



XII OLIMPIADA FIZYCZNA

(1962/1963)

ZAWODY III STOPNIA

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zadanie doświadczalne – D

Nazwa – Wyznaczanie równoważnika elektrochemicznego wodoru.

Źródła – Komitet Główny Olimpiady Fizycznej

– Czesław Ścisłowski¹, *Fizyka w Szkole* nr 5, 1963, s. 32–33

– Piotr Halfter², *Olimpiady Fizyczne XI i XII*, PZWS, Warszawa 1966, s. 155–159

– T.M. Molenda, IF US, www.OF.szc.pl.

Na stole doświadczalnym masz do dyspozycji:

- baterijkę płaską 4,5 V,
- miliamperomierz,
- biuretę z kranikiem o objętości 25 ml,
- elektrody z drutu żelaznego w postaci spirali z odizolowanymi doprowadzeniami prądu,
- przewody,
- krokodylki,
- statyw,
- zleweczkę z roztworem wodnym KOH,
- zleweczkę pustą
- oraz kartkę z treścią zadania.

Korzystając z danych przyrządów fizycznych oraz źródła prądu elektrycznego, wyznacz równoważnik elektrochemiczny wodoru. Wyjaśnij przebieg zjawiska.

(Dla uchronienia ubrania, przedmiotów przed skutkami działania roztworu KOH masz do dyspozycji ligninę i ocet.)

¹ Dr Czesław Ścisłowski pełnił funkcję Kierownika Olimpiady Fizycznej od VIII OF do XVII OF, w tym okresie był autorem artykułów w *Fizyce w Szkole* z OF, książki *Olimpiady Fizyczne XVII i XVIII* (przyp. red.).

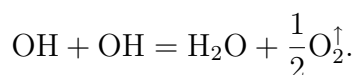
² Piotr Halfter był członkiem KGOF od I OF do XXIV OF (przyp. red.).

Rozwiązanie zadania D – XII OF, III stopień, część doświadczalna

Ogólne postępowanie doświadczenia przebiegało następująco:

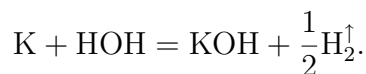
1. Włożenie elektrod do zlewki z roztworem.
2. Nałożenie na elektrodę (przewidzianą jako ujemną) biurety napełnionej roztworem (rys. 1).
3. Zestawienie obwodu elektrycznego według schematu na rys. 2 (bez włączenia prądu).
4. Zamknięcie obwodu elektrycznego. Obserwacja natężenia prądu. Pomiar czasu przepływu prądu.
5. Przeprowadzanie elektrolizy tak długo, dopóki poziomy roztworu w biurecie i zlewce nie wyrównają się. Dzięki temu ciśnienie wodoru w biurecie i prężność pary nasyconej roztworu będą równe ciśnieniu zewnętrznemu.
6. Wyznaczenie temperatury roztworu oraz ciśnienia barometrycznego. Zmierzanie objętości wydzielonego wodoru.

Cząsteczka wodorotlenku potasu dysocjuje w wodzie na dodatni jon K^+ i ujemny jon OH^- . Po zamknięciu obwodu między elektrodami woltametri⁴ powstaje pole elektryczne. Siły pola elektrycznego nadają przyspieszenie dodatnim jonom w kierunku zgodnym z kierunkiem pola, a więc w stronę katody, zaś jonom ujemnym OH^- w kierunku przeciwnym polu, czyli ku anodzie. Jon wodorotlenkowy oddając anodzie elektron staje się grupą wodorotlenową. Dwie grupy OH^- łączą się. Powstaje cząsteczka wody i wolny atom tlenu



Dwa atomy tlenu łączą się tworząc cząsteczkę O_2 , która wydziela się z roztworu przy anodzie.

Jon potasu wędruje ku katodzie, gdzie pobiera elektron, staje się więc elektrycznie obojętnym atomem K. Atom potasu reaguje z cząsteczką wody wg równania

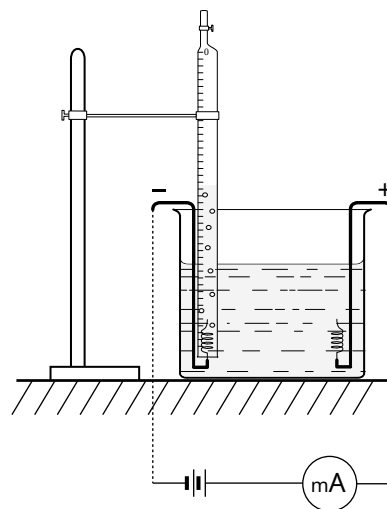


Każda para atomów wodoru tworzy cząsteczkę H_2 , która wydziela się z roztworu przy katodzie.

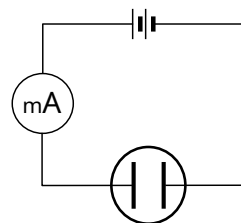
Ponieważ mamy wyznaczyć równoważnik elektrochemiczny wodoru zbieramy tylko ten gaz w biurecie.

