

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE		KATEDRA FYZIKY	
LABORATORNÍ CVIČENÍ Z FYZIKY			
Jméno	Lukáš ČEŘOVSKÝ		Datum měření 9.5.2002
Stud. rok	2001/2002	Ročník	1
			Datum odevzdání 23.5.2002
Stud. skupina	01	Lab. skupina	3
			Klasifikace
Číslo úlohy	Název úlohy		
2a	Stanovení elektrochemického ekvivalentu mědi a Faradayovy konstanty		

Stanovení elektrochemického ekvivalentu mědi a Faradayovy konstanty

Úkol měření

Změřte elektrochemický ekvivalent mědi. Pomocí elektrochemického ekvivalentu mědi spočítejte Avogadrovu a Faradayovu konstantu. Naměřené hodnoty porovnejte s tabulkovými hodnotami. Stanovte chybu měření Avogadrovy a Faradayovy konstanty.

Obecná část

Elektrolyty:

Kapaliny jsou elektricky téměř nevodivé, slabě vodivé a relativně dobře vodivé – elektrolyty. Při umístění elektrolytu do elektrického pole dochází k disociaci – rozpadu molekul na kladný iont kationt a záporný aniont. Přiložíme-li na elektrody ponořené v elektrolytu elektrické napětí, počne procházet proud. Ionty jsou vzniklým elektrickým polem uváděny do pohybu. Koncentrace molekul rozpouštědla je totiž značná; ionty mají přitom hmotnost s těmito molekulami porovnatelnou nebo mnohem větší, takže než uvažovat pohyb iontu od jedné srážky ke druhé, je lépe nahradit tuto představu třením. Iont vlivem svého náboje Q a pod účinkem vnější intenzity elektrického pole E (působícího kupř. ve směru osy x) se pohybuje v soulase s pohybovou rovnicí

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = Q_i E - k_i v_i,$$

kde m_i je hmotnost, Q náboj, v_i makroskopická rychlost iontu a t čas. Součinitel k_i pak představuje brždění pohybu sledovaného iontu elektrolytem vlivem odporu prostředí. Index $i=k$ v případě, že jde o kationt a $i=a$ v případě, že se jedná o aniont. Řešením rovnice je následující funkce

$$v_i = \frac{Q_i E}{k_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_i t}{m_i}\right) \right],$$

který pro dostatečně velká t , kdy v_i se stává konstantní veličinou, přechází na $v_i = \frac{Q_i E}{k_i}$. Tento vztah určuje

unášivou rychlost iontu v elektrolytu. Na základě předchozího vztahu můžeme vyjádřit proudovou hustotu

výrazem $j = Q_k n_k v_k + |Q_a| n_a |v_a| = \left(\frac{Q_k^2}{k_k} n_k + \frac{Q_a^2}{k_a} n_a \right) E$, kde Q_k je náboj kladného iontu (kationtu), n_k je jejich

koncentrace, Q_a je náboj záporného iontu (aniontu), n_a jejich koncentrace. Měrná elektrická vodivost elektrolytu je pak dána výrazem

$$g = \frac{j}{E} = \frac{Q_k^2}{k_k} n_k + \frac{Q_a^2}{k_a} n_a,$$

která pro $Q_k = -Q_a = Q$ a $n_k = n_a = n$ přejde na zjednodušený výraz

$$g = Q^2 \left(\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_a} \right) n.$$

Prochází-li elektrolytem elektrický proud, uskutečňuje se vlivem elektrické vodivosti elektrolytu nejen přenos elektrických nábojů, ale i, narozdíl od elektronové vodivosti kovů, přenos hmoty. Disociací vzniklé kationty a anionty procházejí elektrolytem pod účinkem vnějšího elektrického pole k příslušným elektrodám. Buď reagují s elektrodou a vytvářejí povlak nebo rekombinují a vcházejí zpět do elektrolytu anebo v plynné fázi unikají.

