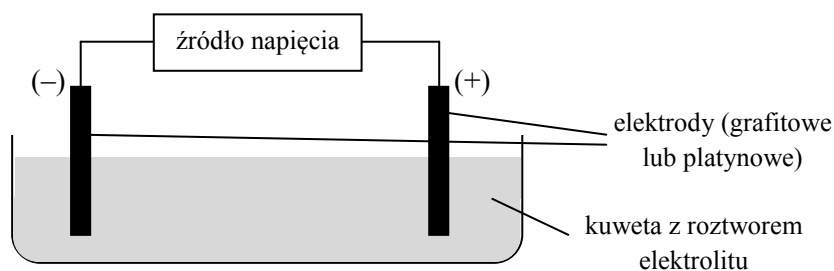


## Wprowadzenie

**Elektrogravimetria** jest metodą analizy ilościowej opierającą się na przeprowadzeniu procesu elektrolizy, czyli rozkładu substancji pod wpływem prądu elektrycznego, przy czym na jednej z zastosowanych elektrod osadza się produkt elektrolizy. Ilość analizowanej substancji oblicza się z różnicy mas elektrody przed i po przeprowadzeniu elektrolizy.

Elektroliza polega na przepuszczeniu przez roztwór z daną substancją prądu elektrycznego o określonym napięciu ( $U$ , wyrażanym w woltach [V]). Poniżej pewnego napięcia, zwanego **napięciem rozkładowym** ( $U_r$ ), elektroliza nie zachodzi. Dopiero przykładając napięcie wyższe od napięcia rozkładowego obserwuje się zachodzenie wymuszonych procesów elektrochemicznych, określanych mianem elektrolizy.

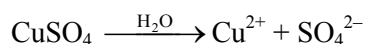
Na poniższym rysunku przedstawiono schematycznie układ do przeprowadzania elektrolizy.



W trakcie elektrolizy przykłada się źródło prądu (napięcia) do dwóch elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu, czyli oznaczanej substancji. Wskutek przyłożonego napięcia jedna z elektrod polaryzuje się ujemnie (tzn. zyskuje nadmiar elektronów, jest naładowana ujemnie) i nosi nazwę **katody**, zaś druga polaryzuje się dodatnio (tzn. zaczyna na niej brakować elektronów, jest naładowana dodatnio) i nosi nazwę **anody**.

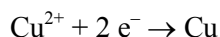
Do naładowanych elektrod na drodze przyciągania elektrostatycznego zaczynają przychodzić jony odpowiedniego (przeciwego) znaku, tzn. do ujemnie naładowanej katody zaczynają przychodzić **kationy**, zaś do dodatnio naładowanej anody – **aniony**. Jony ulegają dalej reakcjom wynikającym z tego, że na katodzie występuje nadmiar elektronów, zaś na anodzie – niedomiar.

Rozważmy przykładowo procesy zachodzące podczas elektrolizy wodnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4$ ). Sól ta dysocjuje w wodzie na kationy miedzi(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ) i aniony siarczanowe(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):



Po przyłożeniu napięcia jony miedzi(II) wędrują do katody, zaś jony siarczanowe(VI) do anody.

W otoczeniu katody (w **katolicie**) zachodzi reakcja **redukcji** jonów miedzi(II) do metalicznej, pierwiastkowej miedzi. Uczestniczą w niej elektrony, których nadmiar jest obecny na tej elektrodzie:



Widocznym efektem elektrolizy będzie zatem powstawanie na katodzie charakterystycznego brązowego nalotu metalicznej miedzi.

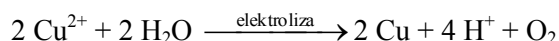
Z kolei w otoczeniu anody (w **anolicie**) zachodzi reakcja **utleniania**, jednak nie jonów siarczanowych(VI), lecz cząsteczek wody. Produktami utleniania wody są: tlen, jony wodorowe ( $\text{H}^{+}$ ) oraz elektrony, których brakowało na anodzie:



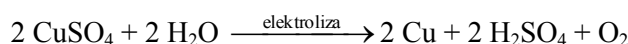
Widoczne jest powstawanie pęcherzyków gazu wokół anody; gazem tym jest tlen.

Należy zauważyć, że ogólnie procesami **redukcji** nazywamy reakcje, w których zużywane są elektrony, zaś procesami **utleniania** są reakcje, w których powstają elektrony.

