

XXIV OLIMPIADA FIZYCZNA (1974/1975) ZAWODY III STOPNIA

Zadanie doświadczalne – D

Nazwa – Polarografia

Źródła – Komitet Główny Olimpiady Fizycznej

- Waldemar Gorzkowski: *Olimpiady Fizyczne XXIII i XXIV*. WSiP, Warszawa 1977
- Waldemar Gorzkowski, Andrzej Kotlicki: *Olimpiada fizyczna. Wybrane zadania doświadczalne z rozwiązaniami. Stowarzyszenie Symetria i Własności Strukturalne*, Poznań 1994 (zad. 34)
- T.M. Molenda, IF US, www.OF.szc.pl.

Zlewki oznaczone numerami od 1 do 4 zawierają rozcieńczone roztwory soli:

1. AgNO_3 ,
2. AgNO_3 (stężenie roztworu w zlewce 1 jest większe niż w zlewce 2),
3. ZnSO_4 ,
4. NaF .

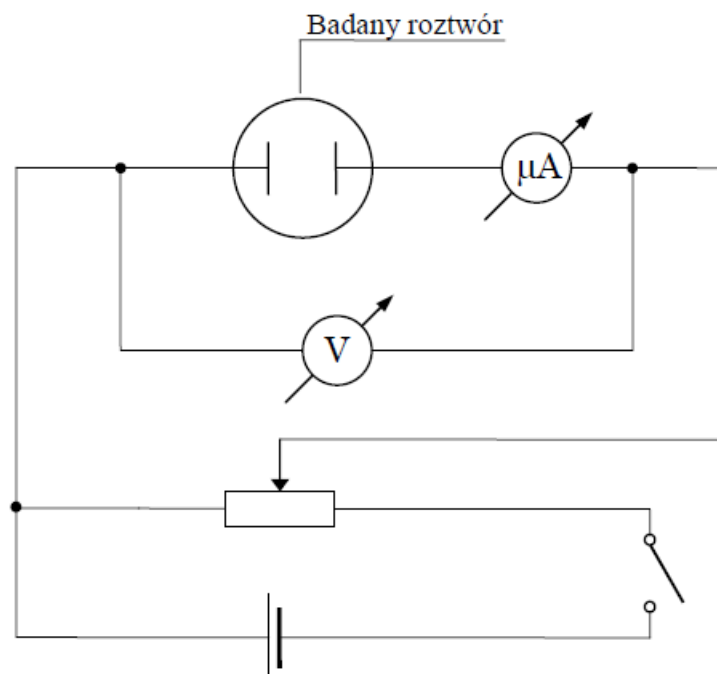
Masz do dyspozycji:

- źródło prądu stałego,
- przewody,
- amperomierz,
- woltomierz,
- opornicę suwakową,
- jednakowe elektrody węglowe (10 sztuk pręcików grafitowych),
- plastelinę do umocowania elektrod w zlewkach
- papier milimetrowy.

Określ, jaka z substancji znajduje się w roztworach 1 – 4. Wyjaśnij zaobserwowane zjawiska. Uzasadnij wybraną metodę

Rozwiązanie zadania D – XXIV OF, stopień III

Rozwiązanie niniejszego zadania polega na zrobieniu charakterystyk prądowo – napięciowych wszystkich roztworów oraz na analizie ich przebiegu. Charakterystykę zdejmujemy za pomocą układu przedstawionego na rysunku poniżej (Rys 1).