První Faradayův zákon říká, že množství látky M vyloučené na elektrodě je úměrné proudu I a době t , po kterou elektrolytem procházel. Označíme-li konstantu úměrnosti A , je

$$M = AIt.$$

Součin proudu I a doby t představuje celkový náboj Q . Hmotnost vyloučené látky je tedy úměrná prošlému náboji $M = AQ$, což je dalším vyjádřením Faradayova zákona. Konstanta úměrnosti A se nazývá *elektrochemický ekvivalent* a mění se podle druhu elektrolytu. Je-li koncentrace příslušných iontů n a rychlost jejich makroskopického pohybu směrem k elektrodě v , projde jich za jednotku doby jednotkou plochy kolmou na směr pohybu nv . Nechť je m hmotnost iontu, potom součin mnv udává hmotnost všech iontů, které dopadnou na jednotku povrchu elektrody za jednotku času. Vynásobíme-li a dělíme-li současně tento výraz nábojem iontu

Q ($Q=ue$, kde u je mocenství prvku a e elementární náboj), je $\frac{m}{ue} j$ rovněž hmotnost iontů, které dopadnou za jednotku doby na jednotku plochy elektrody (při rovnoměrně rozloženém proudu). Celá elektroda o ploše

S přijímá proud I , a tak, násobíme-li výraz ještě časem t , dostaneme $M = \frac{m}{ue} It$. Tento vztah je shodný se

vztahem $M = AIt$. Porovnáním obou vyplývá pro elektrochemický ekvivalent vztah $A = \frac{m}{ue}$. Násobme

a současně dělíme pravou stranu Avogadrovým číslem N_A . Součin mN_A je hmotnost kilomolu a . Součin

$$F = eN_A$$

je tzv. **Faradayova konstanta**. Vztah můžeme pomocí Faradayovy konstanty F vyjádřit jako $A = \frac{a}{u} \frac{1}{F}$. Tento

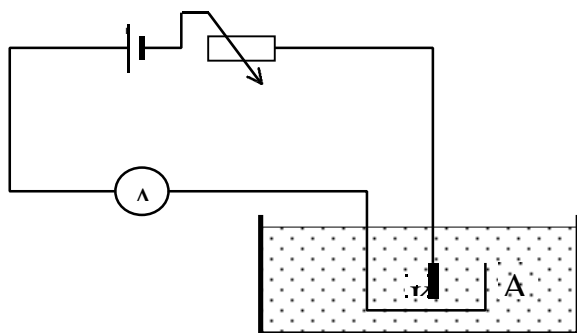
vztah je vyjádřením druhého Faradayova zákona o elektrolyze, který říká, že elektrochemické ekvivalenty různých prvků jsou přímo úměrné jejich kilogramekvivalentům. **Spojený Faradayův zákon** dostaneme dosazením do $M = AQ$ za A

$$M = \frac{a}{u} \frac{Q}{F}$$

Postup měření

Měření spočívá v několika opakujících se krocích. Měděná elektroda tvaru trubky je před měřením zvážena, nejprve na předvážkách, které prozradí přibližnou hmotnost, potom na citlivých analytických vahách je hmotnost elektrody upřesněna. Elektroda je potom vložena do kádinky s elektrolytem a připojena k přívodu proudu. Proud je regulován proměnným rezistorem a kontrolován ampérmetrem tak, aby obvodem teklo právě 500 mA. Obvod se elektrolytem uzavírá přes druhou elektrodu, trvale ponořenou v elektrolytu. Měděná elektroda je v elektrolytu ponořena vždy na 3 minuty, poté je opláchnuta v čisté vodě a v lihu. Před novým zvážením musí dobře uschnout, k čemuž je využito infračervené lampy. Lampa elektrodu zahřeje, takže elektroda musí nejprve ochladnout. Potom je přistoupeno ke zvážení rovnou na analytických vahách. Celý postup se celkem opakuje sedmkrát.

Schéma měřicího zařízení



Seznam použitých přístrojů a pomůcek

měřicí nástroje: miliampérmetr (chyba 0,5%),
předvážecí váhy,
analytické váhy,
elektronické stopky,

ostatní předměty: elektrický zdroj,
infralampa,

měřený předmět: měděná elektroda,
elektrolyt CuSO_4

Tabulka naměřených a vypočtených hodnot

číslo měření	hmotnost [g]	proud [mA]	čas [s]
1	55,427	500	180
2 (m_1)	55,476	500	180
3 (m_2)	55,488	500	180
4 (m_3)	55,511	500	180
5 (m_4)	55,535	500	180
6 (m_{1+4})	55,562	500	180
7 (m_{2+4})	55,598	500	180
8 (m_{3+4})	55,631	500	180
9 (m_{4+4})	55,659	500	180

