

Nazwisko .....

Data .....

Nr na liście .....

Imię .....

Wydział .....

Dzień tyg. ....

Godzina .....

## Ćwiczenie 247

### Wyznaczanie równoważnika chemicznego miedzi za pomocą elektrolizy

---

Masa elektrody przed doświadczeniem	$m_1$	[g]	
Masa elektrody po doświadczeniu	$m_2$	[g]	
Masa wydzielonej miedzi	$m_{Cu}$	[g]	
Objętość wydzielonego wodoru	$V$	[cm <sup>3</sup> ]	
Temp. wydzielonego wodoru (pokojowa)	$T$	[K]	
Ciśnienie nasyconej pary wodnej w temp. $T$	$p_n$	[kPa]	
Ciśnienie atmosferyczne	$p_a$	[kPa]	
Wysokość słupka elektrolitu	$h$	[mm]	
Ciśnienie wydzielonego wodoru	$p_H$	[kPa]	
Gęstość wodoru w warunkach normalnych	$d_0$	[kg/m <sup>3</sup> ]	0,090
Objętość wydz. wodoru w war. normalnych	$V_0$	[cm <sup>3</sup> ]	
Masa wydzielonego wodoru	$m_H$	[g]	
Równoważnik chemiczny wodoru	$R_H$	[g]	1,008
Obliczony równoważnik chemiczny miedzi	$R_{Cu}$	[g]	
Wartość tablicowa $R$ dla miedzi	$R_{tab}$	[g]	31,8
Błąd bezwzględny wzgl. wartości tablicowej	$\Delta R_{tab}$	[g]	
Błąd względny wzgl. wartości tablicowej	$\frac{\Delta R_{tab}}{R_{tab}}$	[%]	
Błąd względny z rachunku błędów	$\frac{\Delta R_{Cu}}{R_{Cu}}$	[%]	

## 247. Wyznaczanie równoważnika chemicznego miedzi za pomocą elektrolizy

### Przepływ prądu przez elektrolity

Wodne roztwory kwasów zasad i soli ulegają *dysocjacji elektrolitycznej* polegającej na rozpadzie cząsteczek na jony dodatnie — *kationy* oraz jony ujemne — *aniony*. Dodatnimi jonami są metale i wodór, a ujemnymi — reszta kwasowa lub grupa wodorotlenowa. Jony te mogą przewodzić prąd elektryczny. Prąd w elektrolitach różni się od prądu przepływającego w metalach, ponieważ nie jest to przepływ elektronów, lecz dużych jonów. Stąd też, opór właściwy elektrolitów jest znacznie większy niż metali. Poza tym, elektrolity zachowują się jak przewodniki, tzn. stosują się do prawa Ohma i ich opór zależy od temperatury w taki sam sposób jak dla metali (wzrasta ze wzrostem temperatury). Całość zjawisk zachodzących przy przepływie prądu elektrycznego przez elektrolity nazywamy *elektrolizą*.

Ponieważ prąd w elektrolitach ma charakter jonowy, towarzyszy mu transport masy. Jony oddają swój ładunek elektrodzie (ulegają zobojętnieniu) i wydzielają się na niej bądź reagują z elektrodą lub roztworem. Elektrolizę opisują ilościowo *prawa Faraday'a*.

*Pierwsze prawo elektrolizy Faraday'a* stwierdza, że masa substancji wydzielającej się na elektrodzie jest proporcjonalna do ładunku elektrycznego  $q$ , który przepłynął przez elektrolit,

$$m = kq. \quad (1)$$

Ponieważ  $q = I \cdot t$ , masa  $m$  jest proporcjonalna do natężenia prądu  $I$  i do czasu jego przepływu  $t$ ,

$$m = kIt. \quad (2)$$

Współczynnik  $k$  nazywa się *równoważnikiem elektrochemicznym* i jest liczbowo równy masie substancji wydzielającej się na elektrodzie podczas przejścia przez elektrolit ładunku 1 C.