Rys. 1

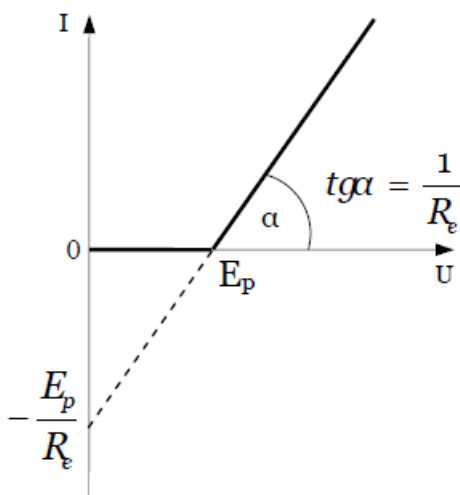
W podręcznikach czasami można znaleźć stwierdzenia, że elektrolity (przynajmniej słabe) podlegają prawu Ohma. Wydawałoby się, więc, że jeżeli zanurzymy w roztworze elektrody i przyłożymy do nich napięcie, to zależność natężenia od przyłożonego napięcia będzie liniowa $I \sim U$. Tymczasem okazuje się, że tak nie jest. Czyżby więc podręczniki podawały wiadomości nieprawdziwe?

Rzecz w tym, że rozcieńczone elektrolity rzeczywiście spełniają prawo Ohma, ale trzeba uwzględnić całkowite napięcie, które jest równe sumie napięcia zewnętrznego i napięcia pojawiającego się na elektrodach wskutek ich polaryzacji. Jeżeli będziemy brać pod uwagę napięcie zewnętrzne, a opuszczać *SEM* polaryzacji, to charakterystyki omowej nie dostaniemy.

Gdyby siła elektromotoryczna polaryzacji E_p była stała, to wyrażenie na natężenie prądu I było następujące:

$$I = \frac{U - E_p}{R_e} = \frac{1}{R_e}U - \frac{E_p}{R_e}, \quad (1)$$

gdzie R_e oznacza opór elektrolitu. Wykres funkcji $I(U)$ danej tym wzorem przy założeniu dodatkowym, że dla $U < E_p$ prąd nie płynie przedstawiono na rysunku poniżej (Rys 2).



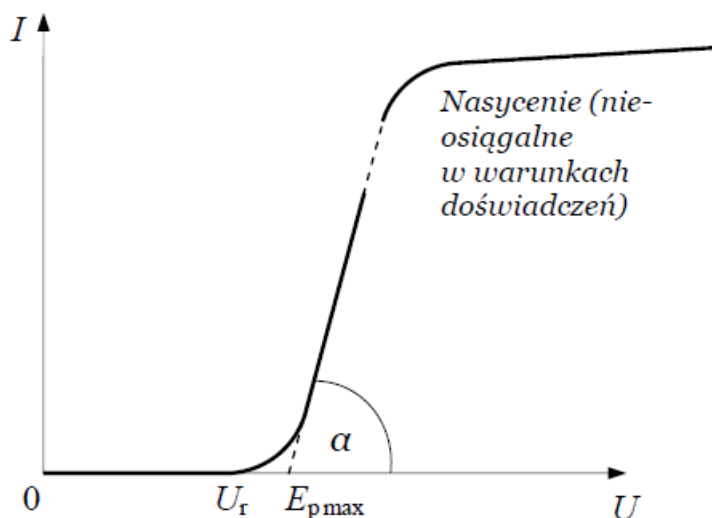
Rys. 2

W rzeczywistości, przy niezbyt wysokich napięciach, przebieg charakterystyki jest „zaokrąglony”, co jest spowodowane zależnością zarówno E_p jak i R_e od napięcia. Typowy przebieg rzeczywistej charakterystyki prądowo – napięciowej roztworu pokazano na rysunku po-niżej (Rys. 3).

Krzywa na poniższym rysunku jest scharakteryzowana trzema łatwymi do wyznaczenia parametrami:

