

電解銅、銀和電子莫耳數的關係

高中教師組第一名

省立花蓮高級中學

製作：邱 華 源



前言：

現行高中化學課文及實驗教材皆取自美國 CHEM—study—an Experimental Science。自民國五十四年實施教學以來，發現課文及實驗內容諸多不合學生研習之處，CHEM 化學乃以實驗為教學之前導，培養高中學生由作中學學習自然界之變化即循 John Dewey 之 "Learning by Doing" 之教學方法。但是現行高中化學實驗內容、程序，似應修訂以加強學生的研習。茲發現兩個實驗係完全無法實施。

(一) 電解銅、銀和電子莫耳數的關係。

(二) 反應速率之研究，以 $0.17_M \text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 催化 5% 次氯酸鈉溶液。

利用數學課餘研究，如何改進學生對自然科學的基本態度，首需將實驗方法由簡入深引導，尤對不能實施的實驗力求改進。於電解銅、銀實驗中，目的瞭解銅、銀反應之莫耳數比為 1 : 2 進而得知銅、銀析出量與電子數莫耳比值為 1 : 2 : 2 的關係。依據現行高中化學實驗，電流無法保持 1.0 安培，又析出銀是不可能。經多次嘗試已經改進可順利完成實驗。又依現行實驗教材，5% 漂白液（次氯酸鈉）與 $0.17_M \text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 混合，僅見及藍色物出現，並不能依內容行催化 OCI 析出 $\text{O}_2(\text{g})$ 。經改進以雙氧水代替，可以多種試劑催化析出氧氣，以完成反應速率之研究，奈於時間有限，此實驗尚於設計中。下列謹示出電解銅、銀實驗的部分內容。本次研究改進使本校化學實驗順利進行，提高學生對化學之興趣甚鉅。

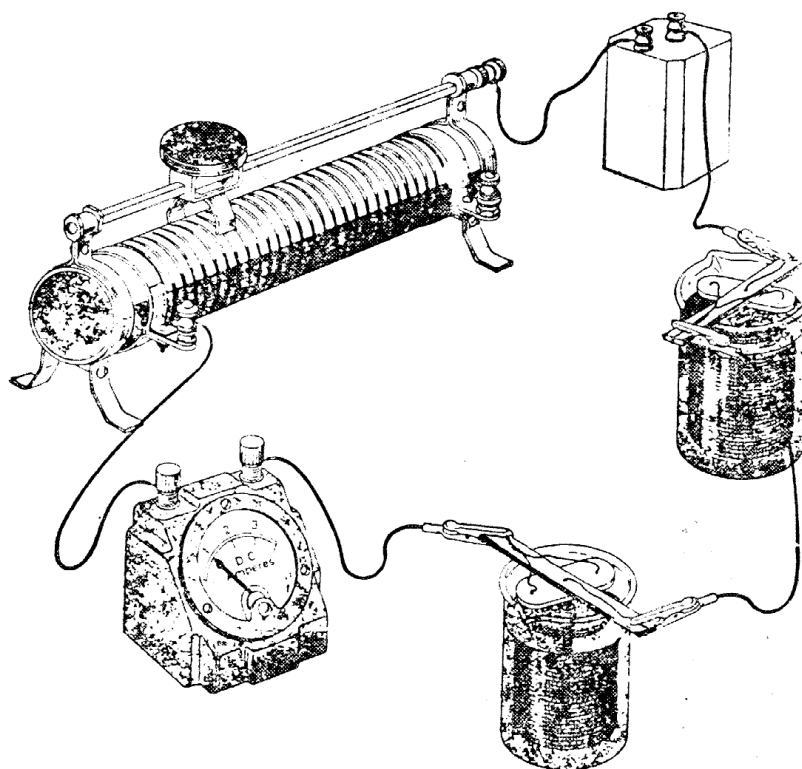
高中化學實驗(上册) 實驗十一

1830年發明電解方法時，法拉弟已求出電極重量改變與流經電路的電量之關係。如今我們已用電子數代替電量以表示此種關係。

圖一所示為本實驗電路裝置，其中以電池或其他直流電源作電子來源，使電子依一定方向流動。安培計可測出電子於單位時間內通過電路的速率。我們將以電子的莫耳數作為電的測量單位，當 1.0×10^{-5} 莫耳電子在 1 秒鐘內通過導體的任一截面的電量，稱為 1 安培。因電路中不可能堆集任何電荷，故同電路中任一截面上的電流應相等。

