Rys. 2 Autotransformator z płynną regulacją

Mostek prostowniczy Gretza - układ czterech diod połączonych w sposób pokazany na rysunku 3. Mostek Gretza służy do zamiany prądu zmiennego na prąd stały. W przypadku przepływu prądu dla dodatniej półokresy przebiegu wejściowego przewodzą diody D1 i D4 (kolor czerwony) natomiast w przypadku przepływu ujemnej półokresy przebiegu wejściowego przewodzą diody D2 i D3 (kolor niebieski). W rezultacie otrzymuje się zamianę prądu przemiennego na prąd stały którym w tym przypadku zasilany jest odbiornik R.



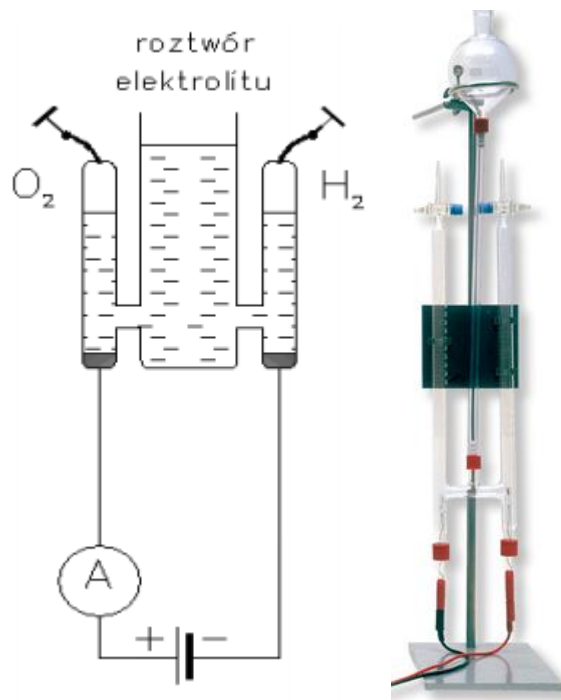
Rys. 3 Jednofazowy mostek prostowniczy

Rysunek 4 przedstawia dwa wykresy, górny wykres napięcia zmiennego na wejściu do mostka prostującego natomiast dolny na wyjściu z mostka, czyli wykres napięcia prądu stałego na oporniku, w tym przypadku na elektrodach aparatu Hoffmana.



Rys. 4 Wykres napięć na wejściu i wyjściu mostka Gretza

Aparat Hoffmana – jest jednym z najprostszych urządzeń pozwalających na przeprowadzenie reakcji elektrolizy. Został on wynaleziony przez niemieckiego uczonego Augusta Wilhelma von Hoffmana w 1866 roku. Budowa urządzenia jest bardzo prosta: składa się ono z trzech szklanych cylindrów, które stanowią układ naczyń połączonych (Rys. 5). Środkowy cylinder jest u góry otwarty (służy do napełnienia urządzenia elektrolitem), boczne mają kraniki zamykające wylot (którymi odprowadza się powstałe gazy – tlen i wodór). Do bocznych cylindrów o średnicy $d = 24 \text{ mm}$ podłączone są elektrody.



Rys. 5 Aparat Hoffmana

3. Wykonanie pomiarów oraz obliczeń

Celem ćwiczenia jest porównanie rzeczywistej masy wydzielonego wodoru ($m_{rz} = \rho \frac{\pi d^2}{4} \Delta h$) z masą wynikającą z prawa Faradaya ($m_t = k \cdot I \cdot \tau$) oraz porównanie skuteczności produkcji wodoru w zależności od użytego elektrolitu. W tym celu należy wyznaczyć wydajność prądową i energetyczną procesu.

Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy poprawnie złożyć stanowisko z elementów składowych.

Po napełnieniu elektrolizera roztworem elektrolitu (np. wodnym roztworem NaOH) za pomocą autotransformatora przykłada się do elektrod napięcie stałe (max 60 V). Następnie odmierzają się czas, w którym zaobserwować można taki wzrost objętości wodoru, który spowoduje zmianę poziomu cieczy w cylindrze katody o określoną wysokość (np. $\Delta h = 15$ cm). Należy zanotować odczytane z amperomierza średnie natężenie prądu uwzględniając odpowiednio podziałkę urządzenia oraz czas procesu. W wyniku przepływu prądu przez elektrolit wydzielona zostanie pewna ilość ciepła, należy zatem zanotować wzrost temperatury w czasie eksperymentu i uwzględnić opory cieplne w obliczeniach. Do obliczeń należy przyjąć wartość opałową wodoru: $Q_i^{H_2} = 12\,770 \frac{kJ}{nm^3}$.