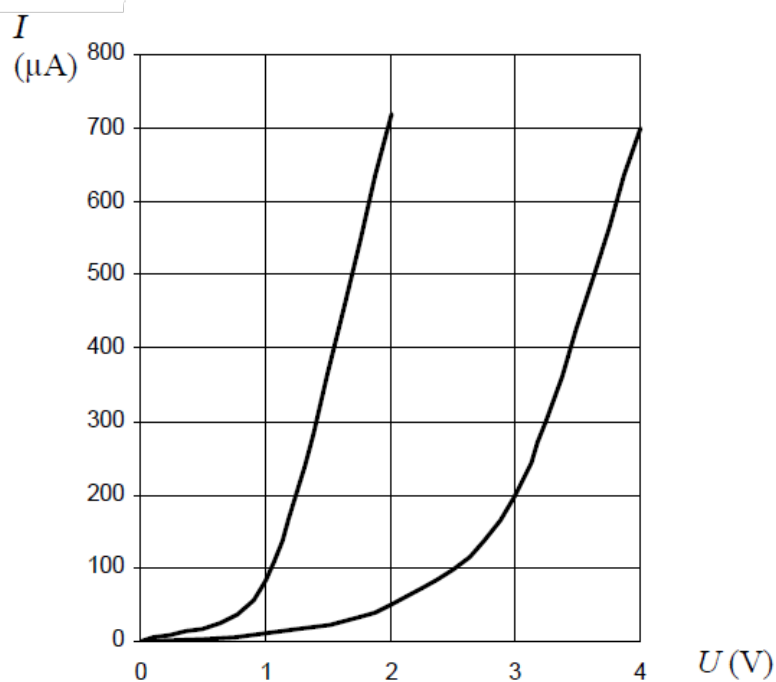
- kątem α , będącym miarą oporu elektrolitu,
- maksymalnym napięciem polaryzacji E_{pmax}
- napięciem rozkładu U_r , przy którym przez elektrolit zaczyna płynąć prąd.

Jeżeli chodzi o pierwszy z tych parametrów, to nie nadaje się on do identyfikacji substancji, gdyż silnie zależy od stężenia roztworu. Drugi parametr również nie jest zbyt dobry, gdyż na wartość E_{pmax} wpływa wiele trudnych do skontrolowania zjawisk, takich jak na przykład różnice stężeń różnych jonów przy elektrodach. Pozostaje więc trzeci parametr, czyli napięcie rozkładu.