直流電源使電子羣自一電極離開，而聚集於另一電極，當離子或分子於電解液中自一電極獲得電子，而於另一電極放出電子，即形成一完整之電路。接受電子之一極為負極（亦稱為陰極），而釋放電子的一極為正極（亦稱為陽極）。

用圖一所示的材料及電路，測定實驗時流過的電子莫耳數，與取得或失去電子的銅莫耳數，及獲得電子的銀離子莫耳數之間的關係。目的：說明電解時，電子數和析出的原子數間的定量關係。



圖一 相同電路中的兩個電解池

儀器與藥品：硫酸銅電解質溶液（400ml），硫代硫酸銀電解質溶液（400ml），直流電源，直流安培計（可精確量度至0.1安培），可變電阻，銅絲（20cm—30cm）5段，電極夾4隻，筒形銅網2個，鉛片（2×7cm， $\frac{1}{16}$ 吋厚），銅箔（6cm見方，0.002吋厚），電極支持夾二個，天平（ ± 0.01 克），燒杯（400ml）二個，丙酮20.0ml。

實驗手續：

- (一)以一筒形銅網為負極，及一卷成螺旋形銅片或粗銅線為正極。僅可持導線以連接電極，不可用手指接觸電極，否則會留下油垢，致使沉析之銅不易固著。

- (二)以另一鍍有一層薄銀外層的筒型銅網爲負極，及一鉛條爲正極，置於鍍銀電池中。勿以手接觸潔淨的電極。
- (三)稱量各潔淨乾燥的負極（圓筒）精確至 $\pm 0.01\text{g}$ 。
- (四)以木製電極夾各懸電極於400ml 的燒杯中，使正極恰位於筒形負極的正中央，切勿使二電極相接觸。
- (五)按圖一接線，但須將接往可變電阻之線路暫時勿接通，調整可變電阻至最大電阻處。請教師檢查裝置。
- (六)將含銅離子的電解質液加於含正極之燒杯中，使銅網全部能浸入電解液內。
- (七)依同法將鍍銀液加入另一燒杯中。
- (八)接通電路，迅速使可變電阻降低，以調節電流至 1.0 安培。記錄時間精確至秒。
- (九)通電30分鐘，並調節可變電阻，儘可能使電流保持 1.0 安培左右。
- (十)切斷電路時，應盡量將時間準確的記錄至一秒鐘左右。將二負極小心的各浸入盛有冷水的燒杯中漂洗。不可劇烈攪動電極，以避免沉析之金屬剝落。
- (十一)用丙酮漂洗負極以除去水滴。約二、三分鐘後，負極表面的丙酮即蒸發淨盡。
- (十二)俟完全乾燥後，用以前所用之同一天平稱量負極，使精確至 $\pm 0.01\text{g}$ 左右。

計算與問題：

- (一)試計算所用去電子之莫耳數。（按：於電路之任一截面，所通過之電子數爲 1.04×10^{-5} 莫耳電子，則其電流爲 1 安培。）
- (二)試計算在含銅離子之電解質溶液中，沉析在陰極上之銅莫耳數。
- (三)試計算在含銀離子之電解質溶液中，沉析在陰極上之銀莫耳數。
- (四)試計算電子莫耳數與被還原之銅莫耳數二者間之關係。
- (五)試計算電子莫耳數與被還原之銀莫耳數二者間之關係。
- (六)試寫出二陰極反應之方程式。
- (七)試計算被還原之銅與被還原之銀二者莫耳數間之關係。
- (八)將此關係與實驗七所得之關係比較之。

(b) 寫下在陽極銅發生之氧化反應平衡方程式。銅極所減少之重量與陰極所增加之重量有何關係？

(c) 一電解槽含有鉻（氧化數 6）化合物溶液。若欲在陰極上鍍鉻 52.0 克，須若干莫耳電子？

電解液配製：

一、現行教材實驗：

銅電解液：取 200 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶於 600 毫升水中，加入比重 1.84 重量百分濃度 98% 硫酸 50 毫升，加水至 1000 毫升。

