Ćwiczenie 16

WYZNACZANIE RÓWNOWAŻNIKA ELEKTROCHEMICZNEGO MIEDZI I STAŁEJ FARADAYA

16.1. Wiadomości ogólne

Elektrolitem nazywa się substancję, która dzięki dysocjacji obojętnych cząsteczek kwasów, zasad i soli w wodzie zdolna jest do przewodzenia prądu elektrycznego. Przepływ ładunku przez elektrolit opisują ilościowo dwa prawa Faradaya.

I prawo elektrolizy: Masa m substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do całkowitego ładunku q, jaki przepłynął przez elektrolit

$$m = k\,q = k\,I\,t\,, \tag{16.1}$$

gdzie: I – natężenie prądu płynącego przez elektrolit,
t – czas trwania elektrolizy,
k – równoważnik elektrochemiczny danej substancji.

II prawo elektrolizy: Ten sam ładunek przepływający przez różne elektrolity wydziela z nich masy substancji proporcjonalne do ich równoważników chemicznych R

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{R_1}{R_2}\,, \tag{16.2}$$

gdzie: $R = \mu/w$ – równoważnik chemiczny,
μ – masa molowa substancji,
w – wartościowość.

Podstawiając (16.1) do (16.2), otrzymamy:

$$\frac{k_1 \cdot q}{k_2 \cdot q} = \frac{R_1}{R_2}\,,$$

skąd

$$\frac{R_1}{k_1} = \frac{R_2}{k_2} = \text{const} = F\,. \tag{16.3}$$

Stosunek równoważnika chemicznego R do równoważnika elektrochemicznego k jest dla wszystkich substancji wartością stałą, zwaną stałą Faradaya F = 96485 C/mol.

Sens fizyczny stałej Faradaya staje się wyraźnie widoczny po podstawieniu (16.3) do (16.1). Otrzymamy wtedy

$$m = \frac{1}{F} R q\,, \tag{16.4}$$

skąd

$$F = \frac{R}{m} \cdot q\,. \tag{16.5}$$

Jak widać F = q, gdy m = R, a więc stała Faradaya równa jest wartości ładunku q, którego przepływ przez elektrolit spowoduje wydzielenie się na elektrodzie masy m substancji równej liczbowo jej równoważnikowi chemicznemu R.

16.2. Zadania

16.2.1. Wykonać pomiary masy wydzielonej na elektrodzie podczas przepływu znanego ładunku.

16.2.2. Obliczyć wartość równoważnika elektrochemicznego miedzi.
16.2.3. Obliczyć wartość stałej Faradaya.
16.2.4. Przeprowadzić ocenę niepewności pomiarów.

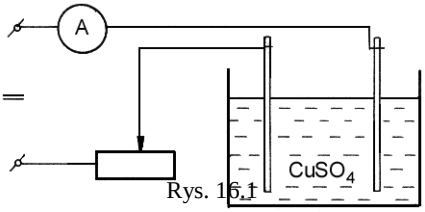
16.3. Zasada i przebieg pomiarów

Aby znaleźć wartość równoważnika elektrochemicznego k, należy znać zmianę masy elektrod oraz wielkość ładunku przepływającego przez elektrolit. Ładunek określić można, jeśli przepuszcza się przez elektrolit prąd o stałym natężeniu. Wtedy

$$q = I\,t\,. \qquad (16.5)$$

gdzie: I – natężenie prądu,
t – czas przepływu prądu.

Znając wartość równoważnika elektrochemicznego k, wylicza się następnie z równania (16.3) wartość stałej Faradaya F. Masa atomowa miedzi μ = 63,56 g/mol. Elektrolizę przeprowadza się, wykorzystując zestaw pomiarowy przedstawiony na rys. 16.1. Elektrolitem jest wodny roztwór siarczanu miedzi $CuSO_4$. Obie elektrody wykonane są z blachy miedzianej. Wydzieloną ilość miedzi znajduje się, ważąc obie elektrody przed i po elektrolizie. Ważenie to powinno być szczególnie staranne ze względu na stosunkowo niewielkie zmiany mas elektrod.



Rys. 16.1

Pomiar przeprowadza się dwukrotnie dla takich wartości natężeń prądu i czasu trwania elektrolizy, aby ładunek przepływający przez elektrolit był zawsze taki sam, np. I_1 = 1 A i t_1 = 30 min., I_2 = 1,5 A i t_2 = 20 min. Wartość stałej k określamy jako średnią z tych pomiarów.

16.4. Ocena niepewności pomiarów

Niepewność pomiaru równoważnika elektrochemicznego k obliczamy z wyrażenia (16.1) metodą pochodnej logarytmicznej (wzór (15) – Wstęp), otrzymując względną niepewność δ_k wielkości złożonej

$$\delta_k = \left|\frac{\Delta k}{k}\right| = \left|\frac{\Delta m}{m}\right| + \left|-\frac{\Delta I}{I}\right| + \left|-\frac{\Delta t}{t}\right|; \qquad (16.6)$$

gdzie: Δm, Δl, Δt – niepewności systematyczne wyznaczania masy, natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy; należy je oszacować w czasie trwania pomiarów (metoda typu B).

Względna niepewność systematyczna pomiaru stałej Faradaya δ_F jest równa względnej niepewności pomiaru równoważnika elektrochemicznego δ_k

$$\delta_F = \left|\frac{\Delta F}{F}\right| = \left|\frac{\Delta k}{k}\right|, \qquad (16.7)$$

skąd bezwzględna, maksymalna niepewność systematyczna stałej Faradaya

$$\Delta F = \delta_F \cdot F\ . \qquad (16.8)$$

Literatura

[1] Jaworski B., Piński A.: Elementy fizyki, t. II. Warszawa: PWN 1977.
[2] Szczeniowski S.: Fizyka doświadczalna, cz. III. Warszawa: PWN 1973.