

Úloha 1

Stanovení elektrochemického ekvivalentu mědi a Faradayovy konstanty

1.1 Úkol měření

1. Změřte elektrochemický ekvivalent mědi.
2. Pomocí elektrochemického ekvivalentu mědi spočítejte Avogadrovu a Faradayovu konstantu. Naměřené hodnoty porovnejte s tabulkovými hodnotami.

1.2 Obecná část

Z hlediska elektrické vodivosti rozdělujeme kapaliny do tří skupin: elektricky téměř nevodivé kapaliny (např. izolační oleje), elektricky slabě vodivé kapaliny (voda, alkohol) a elektricky relativně dobře vodivé kapaliny. K posledním jmenovaným patří roztoky kyselin, zásad a solí. Nazýváme jich též vodiče 2. třídy nebo zkráceně *elektrolyty*.

Příčinou relativně vysoké vodivosti elektrolytů je *disociace molekul* rozpustné látky v rozpouštědle, tj. jejich rozpad na kladné a záporné elektricky nabitě částice. Příkladem takovéto disociace je na příklad rozpad molekuly $CuSO_4$ na kladný iont Cu^{++} (nabitý dvěma kladnými elementárními náboji) a záporný iont SO_4^{--} . K rozpadu dochází následkem 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. V silně zředěných roztocích, ve kterých na každou molekulu rozpouštěné látky připadá velký počet molekul rozpouštědla, jsou tyto molekuly úplně disociované, v koncentrovanějších roztocích jen částečně disociované. V elektrolytu přítomné kladné a záporné ionty podléhají spolu s molekulami rozpouštědla tepelnému neuspořádanému pohybu. Jejich počet se může s časem vlivem různých příčin měnit. Vedle disociace dochází také k *rekombinaci*, tj. ke slučování kladných a záporných iontů v původní molekuly. Je tedy rekombinace proces opačný k disociaci. Pro dynamickou rovnováhu, která v elektrolytu ponechaném v klidu po určité době nastane, právě tolik molekul disociuje jako rekombinuje, takže pro danou teplotu rozpouštědla je koncentrace iontů stálá.

Přiložíme-li na elektrody ponořené do elektrolytu elektrické napětí, počne procházet proud. Ionty jsou vzniklým elektrickým polem uváděny do pohybu. Kladné ionty putují k záporné elektrodě - katodě, říká se jim *kationty*, záporné elektrony ionty putují ke kladné elektrodě - anodě, říká se jim proto *anionty*. Pohybem elektronů vzniká elektrický proud. 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 lepší 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

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = Q_i E - k_i v_i, \quad (1.1)$$

kde m_i je hmotnost, Q_i náboj, v_i makroskopická rychlost iontu a t čas. Součinitel k_i pak představuje brzdění 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 (1.1) (při počáteční podmínce $v_i = 0$ pro $t = 0$) je následující funkce

$$v_i = \frac{Q_i E}{k_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_i t}{m_i}\right) \right], \quad (1.2)$$

který pro dostatečně velká t , kdy v_i se stává konstantní veličinou, přechází na

$$v_i = \frac{Q_i E}{k_i}. \quad (1.3)$$

Tento vztah určuje unášivou rychlost iontu v elektrolytu. Na základě vztahu (1.3) můžeme vyjádřit proudovou hustotu obecně výrazem

$$j = Q_k n_k v_k + |Q_a| n_a |v_a| = \left(\frac{Q_k^2}{k_k} n_k + \frac{Q_a^2}{k_a} n_a \right) E, \quad (1.4)$$

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

$$\gamma = \frac{j}{E} = \frac{Q_k^2}{k_k} n_k + \frac{Q_a^2}{k_a} n_a, \quad (1.5)$$

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

$$\gamma = Q^2 \left(\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_a} \right) n. \quad (1.6)$$

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

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

$$M = AIt. \quad (1.7)$$

Součin proudu I a doby t představuje celkový náboj Q . Hmotnost vyloučené látky je tedy úměrná prošlému náboji

$$M = AQ, \quad (1.8)$$

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 ($Q = \nu e$, kde ν je mocenství prvku¹ a e elementární náboj), je

$$\frac{m}{\nu e} j$$

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 horní výraz ještě časem t , dostaneme

$$M = \frac{m}{\nu e} It. \quad (1.9)$$

Tento vztah je shodný se vztahem (1.7). Porovnáním obou vyplývá pro elektrochemický ekvivalent vztah

$$A = \frac{m}{\nu e}. \quad (1.10)$$

Násobme a současně dělme pravou stranu (1.10) Avogadrovým číslem N_A . Součin mN_A je hmotnost kilomolu² α (pro měď $\alpha = 63,57 \text{ kg.kmol}^{-1}$). Součin

$$F = eN_A \quad (1.11)$$

je tzv. *Faradayova konstanta*. Vztah (1.10) můžeme pomocí Faradayovy konstanty F vyjádřit jako

$$A = \frac{\alpha}{\nu F}. \quad (1.12)$$

Vztah (1.12) je vyjádřením *druhého Faradayova zákona* o elektrolýze, který říká, že elektrochemické ekvivalenty různých prvků jsou přímo úměrné jejich *kilogramekvivalentům*³.