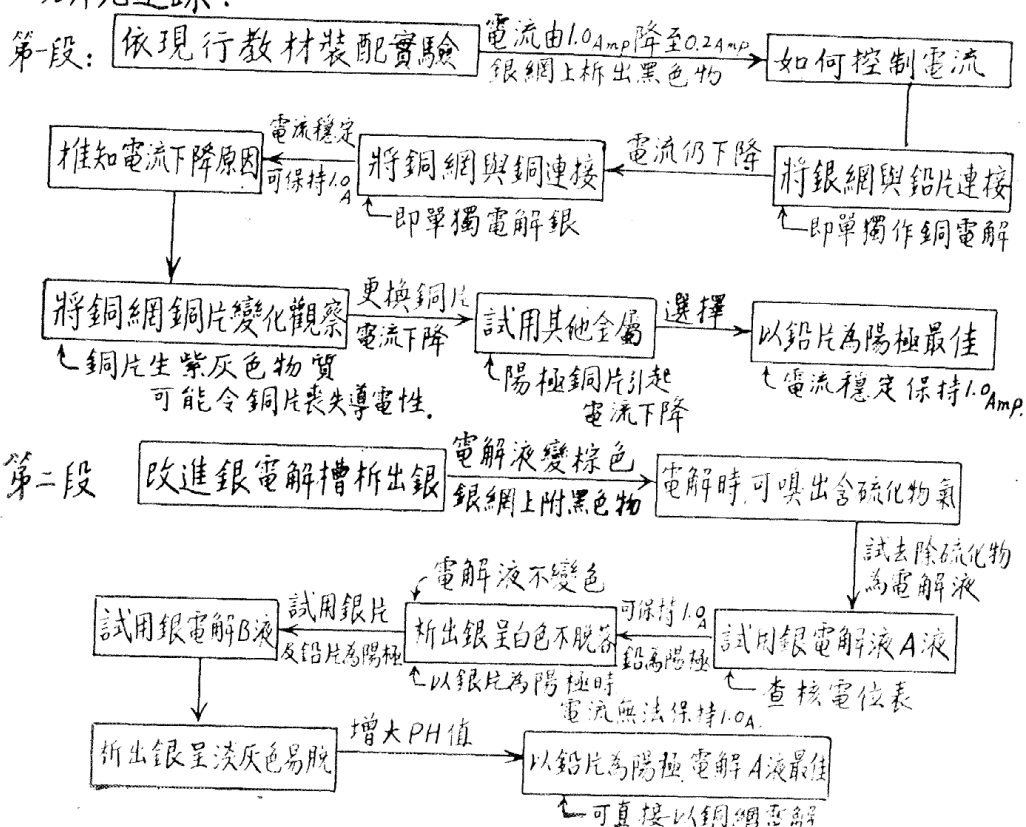
銀電解液：取 170 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶體，22 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ，50 克 Na_2SO_4 ，25 克 CH_3COONa 共溶於 800 毫升水中，再加入 40 克 AgCl 粉末攪拌加水至 1000 毫升。

