

WYZNACZANIE ELEKTROCHEMICZNEGO RÓWNOWAŻNIKA MIEDZI I STAŁEJ FARADAYA

- I. Cel ćwiczenia:** wyznaczenie elektrochemicznego równoważnika miedzi oraz stałej Faradaya
- II. Przyrządy:** naczynie szklane do elektrolizy, 3 elektrody miedziane (2 z grubej blachy miedzianej, 1 z cienkiej), zasilacz stabilizowany niskiego napięcia (pozwalający na pobór prądu co najmniej 3A), amperomierz prądu stałego do 3A, stoper, waga półanalityczna, roztwór siarczanu miedzi (150g CuSO₄ na 1000g H₂O + 50g H₂SO₄ + 50g C₂H₅OH)
- III. Literatura:** H. Hofmokr, A. Zawadzki Laboratorium fizyczne.

IV. Wprowadzenie.

Ciecze i niektóre ciała stałe, mające właściwość przewodzenia prądu elektrycznego i podlegające w czasie tego przepływu procesowi rozkładu chemicznego, noszą nazwę elektrolitów. Elektrolitami są przede wszystkim roztwory soli, kwasów i zasad, jak również (w stanie ciekłym) sole albo też inne ciecze, jak np aceton. Do elektrolitów stałych należy np szkło, które nawet w temperaturze pokojowej może podlegać procesowi elektrolizy, znacznie ułatwionemu w wyższych temperaturach; do elektrolitów stałych zalicza się również tlenek magnezu (MgO), dwutlenek cyrkonu (ZrO₂) i tlenek itru (Y₂O₃).

Przepływ prądu przez elektrolit odbywa się za pośrednictwem dwóch *elektrod*, dodatniej *anody* i ujemnej *katody*. Każdy elektrolit jest w stanie dysocjacji, tzn że jego drobiny rozdzielają się na dwie części: jedną jest metal (lub wodór w przypadku kwasów), drugą zaś rodnik będący resztą drobin (grupa **OH** w przypadku zasady).

Proces dysocjacji w elektrolizie odbywa się niezależnie od obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Powstawanie jonów spowodowane jest w przypadku roztworów przez siły drobino-we rozpuszczalnika, które działają na rozpuszczoną substancję w ten sposób, że wywołują rozszczepienie jej drobin. W przypadku roztopionych soli dysocjacja następuje na skutek podwyższenia temperatury. Autorem teorii dysocjacji jest Arrhenius (1887 r.).

Obecność zewnętrznego pola elektrycznego, które powstaje na skutek połączenia elektrod ze źródłem napięcia, powoduje wędrówkę jonów. Jony dodatnie noszą nazwę *kationów* (wędrują pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego do katody), jony ujemne zaś noszą nazwę *anionów* (wędrują do anody). Kationami są metale lub wodór.

Prostym przykładem elektrolizy jest elektroliza stopionego chlorku sodu (NaCl) przy użyciu katody z żelaza i anody z węgla: sól odkłada się na katodzie, chlor zaś wydzielą się na powierzchni anody.

Zdarza się jednak bardzo często, że produkty rozkładu elektrolitycznego oddziałują bądź z elektrodami, bądź z rozpuszczalnikiem roztworu. Reakcje te, noszące nazwę *reakcji wtórnych*, powodują, że otrzymuje się inne produkty elektrolizy niż można by się było spodziewać przy prostym rozkładzie elektrolitycznym.

Produkty rozkładu elektrolitycznego natomiast pojawiają się wyłącznie na powierzchni elektrod, nigdy zaś w elektrolicie.

Procesem elektrolizy rządzą prawa odkryte przez Faradaya (w 1831 r.).

Rozpatrzmy prawa elektrolizy na przykładzie roztworu siarczanu miedzi, którego badanie

jest przedmiotem niniejszego ćwiczenia.

Roztwór wodny siarczanu miedzi CuSO_4 jest zdysocjowany na kationy Cu^{++} i aniony SO_4^{--} . Po umieszczeniu w nim dwóch elektrod miedzianych i włączeniu ich w obwód prądu stałego kationy Cu^{++} wędrują ku katodzie, osiadają na niej i zubożniają się. Rodnik zaś SO_4 oddziałuje z anodą regenerując siarczan miedzi ($\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4$), stężenie roztworu pozostaje więc niezmiennione, samo zaś zjawisko elektrolizy sprowadza się jak gdyby do przesyłania miedzi z anody do katody.