Ćwiczenie należy wykonać dla dwóch różnych napięć przypadających na jeden rodzaj elektrolitu oraz dwóch różnych elektrolitów. Gęstość elektrolitu oraz jego ciepło właściwe należy wyznaczyć przy pomocy tabel dla średniej temperatury procesu. Ilość użytego elektrolitu należy zanotować w momencie jego sporządzenia.

4. Wzory

Wydajność prądowa

Na podstawie prawa Faradaya można obliczyć teoretyczną masę substancji wydzielonej na elektrodzie przy przepłynięciu przez elektrolit określonego ładunku:

$$m_t = Q \cdot a = I \cdot t \cdot a = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n}$$

gdzie: Q – ładunek [A·h, A·s],

I – natężenie prądu [A],

t – czas trwania elektrolizy [h, s],

a – masa substancji wydzielona przez jednostkowy ładunek równy 1 A·h lub 1 A·s,

na podstawie praw Faradaya:

$$a = \frac{M}{F \cdot n}$$

[g/A·s, kg/A·h],

M – masa molowa substancji reagującej na elektrodzie [g/mol]

n – ilość elektronów wymienianych na elektrodzie,

F – stała Faradaya, $F = 96500 \text{ A} \cdot \text{s/mol} = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h/mol}$,

a – wynosi: dla chloru 1,323 g/A·h, dla wodorotlenku sodu 1,492 g/A·h,

dla wodoru 0,0376 g/A·h.

Wyrażony w procentach stosunek masy danej substancji otrzymanej z pomiarów m_p do masy wyliczonej teoretycznie m_t nazywamy wydajnością prądową elektrolizy W_p

$$W_p = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\%$$

W procesie elektrolizy wodnych roztworów zasad otrzymuje się, jak wiadomo, wodór i tlen. Wydajność prądową elektrolizy można liczyć w odniesieniu do każdego z tych produktów.

Wydajność energetyczna

Stopień wykorzystania energii elektrycznej w procesach elektrolizy wyraża się jako wydajność energetyczną elektrolizy η_E :

$$\eta_E = \frac{E_{H_2,gen}}{E_{el}} \cdot 100\%$$

$E_{H_2,gen} = v_{H_2} \cdot Q_i$ $E_{H_2,gen}$ - energia wodoru wyprodukowanego w procesie elektrolizy.

Do obliczenia $E_{H_2,gen}$ potrzebna jest wartość opałowa (Q_i) wodoru:

$$Q_i = 12\,770 \frac{kJ}{Nm^3}$$

$$E_{el} = U \cdot I \cdot t$$

E_{el} – energia elektryczna dostarczona do urządzenia.

Tabela 1. Przykładowa tabela pomiarowa

Elektrolit	I	Δh	τ	t
-	A	cm	s	°C
NaOH				
KOH				

Zadania

- I. Wykonać schemat stanowiska uwzględniając wszystkie mierzalne wartości, wykonać przykładowe obliczenia, tabele pomiarowe i wynikowe, przedstawić wnioski.
- II. Wyznaczyć masę teoretyczną oraz rzeczywistą wydzielonego wodoru.
- III. Wyznaczyć energię teoretyczną oraz rzeczywistą potrzebną do produkcji wodoru.
- IV. Określić wydajność prądową oraz wydajność energetyczną procesu.
- V. Wyznaczyć energię związaną z podgrzaniem elektrolitu i sporządzić wykres Sankeya.

Bibliografia oraz Literatura uzupełniająca

Z. Bańkowski, Mały poradnik mechanika tom I, rozdział IV Chemia, str.183-193.

E

- ✓ Co to jest stopień utlenienia pierwiastka
- ✓ Co to jest elektroliza i do czego jest stosowana?
- ✓ Jaki prąd jest potrzebny do produkcji wodoru metodą elektrolizy i dlaczego?
- ✓ Wskaż reakcję utleniania i redukcji na wybranym przykładzie
- ✓ Dlaczego przepływ prądu przez elektrolit powoduje jego nagrzewanie
- ✓ O czym mówi teoria dysocjacji elektrolitycznej?
- ✓ Co to jest względna przenikalność dielektryczna rozpuszczalnika
- ✓ Dlaczego siła wiązania jonowego maleje w rozpuszczalniku (2 składowe)
- ✓ Co to jest elektrolit, przykłady?
- ✓ Pierwsze prawo Faradaya.
- ✓ Co to jest stopień dysocjacji elektrolitycznej?
- ✓ Praktyczne zastosowania procesu elektrolizy.
- ✓ Jakie reakcje zachodzą na elektrodach w przypadku elektrolizy wodnego roztworu NaOH?
- ✓ Co to jest równoważnik elektrochemiczny danej substancji?
- ✓ Co to jest autotransformator i jak działa mostka Gretza?

