

WYZNACZANIE RÓWNOWAŻNIKA ELEKTROCHEMICZNEGO MIEDZI I STAŁEJ FARADAYA

E6

Wstęp

Dysocjacja elektrolityczna

W wyniku reakcji z rozpuszczalnikiem drobiny kwasów, zasad i soli rozpadają się na jony. Proces ten nosi nazwę dysocjacji elektrolitycznej. Elektrolity, czyli roztwory substancji ulegających dysocjacji, dzielimy na zdysocjowane całkowicie (tzw. Elektrolity mocne) i częściowo zdysocjowane na jony (elektrolity słabe). Miarą dysocjacji elektrolitycznej, czyli miarą mocy elektrolitu jest stopień dysocjacji substancji rozpuszczonej α :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

gdzie: n jest liczbą cząsteczek zdysocjowanych na jony, a N - całkowitą liczbą cząsteczek wprowadzonych do roztworu.

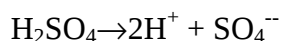
Wartość stopnia dysocjacji zależy od wielu czynników: temperatury, stężenia roztworu, rodzaju ciała rozpuszczonego, a przede wszystkim od natury rozpuszczalnika. Wysoki stopień dysocjacji występuje zwykle w takich rozpuszczalnikach, które odznaczają się dużą wartością stałej dielektrycznej.

W roku 1912 Bragg oznaczył strukturę krystaliczną NaCl i stwierdził, że w węzłach sieci krystalicznej znajdują się jony Na^+ i Cl^- , a nie drobiny NaCl. W przypadku takich związków jak NaCl, których struktura jest już jonowa w stanie bezwodnym, woda nie powoduje rozpadu na jony, jej wpływ ogranicza się jedynie do oddalenia jonów od siebie. Sole jonowe są przewodnikami nie tylko w roztworze ale i w bezwodnym stanie stopionym.

Wpływ wody na dysocjację jest istotny w przypadku drobin HCl, które w fazie gazowej niewątpliwie istnieją w postaci cząsteczek. Drobiny tego typu nie mają w stanie gazowym struktury jonowej, a są tylko układami silnie polarnymi. Gdy tak silnie polarne drobiny znajdują się w wodzie, stają się jonami Cl^- i H^+ (raczej H_3O^+) na skutek solwatacyjnego i stabilizującego działania wody. Spowodowane jest to trwałym momentem dipolowym i dużą przenikalnością dielektryczną wody.

Solvatacja (w przypadku wody – hydratacja), czyli otaczanie jonów dipolami rozpuszczalnika zachodzi na skutek oddziaływań jon-dipol, które w polu elektrycznym jonu orientują dipol i powodują jego przyciąganie przez jon.

Dysocjację cząsteczki zapisujemy w postaci równania analogicznego do równania reakcji chemicznej. Przykłady dysocjacji elektrolitycznej:

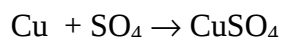


Definicje i prawa elektrolizy

Elektroliza jest to zmiana składu chemicznego roztworu (lub stopu), podczas przepływu stałego prądu elektrycznego, spowodowana przyłączeniem lub utratą elektronów przez jony substancji rozpuszczonej (lub stopionej).

W czasie elektrolizy w wyniku przyłączenia elektronów do jonów powstają na katodzie produkty redukcji, a na anodzie, w wyniku straty elektronów – produkty utleniania.

Jakościowe zmiany składu roztworu zależą od charakteru procesów elektrodowych, zachodzących na katodzie i anodzie. Jeśli jony wydzielane na elektrodach nie mogą istnieć w stanie wolnym, to wchodzą one w reakcje chemiczne albo z materiałem elektrody albo z cząsteczkami elektrolitu. Taki proces zachodzi podczas osiadania jonów reszty kwasowej SO_4^{--} na anodzie miedzianej zanurzonej w roztworze CuSO_4 . Zachodzi tu następująca reakcja:



Powstająca cząsteczka siarczanu miedzi ulega znowu dysocjacji itd. W ten sposób CuSO_4 regeneruje się, wskutek czego stężenie roztworu mimo osiadania jonów na elektrodach nie ulega zmianie. W wyniku końcowym procesu atomy miedzi z anody przenoszone są na katodę i tu właśnie wydziela się miedź.

Zmiany ilościowe w elektrolizie opisują prawa Faradaya.

I prawo: Masa substancji m , która uległa przemianie na elektrodzie podczas przepływu prądu przez elektrolit jest wprost proporcjonalna do ładunku elektrycznego Q jaki przepłynął w tym czasie:

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q,$$

gdzie: I – natężenie prądu, k – współczynnik proporcjonalności, t – czas przepływu prądu.

Współczynnik k jest zależny od rodzaju wydzielającej się substancji, natomiast niezależny od stężenia roztworu, od kształtu i wzajemnej odległości elektrod oraz od temperatury roztworu. Nosi on nazwę równoważnika elektrochemicznego substancji. Liczbowo jest równy masie substancji wydzielonej przez prąd o natężeniu 1 A w czasie 1 s.

Równoważnik elektrochemiczny można również interpretować na gruncie rozważań molekularnych. Wzrost masy elektrody, związany z wydzieleniem się na niej n jonów wynosi:

$$m = n \frac{M}{N_A}$$

gdzie: N_A – liczba Avogadra, M – masa jonu.

Przeniesiony wraz z jonami ładunek Q :

$$Q = n \cdot e \cdot w$$

gdzie: e – ładunek elementarny, w – wartościowość jonu.

Z powyższych równań wynika:

$$k = \frac{1}{N_A e} \frac{M}{w}$$

Stosunek R masy gramocząsteczki substancji M do jej wartościowości w nazywamy gramorównoważnikiem chemicznym substancji:

$$R = \frac{M}{w}$$

II prawo: Stosunek mas różnych substancji ulegających przemianom chemicznym na elektrodach podczas przepływu jednakowych ładunków elektrycznych jest równy stosunkowi ich równoważników chemicznych:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

Z praw elektrolizy wynika, że do wydzielenia 1 gramorównoważnika dowolnej substancji potrzeba takiego samego ładunku. Ładunek ten nosi nazwę stałej Faradaya i wynosi $F=96500C$.

Wykonanie ćwiczenia

Zestaw przyrządów:

Aparat do elektrolizy, komplet elektrod miedzianych, suszarka elektryczna, elektrolit, waga, sekundomierz.

Pomiary

1. Oczyszczyć dokładnie katodę i anodę papierem ściernym, spłukać wodą bieżącą .
2. Osuszyć katodę suszarką.
3. Wyznaczyć masę m katody przed elektrolizą.
4. Elektrody podłączyć do elektrolizera i zanurzyć je w elektrolicie.

5. Możliwie szybko dobrać warunki prądowo-napięciowe tak, by gęstość prądu wynosiła około $1,5 \text{ A/dm}^2$.
6. Elektrolizę przeprowadzać przez 30 min., co 3 min. zapisywać natężenie prądu.
7. Po zakończeniu elektrolizy osuszyć katodę i wyznaczyć jej masę m' .

Opracowanie wyników

1. Obliczyć stałe k oraz F .
2. Rachunek błęd stałych k i F przeprowadzić metodą różniczki zupełnej.

Literatura:

- [1] H. Szydłowski, *Pracownia fizyczna*, PWN, Warszawa 1989
- [2] Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna, część III*, PWN, Warszawa 1964
- [3] T. Dryński, *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, PWN 1975