Zakłada się, że ładunki elektryczne wszystkich kationów są równe, wobec tego **masa miedzi wydzielonej na katodzie jest proporcjonalna do ładunku elektrycznego, płynącego przez roztwór (do iloczynu natężenia prądu i czasu jego przepływu):**

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

Jest to **pierwsze prawo Faradaya**. Dotyczy ono, jak widzimy, wydzielania produktów elektrolizy w danym elektrolicie.

Współczynnik proporcjonalności k nosi nazwę **równoważnika elektrochemicznego** danego pierwiastka; równa się on liczbowo masie produktu wydzielonego w procesie elektrolizy przez ładunek 1 kulomba. Wymiarem równoważnika elektrochemicznego jest więc kg/C. Ładunek potrzebny do wydzielenia 1 kg danego pierwiastka równa się liczbowo wartości $1/k$.

Wartość równoważnika k jest stała dla danego pierwiastka, nie zależy ona od rodzaju związku (np. soli metalu), w jakim dany pierwiastek występuje w elektrolicie pod warunkiem jednak, że porównuje się dwa związki, w których pierwiastek ma tę samą wartościowość.

Normą odniesienia dla określenia wartościowości jest wodór, którego wartościowość oznacza się przez 1. Wartościowością jakiegoś atomu lub rodnika jest liczba atomów wodoru albo równoważna liczba innych atomów, z którym dany atom lub rodnik może się łączyć. (Wiele pierwiastków może występować w stanach różnej wartościowości).

Podając na przykład wartość równoważnika elektrochemicznego miedzi należy zaznaczyć, do jakiego stanu wartościowości miedzi równoważnik ten się odnosi. Wartość k bowiem jest dwa razy większa dla miedzi w solach miedziawych (Cu_2Cl_2) niż w solach miedziowych (CuSO_4); w pierwszych miedź występuje w stanie jednowartościowym, w drugich zaś w stanie dwuwartościowym.

Drugie prawo Faradaya dotyczy wydzielania produktów elektrolizy w różnych elektrolicach: **masy pierwiastków wydzielanych przez ten sam ładunek elektryczny mają się do siebie jak ich równoważniki chemiczne.**

Równoważnikiem chemicznym albo równoważnikiem gramowym jakiejś substancji nazywa się stosunek masy atomowej (w przypadku grupy atomów - sumy mas atomów), wyrażonej w gramach, do wartościowości, którą ma pierwiastek (lub grupa atomów) w rozpatrywanym przypadku. Inaczej mówiąc, równoważnikiem gramowym jakiejś substancji jest masa tej substancji, która może łączyć się z 1,00814 g = $1,00814 \cdot 10^{-3}$ kg wodoru albo z substancją, która z kolei łączy się z wymienioną masą wodoru .

Zapis drugiego prawa Faradaya jest więc następujący:

$$m_1 : m_2 = k_1 : k_2 = \frac{\mu_1}{w_1} : \frac{\mu_2}{w_2}, \quad (2)$$

gdzie m_1 , m_2 oznaczają masy atomowe (lub cząsteczkowe), w_1 , w_2 - wartościowości.

Wartość ładunku potrzebnego do wydzielenia jednostki masy danego pierwiastka równa się liczbowo $1/k$, do wydzielenia 1 gramoatomu potrzebny jest więc nabój m/k . Z drugiej zaś strony wiadomo, że wartość ładunku elektrycznego potrzebnego do wydzielenia 1 gramoatomu różnych pierwiastków jest wprost proporcjonalna do ich wartościowości. Iloraz tego ładunku elektrycznego i wartościowości poszczególnych pierwiastków jest więc wartością stałą dla wszystkich pierwiastków; nazywa się on **stałą Faradaya F**:

$$F = \frac{1}{k} \cdot \frac{\mu}{w} = \frac{i \cdot \tau}{m} \cdot \frac{\mu}{w} \quad (3)$$

Stała Faradaya przedstawia liczbowo wartość ładunku elektrycznego, potrzebnego do wydzielania w procesie elektrolizy jednego gramoatomu jakiegokolwiek pierwiastka jednowartościowego albo, ogólnie mówiąc, gramorównoważnika jakiegokolwiek pierwiastka lub związku.

Ponieważ jeden gramoatom (lub gramocząsteczka) jakiegokolwiek pierwiastka (lub związku) zawiera $N = 6,025 \cdot 10^{23}$ (N - liczba Avogadry) atomów (lub cząsteczek), do wydzielania zaś jednego jednowartościowego atomu (lub cząsteczki) potrzeba zawsze tego samego ładunku (elementarnego), którego wartość wynosi $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ kulomba, wartość stałej Faradaya

$$F = Ne = 96520 \frac{\text{kulombów}}{\text{gramorównoważnik}}$$

Ładunek potrzebny do wydzielania gramoatomu pierwiastka dwuwartościowego, trzywartościowego itd. jest odpowiednio dwa, trzy razy większy itd.