Spojený Faradayův zákon dostaneme dosazením z (1.12) do vztahu (1.9) za A

$$M = \frac{\alpha Q}{\nu F}. \quad (1.13)$$

¹Kladné a záporné ionty vznikají z atomů a molekul. Atom může ztratit jeden nebo více elektronů z vnější elektronové sféry (valenční sféry, která je směrodatná pro chemické vlastnosti prvku). Stává se tak jednomocným nebo vícemocným kladným iontem. Má-li naproti tomu vnější sféru neúplnou, může jeden nebo více elektronů přijímat, čímž se z něho stává jednomocný nebo vícemocný záporný iont. Náboj iontu je tedy úměrný jejich valenci (mocenství). Mocenství je tedy počet atomů vodíku, který může v chemické sloučenině uvažovaný prvek vázat. Mocenství se mění podle druhu sloučeniny.

²Kilomol je látkové množství dané látky, která obsahuje stejný počet molekul jako je počet atomů ve 12 kg čistého izotopu uhlíku ^{12}C . Tento počet je určen Avogadrovým číslem. Číselná hodnota hmotnosti kilomolu dané látky vyjádřená v kilogramech je určena molární hmotností této látky α . Tato veličina je *číselně* rovna relativní atomové hmotnosti A_r , která je definována jako $A_r = m/u$, kde m je hmotnost jedné molekuly a u hmotnostní jednotka.

³Poměr α/ν se nazývá kilogramekvivalent.

V tabulce 1.1 jsou uvedeny měrné odpory $\rho = 1/\gamma$ některých vodných roztoků při teplotě 18 °C v závislosti na hmotnostní koncentraci c_m (hmotnost bezvodé soli/hmotnost výsledného roztoku). Elektrochemické ekvivalenty A pro některé prvky jsou uvedeny v tabulce 1.2.

c_m [%]	<i>NaCl</i> $\rho[\Omega\text{m}]$	<i>ZnSO₄</i> $\rho[\Omega\text{m}]$	<i>CuSO₄</i> $\rho[\Omega\text{m}]$	<i>H₂SO₄</i> $\rho[\Omega\text{m}]$
5	0,149	0,524	0,529	0,048
10	0,083	0,312	0,313	0,026
15	0,061	0,241	0,238	0,018
20	0,051	0,213	–	0,015
25	0,047	0,0208	–	0,014

Tabulka 1.1: Měrné odpory vybraných vodných roztoků.

Prvek	Mocenství	Iont	$A [10^{-6}\text{kg C}^{-1}]$	$\alpha [\text{kg kmol}^{-1}]$
Hliník	3	kationt	0,093	26,9815
Měď	2	kationt	0,329	63,54
Platina	4	kationt	0,505	192,2
Stříbro	1	kationt	1,118	107,870
Zinek	2	kationt	0,339	65,37
Železo	2	kationt	0,289	55,847
Železo	3	kationt	0,193	-
Fluor	1	aniont	0,197	18,9984
Chlor	1	aniont	0,367	35,453
Kyslík	2	aniont	0,083	-

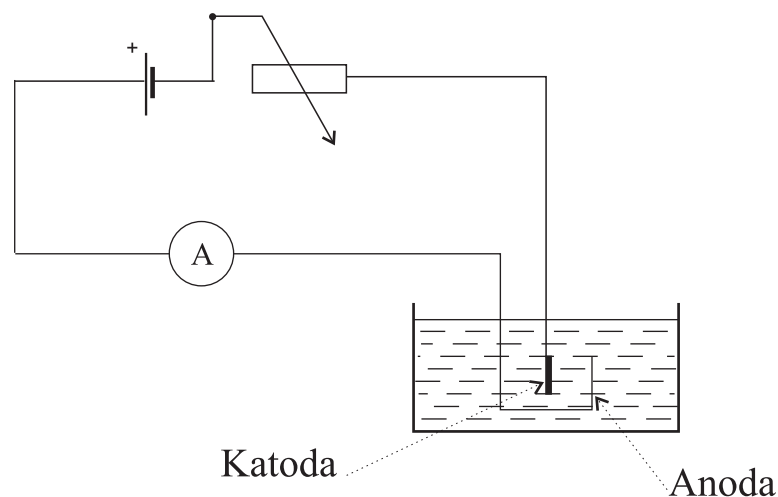
Tabulka 1.2: Elektrochemické ekvivalenty vybraných prvků a jejich molární hmotnosti.