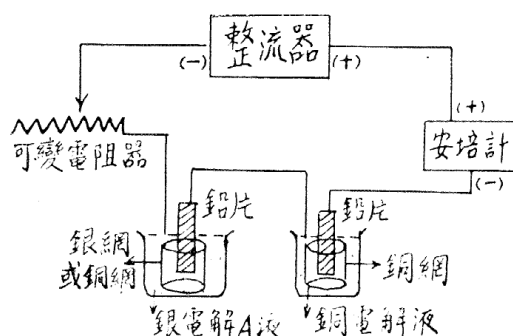
二、改進教材實驗：

銅電解液：取 200 克無水硫酸銅粉末溶於 800 毫升水中，加入 18.4 M 濃 H_2SO_4 20 毫升，加水至 1000 毫升。

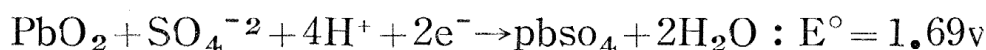
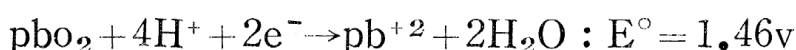
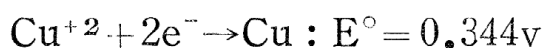
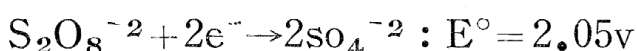
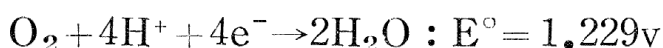
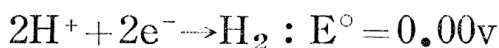
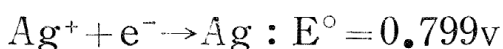
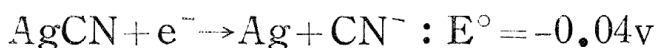
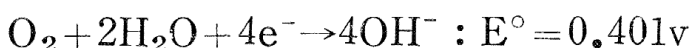
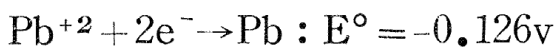
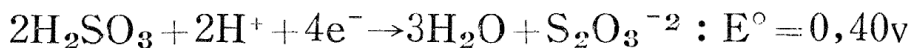
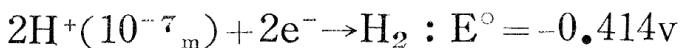
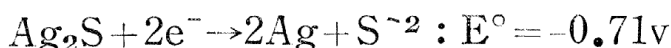
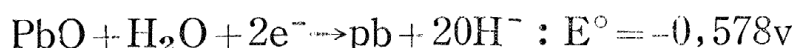
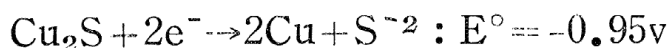
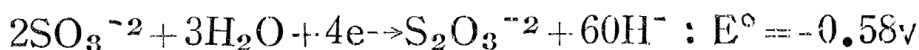
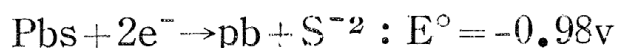
銀電解液：（A 液）取 50 克 KCN ，40 克 K_2CO_3 共溶於 800 毫升水中，再加入 40 克 AgCl 加水至 1000 毫升攪拌。（B 液）取 35 克 AgCN ，50 克 KCN ，35 克 K_2CO_3 共溶於水至 1000 毫升。

研究追蹤：





參考還原電位表：



實驗記錄：

		現行高中化學實驗	改進後實驗 (A液)
銀電解槽	銀網	白色銀被電解析出氣薰 黑析出黑色物	以銀網或銅網皆可析出 白色銀
	電解液	陽極附近析出棕色沉澱 物	溶液不變色，鉛片為陽 極析出少量氣體
銅電解槽	銅網	析出深棕色物質	析出紅棕色銅
	電解液	陽極劇烈析出氣體溶液 不變色	同左，鉛為陽極，溶液 中 Cu^{+2} 變淡
安培計		電流由1.0Amp漸下降 至0.10Amp	電流可保持1.0Amp或 2.0Amp

理論計量：以1.0Amp電解30分鐘。

(一) 電量 $Q = I \times t = (1.0 \pm 0.1)_A \times (1800 \pm 18)_{s.e.c} = 1800 \pm 11\%$ 庫倫。

(二) 電子數 $(1800 \pm 11\%) \div 96500 = 1.86 \times 10^{-2} \pm 11\%$ 莫耳

(三) 銀析出克數 $(1.86 \times 10^{-2} \pm 11\%) \times 108 = 2.01 \pm 11\%$

 < 最大值2.23克
 < 最小值1.79克

(四) 銅析出克數 $(1.86 \times 10^{-2} \pm 11\%) \times \frac{1}{2} \times 63.5 = 0.590 \pm 11\%$