*Drugie prawo elektrolizy* mówi, że równoważniki elektrochemiczne pierwiastków wydzielających się na elektrodach podczas elektrolizy są wprost proporcjonalne do ich *równoważników chemicznych*  $R$ ,

$$k = R/F, \quad (3)$$

gdzie  $F$  jest stałą uniwersalną, zwaną stałą Faraday'a:  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

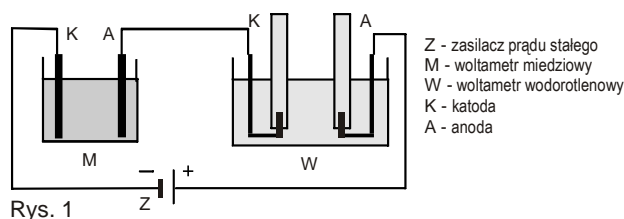
*Równoważnik chemiczny*, lub inaczej gramorównoważnik, jest to liczba gramów pierwiastka równa stosunkowi jego masy atomowej  $A$  do wartościowości  $w$ .

Ze wzorów (1) i (3) wynika, że przepływ takiego samego ładunku przez dwa elektrolity powoduje wydzielanie się na elektrodach substancji, których masy są wprost proporcjonalne do ich równoważników chemicznych,

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{R_A}{R_B}. \quad (4)$$

### Wyznaczanie równoważnika chemicznego miedzi

Elektrolizę przeprowadzamy w naczyniu zwanym *woltametrem*, zawierającym elektrolit i elektrody. Do wyznaczenia równoważnika chemicznego miedzi używane są dwa woltametry połączone szeregowo — miedziowy oraz wodorotlenowy, rys. 1.



Rys. 1

W woltametrze miedziowym elektrody miedziane zanurzone są w wodnym roztworze siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4$ , a woltametr wodorotlenowy składa się z wanny z roztworem kwasu siarkowego i dwóch kalibrowanych cylindrów, napełnionych całkowicie takim samym elektrolitem i umieszczonych do góry dnem w wannie. Do cylindrów doprowadzone są dwie elektrody niklowe.

Podczas elektrolizy na katodzie (elektrodzie ujemnej) woltametry miedziowego osadza się miedź, a na katodzie woltametry wodorotlenowego wydzielają się jony wodoru, które ulegają zubożeniu i w cylindrze nad roztworem zbiera się wolny wodór. Na anodzie jednego i drugiego woltametry zubożniają się jony reszty kwasowej  $\text{SO}_4^{--}$ , a ponieważ ta grupa atomów nie może istnieć w stanie wolnym, wchodzi w reakcję wtórną z  $\text{H}_2\text{O}$ , co powoduje wytwarzanie się wolnego tlenu (w woltametrze wodorotlenowym zbiera się on w cylindrze nad anodą).

Aby wyznaczyć równoważnik chemiczny miedzi  $R_{\text{Cu}}$ , należy znać masę wydzielonej miedzi  $m_{\text{Cu}}$  oraz masę wydzielonego wodoru  $m_{\text{H}}$ . Z zależności (4) wynika, że

$$R_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{H}}} R_{\text{H}}; \quad (5)$$

$R_{\text{H}} = 1,008\text{g}$  — jest równoważnikiem chemicznym wodoru. Masę wodoru obliczamy ze wzoru

$$m_{\text{H}} = V_0 \cdot d_0; \quad (6)$$

$V_0$ ,  $d_0$  — objętość, gęstość wodoru w warunkach normalnych ( $T_0 = 273,15\text{K}$ ;  $p_0 = 101,3\text{kPa}$ ).

Objętość  $V_0$  wyznaczymy z równania stanu gazu doskonałego,

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}, \quad (7)$$

jeśli znamy temperaturę  $T$ , ciśnienie  $p$  i objętość  $V$  wydzielonego wodoru w warunkach doświadczenia. Temperatura  $T$  jest równa temperaturze pokojowej, objętość  $V$  odczytujemy na cylindrze z wodorem. Ciśnienie cząstkowe  $p$  wodoru należy obliczyć.

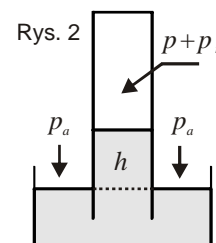
Ponieważ w cylindrze znajduje się oprócz wodoru nasycona para wodna (wywierająca ciśnienie cząstkowe  $p_n$ ), ciśnienie całkowite nad roztworem, zgodnie z prawem Daltona, równe jest sumie ciśnień cząstkowych obydwu gazów. Suma tych ciśnień i ciśnienia hydrostatycznego słupka elektrolitu o wysokości  $h$  równoważona jest przez ciśnienie atmosferyczne  $p_a$ , rys. 2:

$$p + p_n + \rho g h = p_a;$$

$g$  — przyspieszenie ziemskie,  $\rho$  — gęstość elektrolitu. Zatem,

$$p = p_a - p_n - \rho g h. \quad (8)$$

Ze względu na bardzo małe stężenie roztworu kwasu siarkowego, jako gęstość elektrolitu  $\rho$  przyjmujemy gęstość wody.