Srebro na przykład jest jednowartościowe w roztworze AgNO_3 (zdysocjowany Ag^+NO_3^-), do wydzielania 1 atomu srebra na katodzie potrzebny jest jeden elementarny ładunek elektryczny. Miedź natomiast jest dwuwartościowa w roztworze CuSO_4 . Do wydzielania jednego atomu miedzi potrzeba dwóch elementarnych ładunków.

Przedmiotem niniejszego ćwiczenia jest wyznaczenie równoważnika elektrochemicznego miedzi k_{Cu} i stałej Faradaya F .

V. Układ doświadczalny i wykonanie pomiarów.

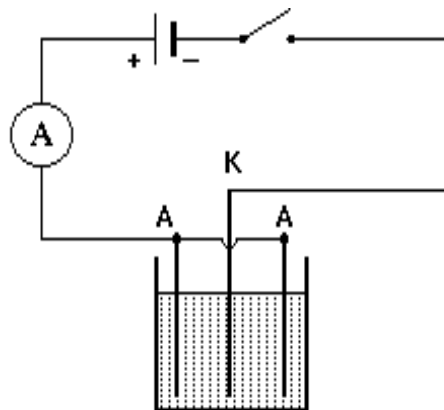
Pomiar przeprowadza się przy użyciu jako elektrolitu wodnego roztworu siarczanu miedzi (CuSO_4) i miedzianych elektrod. Masę miedzi wydzielonej na katodzie wyznacza się na podstawie ważenia przed rozpoczęciem i po zakończeniu procesu elektrolizy. Ładunek elektryczny, który przepłynął przez elektrolit, wyznacza się za pomocą amperomierza i stopera.

Przeprowadzenie pomiarów.

a). Elektrody oczyścić papierem ściernym, obmyć wodą destylowaną, osuszyć suszarką lub termowentylatorem.

b). Elektrode z cienkiej blachy po osuszeniu zważyć z dokładnością do 20 mg. Nie dotykać palcami miejsc, które mają być zanurzone w roztworze.

c). Połączyć przyrządy według rys.1. W doświadczeniu używa się anody podwójnej (A), złożonej z dwóch równoległych grubych płyt miedzianych, katoda (K) umieszczona jest między



Rys.1 Schemat układu pomiarowego

anodami; jest to cienka płyta miedziana. Katodę należy połączyć z ujemnym biegunem zasilacza niskiego napięcia, anody połączyć z dodatnim biegunem.

d). Ustawić wartość napięcia na ok. 6V (pokrętle regulacji napięcia), pokrętle regulacji prądu ustawić w położeniu 2A. Zamknąć obwód uruchamiając jednocześnie stoper i wyregulować natężenie prądu dokładnie na 2A (pokrętle regulacji prądu). Wartość ustawionego napięcia powinna zapewnić stabilizację prądu (sygnalizuje to czerwona żarówka zasilacza). Wówczas ustawiona wartość natężenia prądu jest stała przez cały czas pomiarów. Po 30 minutach wyłączyć prąd i zatrzymać stoper.

e). Po wyjęciu katody należy ostrożnie opłukać ją wodą, osuszyć jak poprzednio i następnie zważyć.

f). Włączyć powtórnie katodę w obwód, ustawić natężenie prądu na wartość 3A (pokrętle regulacji prądu), zamknąć obwód i postępować jak poprzednio. Wyłączyć prąd po upływie 20 minut.

g). Katodę po opłukaniu i osuszeniu zważyć po raz trzeci.

Jeśli brak jest oddzielnego amperomierza, można wykorzystać amperomierz zasilacza. Trzeba pamiętać jednak, że klasa tego typu mierników nie jest duża (miernik może nie posiadać oznaczenia klasy)

VI. Obliczenia.

Wyznaczyć wartości k_{Cu} dla pierwszego i drugiego pomiaru. Znaleźć średnią i obliczyć wartość stałej Faradaya F .

Masa atomowa miedzi wynosi 63,56.

Przeprowadzić rachunek błędów.

Uwzględnić błąd pomiaru natężenia prądu Δi wykorzystując znajomość klasy amperomierza lub szacując dokładność odczytu ze skali przyrządu, gdy amperomierz nie posiada określonej klasy. Błąd pomiaru masy $\Delta m = 20\text{mg}$ (jest równy najmniejszemu odważnikowi, na który reaguje waga). Najmniejszy błąd względny popełnia się przy pomiarze czasu, ponieważ $\Delta t = 0,2\text{ sek.}$ (przy 20 lub 30 min.), wartość tę można pominąć w rachunku błędów.