Příklad výpočtu, výpočet požadovaných výsledků

Výpočet požadovaných hodnot:

$$\overline{M} = \frac{1}{k^2} \sum_{i=1}^4 (m_{i+4} - m_i) = 0,0275 \text{ g}$$

$$A = \frac{M}{I \cdot t} = 2,82 \cdot 10^{-7} \text{ kg C}^{-1}$$

$$a = 0,06357 \text{ kg}$$

$$u = 2$$

$$F = \frac{a}{u} \cdot \frac{1}{A} = 117138 \text{ C mol}^{-1}$$

$$e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$N_A = \frac{F}{e} = 7,321125 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Stanovení pravděpodobné chyby výsledků:

$$I = 0,5 \text{ A} \Rightarrow J(I) = 0,5\% \cdot 0,5 = 0,0025 \text{ A}$$

$$t = 180 \text{ s} \Rightarrow J(t) = 1 \text{ s}$$

$$\Delta_i = \overline{M} - \frac{m_{k+i} - m_i}{k}$$

$$J(M) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k \Delta_i^2}{k(k-1)}} = 0,0014 \text{ g}$$

$$J(A) = \sqrt{\left(\frac{1}{It}\right)^2 J(M)^2 + \left(-\frac{M}{I^2 t}\right)^2 J(I)^2 + \left(-\frac{M}{It^2}\right)^2 J(t)^2} = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ kg C}^{-1}$$

$$J(F) = \sqrt{\left(-\frac{a}{uA^2}\right)^2 J(A)^2} = \frac{a}{uA^2} J(A) = 1,5 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$J(N_A) = \frac{1}{e} J(F) = 0,098 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Zhodnocení výsledků měření

Výsledek:

Vypočtený elektrochemický ekvivalent mědi **A**, Faradayova konstanta **F** a Avogadrova konstanta **N_A** jsou:

$$A = (0,282 \pm 0,0054) \cdot 10^{-6} \text{ kg C}^{-1}$$

$$F = (117,0 \pm 1,5) \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$N_A = (7,321 \pm 0,098) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Tabulkové hodnoty:

$$F = 96,485309 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1} \quad (\text{podle International Union of Pure and Applied Physics})$$

$$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Naměřené hodnoty se od tabulkových liší, neboť nebylo vždy dost dobře možné zachovat přesnost během měření. Například dutou elektrodu nelze zevnitř úplně vysušit, takže změřená hmotnost byla znatelně vyšší než skutečná hmotnost mědi.

Kontrolní otázky:

Je odpor elektrolytu závislý na teplotě ?

Zvyšováním teploty elektrolytu dochází ke zvyšování vodivosti vlivem disociace iontů.

Co je to elektrolytická disociace a rekombinace ?

Disociace je rozpad molekuly na kladné a záporné ionty vlivem působení elektrostatických sil. Molekula rozpouštěné látky se dostane svojí kladnou částí do interakce se zápornými složkami molekul rozpouštědla. Vzniklé přitažlivé síly mohou vést k roztržení molekuly rozpouštěné látky na dvě elektricky nabitě části. Rekombinace je zpětné slučování kladných a záporných iontů v původní molekuly.

Jaké množství mědi se vyloučí v roztoku CuSO₄ proudem 10A za 1 hodinu, je-li $a=63,57 \text{ kg/mol}$ a $v=2$?

$$M = \frac{a}{n F} I t = \frac{63,57}{2 \cdot 96485,309} \cdot 10 \cdot 3600 = \underline{\underline{11,86 \text{ g}}}$$

Takto se vyloučí 11,86 g mědi.

Jak zní oba Faradayovy zákony ?

První Faradayův zákon:

Množství látky M vyloučené na elektrodě je úměrné proudu I a době t , po kterou elektrolytem procházel.

Druhý Faradayův zákon:

Elektrochemické ekvivaleny různých prvků jsou přímo úměrné jejich kilogramekvivalentům.

Jak je definována dynamická rovnováha elektrolytu ?

V klidu ponechaném elektrolytu nastane dynamická rovnováha, když právě tolik molekul disociuje jako rekombinuje, takže pro danou teplotu rozpouštědla je koncentrace iontů stálá.