W zestawie stosowanym w tym doświadczeniu używa się elektrod żelaznych dlatego, że Fe nie reaguje z roztworem KOH i nie absorbuje gazu jak elektrody węglowe.

Po zamknięciu kurka biurety, odwracamy ją wylotem do góry, napełniamy roztworem wodnym KOH po brzegi wylotu, przykrywamy skrawkiem papieru tak, by przylegał do odwiniętych brzegów wylotu biurety, odwracamy kurkiem do góry i zanurzamy wylot w roztworze KOH.



Rys. 1 ⁽³⁾



Rys. 2

³ Rys. zostały wykonane bazując na rys. zamieszczonych w *Fizyce w Szkole* (przyp. red.).

⁴ Woltametr – przyrząd służący do pomiaru natężenia prądu czy ładunku elektrycznego na podstawie I prawa Faradaya (chemicznego działania prądu elektrycznego). W poprzednich OF pojawiły się zad. z woltametrami: srebrowy – 7-III-T2, miedziowy – 10-III-D; w szkolnej pracowni fizycznej na ogół znajdowały się woltometry miedziane, przyrząd do elektrolizy wody (aparatus Hofmana) czy biurety z kranikiem (przyp. red.).

Papierek wówczas odpada. Wyjmujemy go i wprowadzamy elektrodę do wnętrza biurety. Druga elektroda musi być umieszczona tuż obok biurety.

Zanim przystąpimy do pomiarów należy zamknąć obwód na pewien czas, aby spowodować wydzielenie się wodoru w biurecie. Idzie o to, że wodór wydzielający się przy elektrodzie rozpuszcza się częściowo w rozpuszczalniku (w wodzie). Wskutek tego odczytywana na podziałce biurety objętość zebranego wodoru jest nieco mniejsza niż w rzeczywistości została wyzwolona z roztworu KOH. Z chwilą, gdy w biurecie znajdzie się kilka cm^3 wodoru przerywamy dopływ prądu. Po stwierdzeniu, że bąbelki wodoru przestały już wydobywać się z roztworu, notujemy możliwie najdokładniej objętość zebranego wodoru. W ten sposób uzyskujemy roztwór, który zawiera już rozpuszczony wodór w ilości odpowiadającej temperaturze rozpuszczalnika. Zapobiegamy więc dalszemu rozpuszczaniu się wodoru.

Po dokonaniu tego zabiegu zamykamy ponownie obwód, notujemy czas rozpoczęcia obserwacji z dokładnością do jednej sekundy. Proces powinien trwać najlepiej do chwili, gdy poziom cieczy w biurecie dorówna poziomowi cieczy w zlewce. Wówczas bowiem ciśnienie wywierane przez znajdujący się w biurecie wodór i parę wody równa się ciśnieniu atmosferycznemu. Po przerwaniu dopływu prądu musimy poczekać aż ustanie wydzielanie się z roztworu wodoru oraz nastąpi zrównanie się temperatury gazu i cieczy w biurecie z temperaturą otoczenia. Wtedy dopiero odczytujemy wskazanie termometru.

Dokładna znajomość temperatury gazu jest niezbędna do redukcji odczytanej objętości gazu do $0\text{ }^\circ\text{C}$, ewentualnie do obliczenia gęstości gazu w danej temperaturze. W tablicach, jak wiadomo, podaje się wartości gęstości w temperaturze $0\text{ }^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem (760 mmHg)⁵.

Podczas przebiegu elektrolizy kontrolujemy bez przerwy wskazania miliamperomierza. Pożądane jest odczytywanie natężenia prądu w równych odstępach czasu. Mając te dane można sporządzić wykres ewentualnych zmian natężenia prądu z biegiem czasu. Posługując się tym wykresem obliczymy wartość ładunku przeniesionego przez elektrolit.

Po usunięciu elektrody odczytujemy objętość wodoru zebranego w biurecie. Objętość wodoru zebranego poprzednio odejmujemy.

Następnie obliczamy ciśnienie wodoru zamkniętego w biurecie. Jeśli poziom cieczy w biurecie jest wyższy niż w zlewce, to mierzymy różnicę poziomów, czyli wysokość h_0 słupka cieczy licząc od poziomu w zlewce. Obliczamy wysokość słupka rtęci⁶, który wywiera ciśnienie równe ciśnieniu hydrostatycznemu słupka wodnego roztworu KOH. Jeśli nie znamy gęstości roztworu, to możemy – nie popełniając większego błędu – przyjąć, że równa się ona gęstości wody. Załóżmy, że temperatura wynosi $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Wówczas

$$h_c d_c = h_r d_r, \quad (1)$$

gdzie h_r – wysokość równoważnego słupka rtęci⁷, $d_r = 13,5\text{ g/cm}^3$ – gęstość rtęci w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$ (dokładnie $d_r = 13,546\text{ g/cm}^3$), czyli

$$h_c \cdot 1 = h_r \cdot 13,5. \quad (2)$$

⁵ mmHg (milimetr słupa rtęci) – symbol pozaukładowej jednostki ciśnienia, którą używa się przy mierzeniu ciśnienia krwi; $1\text{ mmHg} = 133,322\text{ Pa}$; ciśnienie normalne było określane w mm słupa rtęci i równe 760 mmHg co odpowiada $101\,325\text{ Pa}$ (przyp. red.).