 < 最大值0.655克
 < 最小值0.525克

銀析出量：

	電解前	電解後	析出克數	草耳數	產率
1	16.75克	18.54克	1.82 ± 0.02	1.68×10^{-2}	91%
2	16.99克	18.94克	1.95 ± 0.02	1.81×10^{-2}	98%
3	16.25克	18.23克	1.98 ± 0.02	1.83×10^{-2}	99%

銅析出量：

	電解前	電解後	析出克數	莫耳數	產率
1	13.37克	13.88克	0.51 ± 0.02	8.04×10^{-3}	86.5%
2	13.44克	14.06克	0.62 ± 0.02	9.76×10^{-3}	105%
3	13.01克	13.59克	0.58 ± 0.02	9.13×10^{-3}	99%

各次電解析出銀及銅之平均值皆符合誤差範圍內。

討論：

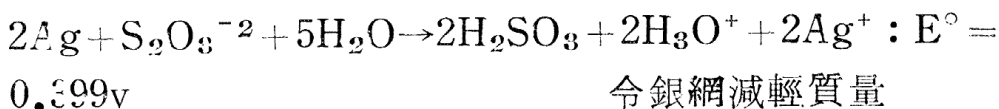
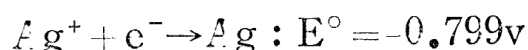
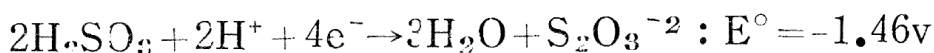
(一)現行高中化學(即取美國CHEM—study)實驗，銅、銀和電子莫耳數的關係，其銀電解液使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 配製溶液電解時，將易起副作用產生"硫化物"使銀網與此硫化物反應生成黑色物—硫化銀。故實驗時，學生觀察銀網電解後，質量反而減少之異象，係硫化銀脫落所致。查核電位表有關銀之反應宜以"銀氰錯離子"最佳。

(二)銀電解A液，係將一般同學製造之 AgCl 粉末和 KCN 及 K_2CO_3 配製，析出銀對銅網或銀網之附着度均極為良好。電解使用多次後，可以 AgCl 的漆加以彌補 Ag 消耗量。陽極不可以銀片，因無法令電流保持 1.0Amp ，以利計量電子莫耳數。

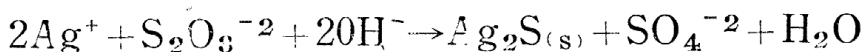
(三)一般電解銀，析出銀呈灰黑色，係 KCN 量不足之現象，如析出銀呈光輝表 K_2CO_3 量過少。

(四)使用鉛片為陽極，對銅電解液或銀電解液的反應最為緩和，又可令電流達 1.0Amp 以上之穩定電流，鉛片附着物可能情況： $\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 或 pb 與析出氧氣結合為氧化物。

(五)原教材之銀電解液，其電解時析出黑色物可能原因：



令銀網減輕質量



結論：

(一)現行高中化學實驗中的"電解銅、銀和電子莫耳數的關係"於

⊖ 銅電解槽陽極使用"銅片"引起電流不能保持 1.0Amp (係銅片表面生成灰紫色物)，經改進以"鉛片"即可保持 1.0Amp 。

⊖ 銀電解槽陰極析出黑色物，係電解液中含有硫化物引起，銀網上生成之硫化銀脫落以致質量反而減輕。經改進使用 AgCl

KCN.K₂CO₃配製之銀電解液，即可析出白色銀。

(二)於銀電解槽中陽極不可以銀片為電極，因電流強度無法保持1.0Amp且費用貴，宜以鉛片為陽極，電解多次後溶液添加AgCl即可。本實驗以一般銅網即可附着析出的銀。

於銅電解槽、電解液之酸度不宜過大。

(三)銀槽反應：陰極： $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ ： $E^\circ = -0.338\text{v}$

陽極： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$ ： $E^\circ = -0.40\text{v}$

銅槽反應：陰極： $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ ： $E^\circ = -0.344\text{v}$

陽極： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ ： $E^\circ = -1.229\text{v}$

(四)本次改進實驗，電流可穩定保持1.0Amp、銀銅正常析出，求出銅、銀、電子三者莫耳數比值皆符合理論，1:2:2的許可誤差範圍內，反應易於實施，不起異常副反應。