

<b>Zad. E12</b>	<b>I PRACOWNIA FIZYCZNA Instytut Fizyki US</b>
<b>Temat:</b>	<b>Wyznaczanie równoważnika elektrochemicznego miedzi i stałej Faraday'a</b>

*Cel:* Poznanie zjawisk w obwodzie prądu z woltametrem i prawami prądu w elektrolitach, wyznaczenie równoważnika elektrochemicznego miedzi i stałej Faraday'a. Nauczenie studenta samodzielnego posługiwania się aparaturą pomiarową oraz wykształcenie umiejętności analizy i interpretacji wyników pomiarów.

*Przyrządy:* woltametr miedziowy, wodny roztwór siarczanu miedzi, zasilacz prądu stałego, waga, stoper, miernik elektryczny (do pomiaru natężenia prądu el.), przewody do połączeń, papier ścierny, suszarka.

### 1. ZAGADNIENIA

1. Znajomość zagadnień BHP w zakresie bezpiecznej pracy na stanowisku laboratoryjnym w pracy z prądem elektrycznym.
2. Łączenie mierników i odbiorników prądu elektrycznego.
3. Przewodnictwo elektryczne cieczy. Elektrolity. Dysocjacja. Elektroliza. Stopień dysocjacji. Proces rekombinacji.
4. I i II prawo Faradaya. Równoważnik elektrochemiczny. Stała Faradaya.

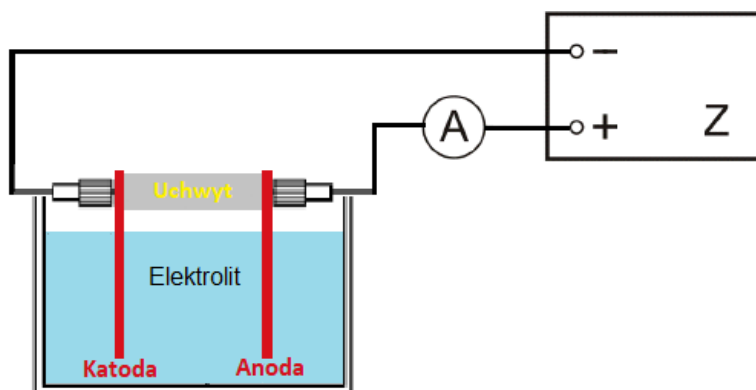
### 2. OPIS ZAGADNIENIA

Na podstawie literatury zapoznać się z tematem.

### 3. PRZEBIEG WYKONANIA ĆWICZENIA

#### A. Przygotowanie pomiarów

1. Przygotować elektrolit i elektrodę miedzianą – ta która ma być katodą, dokładnie oczyścić papierem ściernym lub czyścikiem drucianym (obie powierzchnie), dokładnie wypłukać i osuszyć suszarką elektryczną.  
Uwaga: Nie wolno dotykać palcami części elektrod, które są zanurzone w roztworze. Nie należy także przy suszeniu używać zbyt gorącego powietrza, by miedź nie ulegała utlenieniu.
2. Zważyć osuszoną elektrodę miedzianą z dokładnością 0,01g.
3. Połączyć układ według schematu – Rys. 1 (katodę połączyć z ujemnym biegunem źródła).



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego z woltametrem z roztworem wodnym siarczanu miedzi, Z – regulowane, stabilizowane źródło prądu stałego, A – amperomierz.

4. Na drugim woltametrze lub elektrodzie ustawić dla układu wymagane natężenie prądu.

## B. Przeprowadzenie elektrolizy

1. Włączyć prąd i uruchomić stoper.
2. Utrzymywać stałe natężenie prądu  $I = 1,5$  A (jeśli to jest niemożliwe, wartość  $I$  odczytywać co minutę).
3. Przerwać elektrolizę po czasie 30 minut. Ostrożnie wyjąć katodę i anodę z roztworu. Dokładnie lecz bardzo ostrożnie spłukujemy resztki roztworu wodą pod kranem. Strumień wody kierujemy na powierzchnię katody powyżej świeżo osadzonej warstwy by uniknąć oderwania jej fragmentów. Suszymy elektrody suszarką.
4. Ponownie zważyć osuszoną elektrodę miedzianą z dokładnością 0,01 g.
5. Ponowić doświadczenie dobierając odpowiednie natężenie prądu i czas pomiaru.

Uwaga: Zbyt duże natężenie prądu powoduje słabą przyczepność osadzonej warstwy miedzi oraz częściowe wytrącanie się miedzi na dnie woltametru w postaci koloidalnej. Gęstość prądu powinna być w przedziale  $(30 \div 50)$  mA/cm<sup>2</sup> powierzchni płyty elektrody.

## 4. OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

### Wyznaczenie wartości pomiarowych. Obliczenie niepewności pomiaru.

1. Określić niepewność graniczną dla pomiaru wielkości  $m$ ,  $I$  i  $t^*$ .
2. Wyznaczyć masę miedzi osadzonej na elektrodzie:  $m = m_k - m_p$ , gdzie  $m_k$  – masa końcowa katody,  $m_p$  – masa początkowa katody. Obliczyć niepewność pomiaru masy (niepewność złożona, korzystamy ze wzoru (B) lub (C)).
3. Wyznaczyć wartość równoważnika elektrochemicznego<sup>1</sup> oraz jego niepewność pomiaru\*:

$$k = \frac{m}{It}. \quad (1)$$

4. Wyznaczyć wartość stałej Faraday'a  $F$ , wykorzystując drugie prawo elektrolizy:

$$F = \frac{A}{kZ}, \quad (2)$$

gdzie,  $A$  – masa atomowa miedzi,  $Z = 2$  – wartościowość miedzi.