⁶ Rtęć uznawana jest za jeden z najbardziej toksycznych pierwiastków stanowiących zagrożenie nie tylko dla środowiska naturalnego, ale również zdrowia ludzkiego. W temperaturze pokojowej jest lotna i działa toksycznie na układ oddechowy i nerwowy. Rtęci nie wolno stosować w większości nowych produktów konsumenckich. Termometry i inne urządzenia pomiarowe zawierające rtęć zostały wycofane z produkcji i sprzedaży w 2009 roku. (przyp. red.)

⁷ Wysokość równoważnego słupka rtęci jest pomocna do wyznaczenia ciśnienia hydrostatycznego wywieranego przez słupek roztworu pracując w jednostkach mmHg (przyp. red.).

Stąd

$$h_r = \frac{h_c \cdot 1}{13,5}. \quad (3)$$

Jeśli ciśnienie atmosferyczne oznaczymy przez b , zaś ciśnienie wodoru przez p , to⁸

$$p + h_r = b, \quad (4)$$

skąd

$$p = b - h_r. \quad (5)$$

Jeśli dysponujemy tabelą prężności pary nasyconej roztworu w zależności od temperatury, to znalezioną wartość odejmujemy od p .

Oznaczamy odczytaną objętość wodoru przez V .

Tak więc parametry określające stan gazu są: p , V , T , gdzie $T = 273 + t^\circ$.

Możemy teraz dokonać redukcji objętości gazu do $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$. Stosujemy równanie stanu gazu doskonałego

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}, \quad (6)$$

gdzie $p_0 = 760\text{ mmHg}$, $T_0 = 273\text{ K}$, V_0 – szukana objętość.

Stąd

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}. \quad (7)$$

W tablicach znajdujemy gęstość⁹ wodoru w temperaturze 0°C , $d_0 = 89,88\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Przy obliczeniu wystarczy przyjąć $d_0 = 90\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Obliczamy teraz masę wydzielonego wodoru:

$$m = V_0 d_0. \quad (8)$$

Zgodnie z prawem Faradaya masa gazu wydzielonego w czasie elektrolizy:

$$m = kIt = kq. \quad (9)$$

Stąd

$$k = \frac{m}{q}. \quad (10)$$

Konieczne jest oczywiście kilkakrotne powtórzenie wszystkich czynności i pomiarów, co umożliwi obliczenie wartości średniej równoważnika elektrochemicznego.

⁸ Wysokość słupka rtęci h_r traktowana jest jako wywierane ciśnienie słupka rtęci o tej wysokości, wysokość słupka 1 mm odpowiada ciśnieniu 1 mmHg (przyp. red.).

⁹ Można oczywiście obliczyć gęstość wodoru w temperaturze t , czyli w $T = 273 + t^\circ$. W równaniu stanu gazu (6) podstawiamy $m/d = V$ i $m/d_0 = V_0$ otrzymując

$$\frac{pm}{dT} = \frac{p_0 m}{d_0 T_0}.$$

Po skróceniu

$$\frac{p}{dT} = \frac{p_0}{d_0 T_0}, \text{ stąd } d = \frac{p_0 T}{p d_0 T_0}.$$

(przyp. z książki)

Źródła błędów¹⁰ są liczne. Popęlniamy je przy odczytywaniu objętości gazu, przy określaniu jego temperatury, przy odczytywaniu wskazań barometru. Trzeba się liczyć również z błędami wynikającymi z niedokładności wskazań przyrządów pomiarowych (skala biurety, miliamperomierza, rozszerzalność rtęci w rurce barometrycznej). Należy wziąć też pod uwagę, że wyniki obliczenia wartości ładunku q jest obarczony błędem, zwłaszcza jeśli natężenie prądu podczas elektrolizy ulega zmianie i musimy obliczać q posługując się wykresem zmian natężenia prądu.

Należy nadmienić, że mimo stosowania prostego zestawu przyrządów wyniki otrzymywano zupełnie poprawne.

¹⁰ Błąd pomiaru – określenie było stosowane w znaczeniu obecnej niepewności pomiaru a „błąd maksymalny” – niepewności granicznej.

Problematykę tą od 1993 r. reguluje *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, u nas w nauczaniu od 2018 r. *Rekomendacja Polskiego Towarzystwa Fizycznego dotycząca nauczania o opracowywaniu wyników pomiarów w szkołach* – www2022.ptf.net.pl/programy/edukacja/rekomendacja. (przyp. red.)