### Wykonanie ćwiczenia

1. Czyścimy dokładnie papierem ściernym obie powierzchnie katody miedzianej, spłukujemy strumieniem wody i suszymy suszarką elektryczną.
2. Ważymy katodę z dokładnością  $\leq 10\text{ mg}$ .
3. Cylindry napełniamy całkowicie roztworem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zamykamy kartką papieru, odwracamy dnem do góry i wkładamy do wanny wypełnionej takim samym elektrolitem.
4. Do każdego cylindra wsuwamy elektrodę i przymocowujemy do obudowy.
5. Łączymy obwód wg rys. 1. Włączamy zasilacz prądu stałego i ustawiamy taką wartość napięcia, aby intensywność elektrolizy była umiarkowana ( $8 \div 10\text{ V}$ ).
6. Po wydzieleniu się około  $100\text{ cm}^3$  wodoru wyłączamy napięcie.
7. Odczytujemy objętość wydzielonego wodoru i mierzymy wysokość słupka elektrolitu względem poziomu cieczy w wannie.
8. Wyjmujemy katodę miedzianą, spłukujemy ostrożnie wodą i po wysuszeniu ważymy.

9. Obliczamy masę wydzielonej miedzi i masę wydzielonego wodoru.

10. Obliczamy wartość równoważnika chemicznego miedzi.

**Tabela: Ciśnienie pary wodnej nasyconej w temperaturach od -7°C do +34°C**

$t$	[°C]	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
$p$	[kPa]	0,34	0,37	0,40	0,44	0,48	0,52	0,56	0,61	0,66	0,71	0,76	0,81	0,87	0,93
$t$	[°C]	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$p$	[kPa]	1,00	1,07	1,15	1,23	1,31	1,40	1,49	1,60	1,71	1,81	1,93	2,07	2,21	2,34
$t$	[°C]	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
$p$	[kPa]	2,48	2,64	2,81	2,99	3,17	3,36	3,56	3,77	4,00	4,24	4,49	4,76	5,03	5,32

Uwaga: wartość ciśnienia dla temperatury pośredniej, tzn. zawierającej części dziesiętne, można określić zakładając, że w przedziale temperatury  $\{t, t + 1\}$  ciśnienie zmienia się liniowo, np. dla 5,3°C:  $p_x = p_5 + (p_6 - p_5) \cdot 0,3 = 0,87 + (0,93 - 0,87) \cdot 0,3 = 0,89$ .

### Rachunek błędów

Błąd względny  $\frac{\Delta R_{Cu}}{R_{Cu}}$  obliczamy metodą pochodnej logarytmicznej wykorzystując wzór (5):

$$\frac{\Delta R_{Cu}}{R_{Cu}} = \frac{\Delta R_H}{R_H} + \frac{\Delta m_{Cu}}{m_{Cu}} + \frac{\Delta m_H}{m_H}. \quad (9)$$

Podstawiamy:

$$\Delta R_H = 0,$$

$\Delta m_{Cu}$  — podwojona dokładność ważenia,

$\Delta m_H$  — określamy stosując metodę pochodnej logarytmicznej do wzoru (6).

Zakładając, że podana gęstość wodoru  $d_0$  nie jest obarczona błędem otrzymamy:

$$\Delta m_H = d_0 \Delta V_0. \quad (10)$$

Podobnie znajdujemy błąd bezwzględny  $\Delta V_0$ , wykorzystując równanie stanu gazu (7):

$$\Delta V_0 = V_0 \left( \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T} \right). \quad (11)$$

Na podstawie wzoru (8) otrzymamy (metodą różniczki zupełnej):

$$\Delta p = \Delta p_a + \Delta p_n + \rho g \Delta h. \quad (12)$$

Występujące we wzorach (11) i (12) błędy bezwzględne  $\Delta V$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta p_a$ ,  $\Delta h$  szacujemy biorąc pod uwagę dokładność bezpośrednich pomiarów odpowiednich wielkości. Przyjmując  $\Delta T = 1\text{K}$ , możemy określić z danych tablicowych błąd  $\Delta p_n$ :

$$\Delta p_n = |p_{n,(T+1)} - p_{n,(T)}|.$$

Obliczamy także błąd bezwzględny  $\Delta R_{Cu}$ .