Obliczyć niepewność standardową  $u(F)$  stałej Faraday'a (korzystamy ze wzoru (B) lub (C) otrzymujemy:  $u_r(F) = u_r(k)$ ).

5. Porównać otrzymane wartości  $k$  i  $F$  z danymi tablicowymi korzystając z kryterium zgodności\*\*.

## 5. LITERATURA

1. Dryński T.: *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*. Wyd. VI (lub następne), PWN, Warszawa 1977.
2. *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, red. T. Rewaj. Wyd. 3 (lub inne), PWN, Warszawa 1985.
3. Podręczniki akademickie np.: Szczeniowski S.: *Fizyka doświadczalna, cz. III, Elektryczność i magnetyzm*. PWN, Warszawa 1983.

<sup>1</sup> I prawo elektrolizy jest na tyle dokładne, że dawniej stanowiło podstawę określenia jednostki natężenia prądu elektrycznego tzw. „amper międzynarodowy” (= 0,099835 A).

### \* Niepewność pomiaru

Niepewność całkowita wielkości  $x$  mierzonej bezpośrednio:

$$u(x) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 + \frac{(\Delta_d x)^2}{3} + \frac{(\Delta_l x)^2}{3} + u_e^2(x)}$$

gdzie

pierwszy składnik pod pierwiastkiem – niepewność standardowa średniej

następnymi przyczynkami niepewności pomiaru są

$\Delta_d x$  – niepewność wzorcowania (niepewność wynikająca z dokładności przyrządu)

$\Delta_l x$  – niepewności wyników zaczerpniętych z literatury, tablic lub kalkulatora

$u_e(x)$  – niepewność standardowa eksperymentatora.

**Złożoną niepewność standardową  $u(y)$**  – niepewność dla funkcji kilku zmiennych

$y = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$  oblicza się korzystając z prawa przenoszenia niepewności pomiarów bezpośrednich.

Obliczanie niepewności  $u(y)$  można dokonać bez odwoływania się do rachunku różniczkowego korzystając z metody elementarnej – wzoru z zalecanego przez *Przewodnik GUM*<sup>2</sup> poprzez obliczanie *udziałów niepewności*

$$u_i(y) = \frac{1}{2} \left| f(x_1, \dots, x_i + u(x_i), \dots, x_N) - f(x_1, \dots, x_i - u(x_i), \dots, x_N) \right| \quad (A)$$

( $u_i(y)$  – zmiana wartości funkcji  $f$  spowodowana zmianą  $x_i$  o  $+u(x_i)$  i o  $-u(x_i)$ ).

i obliczanie  $u(y)$  jako sumy geometrycznej udziałów:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)}. \quad (B)$$

W przypadku gdy zależność funkcyjna dla  $f$  ma postać jednomianu:  $y = c x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n}$ ,  $c$  – stała, wówczas wygodnie jest korzystać z prawa propagacji niepewności względnych<sup>3</sup>

$$\frac{u(y)}{|y|} = \sqrt{\sum_{i=1}^N [\alpha_i u_r(x_i)]^2}, \quad (C)$$

gdzie  $u_r(x_i) = u(x_i)/|x_i|$  – względna niepewność pomiaru wielkości  $x_i$ .

### \*\* Porównywanie wyników

Chcąc porównać otrzymane wyniki z wynikiem tablicowym  $x^T$ , korzystamy z przedziałowego **kryterium zgodności wyników pomiarów**, czyli sprawdzamy czy dla naszych wyników spełniona jest nierówność:

$$\left| \bar{x} - x^T \right| \leq u(\bar{x}) + u(x^T). \quad (D)$$

Jeżeli powyższa nierówność nie zachodzi, należy zastąpić niepewność  $u$  przez *niepewność rozszerzoną  $U$* , gdzie  $U(x) = k u(x)$  a współczynnik  $k$ , w naszym przypadku należy przyjąć 2. Jeśli i wówczas ta nierówność nie jest spełniona to znaczy, że wyniki nie są zgodne.

Niepewność rozszerzona (*expanded uncertainty*) – zdefiniowana przez „wielkość określającą przedział wokół wyniku pomiaru, taki że można oczekiwać, iż obejmie on dużą część wartości, które w uzasadniony sposób można przyporządkować wielkości mierzonej.”

Obie niepewności są powiązane zależnością  $U = k u$ , gdzie  $k$  – współczynnik rozszerzenia. Współczynnik rozszerzenia  $k$  zależy od liczby pomiarów oraz poziomu ufności (określany jest często mianem *współczynnika Studenta-Fishera  $t_{n,a}$* ), w większości przypadków przyjmujemy  $k = 2$

<sup>2</sup> *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO, Switzerland 1993, 1995; (dokument wydany w imieniu BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OML). Fundamentalny dokument zbiorowego autora – zespołu międzynarodowych organizacji naukowo-technicznych – dla ustanowienia procedury wyrażania niepewności pomiaru, jest wydany przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO) Publikacja jest udostępniona online: [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)

<sup>3</sup> Niepewność względna w *Przewodniku GUM* nie ma oddzielnego oznaczenia. W sytuacjach nie powodujących nieporozumień będzie stosowany zapis z indeksem dolnym „r” tj.  $u_r(y) \equiv u(y)/y$ .