1.3 Postup a metoda měření

Měření se provádí na přípravku, který svým uspořádáním připomíná coulombmetr. Přípravek skládá se ze dvou měděných elektrod ve skleněné nádobě, v níž je elektrolyt s $CuSO_4$. Jednu z elektrod (katodu) tvoří vyjímatelná měděná trubka. Průchodem proudu dochází k vylučování mědi, jehož přírůstek zjistíme vážením. Ideální by bylo použít pro napájení přípravku zdroj, který by zajistil konstantní velikost protékajícího proudu nezávisle na ploše elektrod, jejich znečištění apod. Protože pro napájení je použit zdroj napětí, je zařazen do série s elektrodami odpor, který procházející proud stabilizuje.

Při měření postupujeme následujícím způsobem:

1. Zapojíme elektrický obvod dle schématu na obrázku 1.1.
2. Válcovou katodu nejdříve dobře osušíme a potom na předvážkách zjistíme její přibližnou hmotnost. Na analytických vahách určíme její hmotnost m s přesností 1



Obrázek 1.1: Principiální schéma elektrického zapojení pro měření elektrochemického ekvivalentu.

mg. S ohledem na místní podmínky není možné využít maximální možnou přesnost analytických vah 0,1 mg.

3. Katodu vložíme do přípravku s elektrolytem, zapneme proud a jeho hodnotu nastavíme na 500 mA.
4. Zároveň se zapojením proudu začneme odečítat čas. Sledujeme proud procházející elektrolytem a udržujeme jej stále na hodnotě 500 mA.
5. Po třech minutách ukončíme měření (snažíme se tuto dobu dodržovat při každém měření co nejpřesněji). Vyjmeme katodu z roztoku pomocí přiloženého přípravku, vložíme do transportní misky a dojdeme k vodovodu, kde katodu pod tekoucí vodou pečlivě opláchneme..
6. Po omytí elektrodu vložíme do nádoby s lihem (urychlíme tím proces sušení) a osušíme pod infračervenou lampou (dbáme na to, aby se v blízkosti infračervené lampy nenacházely předměty, které by mohly být vlivem vyšší teploty poškozeny). Po ukončení sušení necháme chvíli elektrodu vychladnout.
7. Dobře osušenou elektrodu opět zvážíme na analytických váhách.
8. Měření opakujeme dle bodů 3. až 7. devětkrát, přičemž dbáme na to, abychom veškeré operace prováděli pokud možno stejnou dobu a tím měření zatížili přibližně stejnou systematickou chybou, kterou můžeme potlačit vzhledem k tomu, že zjišťujeme pouze přírůstky hmotnosti pro jednotlivá měření. Naměřené hodnoty zpracujeme postupnou metodou (viz kapitola 1.6.1). Naměřené veličiny (čas t , elektrický proud I a hmotnost vyloučené látky na elektrodě M) dosadíme do vztahu (1.7), ze kterého vypočítáme elektrochemický ekvivalent A . Dosazením takto získaného elektrochemického ekvivalentu mědi do vztahu (1.12), kam navíc dosadíme z tabulky 1.2 za α a ν , spočítáme Faradayovu konstantu F , kterou dosadíme do rovnosti (1.11), abychom mohli spočítat Avogadrovu konstantu N_A . Určíme chybu měření a výsledky porovnáme s tabulkovými hodnotami.

1.4 Kontrolní otázky

1. Je odpor elektrolytu závislý na teplotě?
2. Co je to elektrolytická disociace a rekombinace?
3. Jaké množství mědi se vyloučí z roztoku $CuSO_4$ proudem 10 A za 1 hodinu, je-li $\alpha = 63,57 \text{ [kg kmol}^{-1}\text{]}$ a $\nu = 2$?
4. Jak zní oba dva Faradayovy zákony?
5. Jak je definována dynamická rovnováha elektrolytu?

1.5 Seznam použitých přístrojů

Nádoba s elektrolytem a elektrodami, zdroj, potenciometr, miliampérmetr, předvážecí váhy (předvážky), analytické váhy, infralampa a stopky.

1.6 Literatura

- [1] Krempaský, J.: Fyzika, ALFA, Bratislava, 1988.
- [2] Klimeš, B., Kracík, J., Ženíšek, A.: Základy fyziky II.,
- [3] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J.: Fyzika, VUTIUM-PROMETHEUS, Brno, 2000.
- [4] Mikulčák, J., Klimeš, B., Bartůněk, J.: Matematické, fyzikální, chemické tabulky, SPN, Praha, 1970. Academia, Praha, 1972.