Aby uzyskać sumaryczne równanie reakcji elektrolizy wodnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) należy pomnożyć równania redukcji i utleniania w ten sposób, by liczba elektronów oddawanych i pobieranych była taka sama. Dlatego też pomnożymy równanie redukcji jonów miedzi(II) i otrzymamy:



a w formie cząsteczkowej:



Niniejsze ćwiczenie polegać będzie na przeprowadzeniu procesu elektrolizy roztworu  $\text{CuSO}_4$  celem ustalenia masy siarczanu(VI) miedzi(II) w nim zawartego. W czasie elektrolizy na elektrodzie ujemnej (na katodzie) powstanie metaliczna miedź. Jeśli zważymy katodę przed elektrolizą ( $m_{\text{katody},0}$ ) i po elektrolizie ( $m_{\text{katody},1}$ ) to z różnicy tych mas określimy masę wydzielonej miedzi:

$$m_{\text{Cu}} = m_{\text{katody},1} - m_{\text{katody},0}$$

Masę tę można przeliczyć na liczbę moli miedzi:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

czyli:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{katody},1} - m_{\text{katody},0}}{M_{\text{Cu}}}$$

Z równania reakcji wynika, że liczba moli wydzielonej miedzi jest równa liczbie moli siarczanu(VI) miedzi(II), o ile tylko elektroliza przebiegła w sposób ilościowy, tzn. do końca i zgodnie z równaniem reakcji. Można więc zapisać, że:

$$n_{\text{CuSO}_4} = n_{\text{Cu}}$$

czyli:

$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{katody,1}} - m_{\text{katody,0}}}{M_{\text{Cu}}}$$

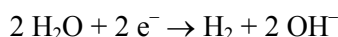
Liczbę moli siarczanu(VI) miedzi(II) przeliczymy na masę soli pięciowodnej (pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II)), ponieważ taka sól została wykorzystana do sporządzenia analizowanego roztworu:

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

czyli:

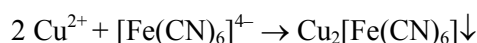
$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot (m_{\text{katody,1}} - m_{\text{katody,0}})$$

Reakcją, która zachodzi ubocznie na katodzie, jest powstawanie gazowego wodoru wskutek redukcji cząsteczek wody z katolitu:



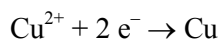
Efektom tego procesu jest powstawanie pęcherzyków bezbarwnego gazu na katodzie. W przeciwieństwie do anody, gazem tym jest wodór.

Omawiany proces uboczny nie jest jednak szkodliwy, ponieważ elektrolizę prowadzić będziemy tak długo, aż w roztworze będą jony miedzi(II). Skontrolować to można za pomocą zabarwienia (wodne roztwory soli miedzi(II) mają niebieską barwę), a w momencie, gdy roztwór będzie prawie bezbarwny, można wykorzystać reakcję, w której w obecności jonów miedzi(II) powstaje brunatno-czerwone zabarwienie:

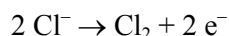


Powyższą reakcję przeprowadza się na bibule nasączonej wodnym roztworem heksacyjanożelazianu(II) potasu ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Na bibułę wprowadza się kroplę elektrolizowanego roztworu i jeśli są w nim obecne jeszcze jony miedzi(II), to powstaje osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II).

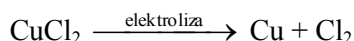
Gdyby w zadaniu oznaczano nie siarczan(VI), lecz chlorek miedzi(II) ( $\text{CuCl}_2$ ), to na katodzie zachodziłaby identyczna reakcja:



natomiast na anodzie powstawałby gazowy, żółtozielony chlor:



a sumaryczne równanie miałyby postać:



Elektroliza azotanu(V) miedzi(II) zachodzi tak, jak elektroliza siarczanu(VI) miedzi(II).

Warunkiem, który musi spełnić roztwór, by mógł ulegać elektrolizie jest odpowiednie przewodnictwo prądu elektrycznego. Jony obecne w roztworze muszą przewodzić prąd, by można było zamknąć obwód elektryczny i by mogły być dostarczane elektrony do redukcji katodowej oraz odbierane elektrony z utleniania anodowego. W tym celu często w oznaczeniach elektrogravimetrycznych dodaje się do oznaczanego roztworu chlorku potasu (KCl) lub azotanu(V) amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Sole te charakteryzują się najlepszymi właściwościami związanymi z przewodnictwem prądu i ułatwiają zajście procesu elektrolizy (stanowią tzw. **elektrolit podstawowy**).

Z podobnego względu prowadzi się te oznaczenia w podwyższonej temperaturze. Im wyższa temperatura roztworu, tym jony wchodzące w jego skład mają większą energię i lepiej przewodzą prąd elektryczny.

### Literatura

1. T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. PZWL, Warszawa 1996 (rozdz. 7.2.2.).

### Zagadnienia do opracowania przed przystąpieniem do ćwiczenia

1. Na czym polegają metody elektrogravimetryczne?
2. Dlaczego w trakcie elektrolizy należy przyłożyć do roztworu napięcie wyższe bądź równe napięciu rozkładowemu?
3. Narysuj schemat układu używanego w niniejszym ćwiczeniu i zaznacz na nim: źródło prądu, elektrodę dodatnią i elektrodę ujemną.
4. Napisz jonowe równania reakcji biegnącej na katodzie i na anodzie podczas procesu elektrolizy siarczanu(VI) miedzi(II).
5. Zapisz cząsteczkowo i jonowo sumaryczne równanie elektrolizy roztworu  $\text{CuSO}_4$ .
6. W jaki sposób określisz koniec procesu elektrolizy? Podaj odpowiednie równanie reakcji.
7. Jaka reakcja (i na jakiej elektrodzie) zachodzi ubocznie podczas niniejszej analizy?
8. Omów rolę elektrolitu podstawowego oraz podwyższenia temperatury w analizie elektrogravimetrycznej.
9. Napisz sumaryczne równania elektrolizy:
  - a. chlorku miedzi(II),
  - b. azotanu(V) miedzi(II).
10. Co to jest nadpotencjał i dla jakich reakcji elektrodowych ma on szczególnie dużą wartość?

**Obliczenia do wykonania przed przystąpieniem do ćwiczenia**

**Zadanie 1.** Oznaczano elektrogravimetrycznie siarczan(VI) miedzi(II) w roztworze. Masa katody przed elektrolizą wyniosła 3,05 g, a po elektrolizie – 4,17 g. Oblicz masę pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), którego użyto do sporządzenia badanego roztworu.

**Wykonanie**

Otrzymany do analizy roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) ( $\text{CuSO}_4$ ) rozcieńczyć w zlewce do objętości około  $150 \text{ cm}^3$ . Do tego roztworu dodać ok.  $4 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Na wadze odważyć około 4,5 g azotanu(V) amonu ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), odważkę przenieść do zlewki z roztworem siarczanu(VI) miedzi(II) i dokładnie wymieszać aż do rozpuszczenia soli.

Otrzymany roztwór przelać do dokładnie wymytej kuwетки. W kuwette umieścić termometr i ogrzewać roztwór do temperatury około  $80^\circ\text{C}$ , jednocześnie mieszając. W czasie ogrzewania roztworu zważyć jedną z elektrod – będzie ona pełniła funkcję katody. Po osiągnięciu przez roztwór temperatury  $80^\circ\text{C}$  wprowadzić elektrody (zważoną katodę podłączyć do bieguna ujemnego!) i przeprowadzić elektrolizę przy natężeniu 1 – 2 A i napięciu powyżej 2 V, dość często mieszając roztwór za pomocą bagietki.

Przygotować około  $10 \text{ cm}^3$  roztworu heksacyjanożelazianu(II) potasu ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). W tym celu do małej zlewki wprowadzić 1 g stałego  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  i rozpuścić w  $10 \text{ cm}^3$  wody. Przygotowanym roztworem nasączyć kawałek bibuły i wysuszyć za pomocą suszarki.

Gdy roztwór ulegnie odbarwieniu (zanik niebieskiego zabarwienia roztworu), co wskazuje na wydzielenie z roztworu prawie całej ilości miedzi, zwiększyć napięcie do 2,5 – 3 V i prowadzić elektrolizę jeszcze przez 30 minut. Po upływie tego czasu sprawdzić, czy cała miedź została już wydzielona z roztworu. W tym celu nanosimy kroplę roztworu poddawanego elektrolizie na bibułę nasyconą roztworem heksacyjanożelazianu(II) potasu. Po stwierdzeniu ujemnego wyniku próby (brak brunatnego zabarwienia bibuły), przerwać dopływ prądu i wyjąć katodę z wydzieloną miedzią.

Katodę opłukać wodą destylowaną. Po wymontowaniu katody z elektrolizera zanurzyć ją na kilka sekund w alkoholu etylowym (etanolu,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i wysuszyć przy pomocy suszarki przez około 3 minuty.

Po ochłodzeniu elektrody do temperatury pokojowej zważyć ją na wadze. Ilość wydzielonej z roztworu miedzi określić z różnicy masy elektrody przed i po procesie elektrolizy.

Po skończeniu ćwiczenia oczyścić katodę z miedzi, zanurzając ją w zlewce ze stężonym kwasem azotowym(V) ( $\text{HNO}_3$ ), a następnie dokładnie spłukując ją wodą i alkoholem etylowym.

Obliczenia wraz z ostatecznym wynikiem analizy (masą pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II)) należy umieścić w raporcie.

### Utylizacja odpadów

1. Roztwór po elektrolizie umieścić w pojemniku S.
2. Zawartość zlewki po oczyszczeniu katody (po wykonaniu analizy) rozcieńczyć **bardzo ostrożnie** bieżącą wodą i dopiero gdy roztwór będzie miał kolor jasnoniebieski można wprowadzić go do pojemnika S.