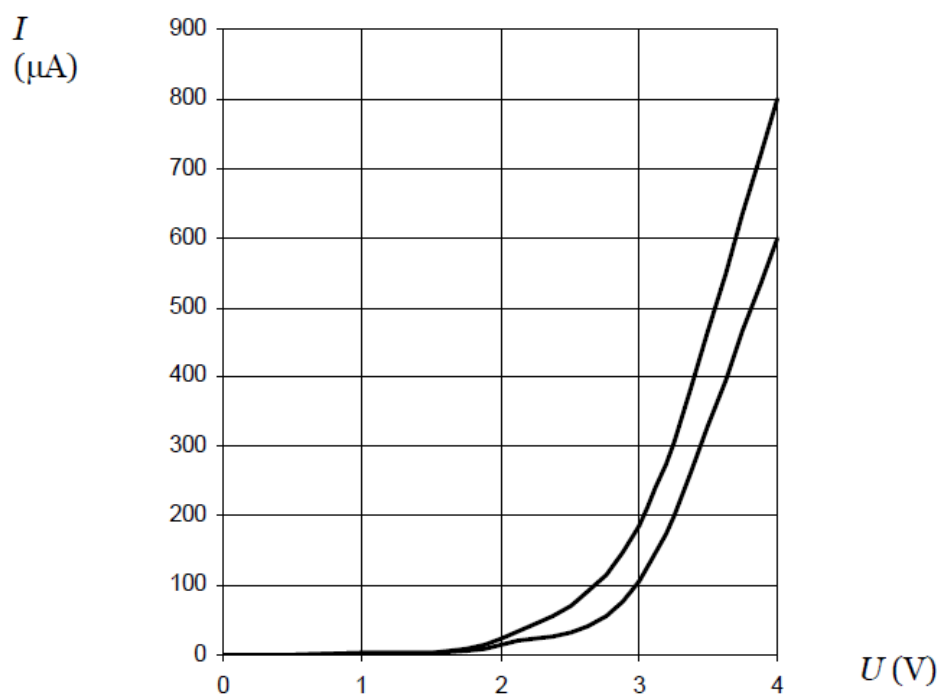
Rys. 3

Na rysunkach 4, 5 i 6 pokazano charakterystyki prądowo – napięciowe dla substancji wymienionych w tekście zadania, przy czym dla każdej substancji pomiarów wykonano dla stężeń. Punkty doświadczalne zaznaczone na wykresach nie są równe wprost wskazaniom woltomierza i amperomierza. Zostały one zmodyfikowane przez uwzględnienie poprawek na opory wewnętrzne przyrządów (wielkości tych oporów były podane na przyrządach, którymi dysponowali zawodnicy). Z wykresów widzimy, że E_{pmax} zależy od stężenia roztworu i zgodnie z poprzednimi uwagami wielkością tą do identyfikacji substancji nie można posługiwać się (przynajmniej w naszym doświadczeniu). Natomiast wielkość U_r okazuje się prawie niezależna od stężenia i co więcej dla podanych trzech substancji wartości U_r różnią się wyraźnie. Jeżeli więc zrobimy teraz charakterystykę roztworu w zlewce 5, to będziemy mogli bez trudu określić, która substancja tam się znajdowała.



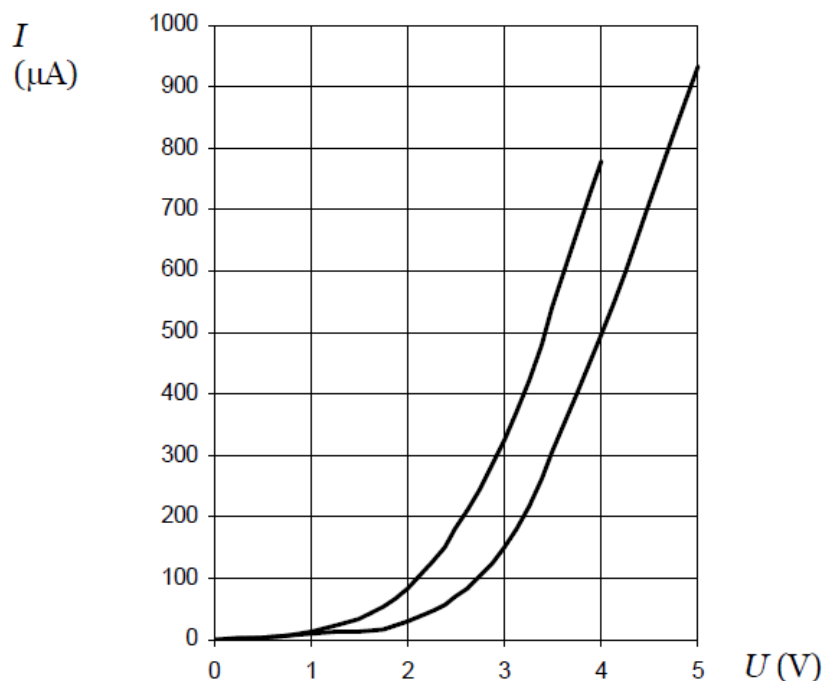
Rys. 4.

Rys. 4. AgNO_3 Mikroamperomierz i mikrowoltomierz UM58



Rys. 5

Rys. 5. ZnSO_4 Miernik UM 38 Roztwory przygotowane z wody przegotowanej



Rys. 6.

Rys. 6. NaF Mierniki: mikroamperomierz LAVO 3 i mikrowoltomierz

Opisane powyżej doświadczenie jest jednym z najprostszych doświadczeń polarografii. Okazuje się, że badanie charakterystyk prądowo – napięciowych pozwala otrzymać bardzo wiele informacji. Dziedzina, która się tym zajmuje nazywa się polarografią. Osobom, które się tym zainteresowały warto polecić samodzielne „szperanie” w literaturze. Na początek można zajrzeć do „Encyklopedii Fizyki”, gdzie można znaleźć odnośniki do innych pozycji.

Jeżeli chodzi o pracę zawodników, to zadanie wypadło stosunkowo nieźle. Najczęstszym błędem było używanie tych samych elektrod przez przenoszenie ich ze zlewki do zlewki. Oczywiście z elektrodami przenosi się zawsze nieco roztworu. W efekcie roztwory przestają być czyste, a dla roztworów z niewielkimi nawet domieszkami charakterystyki wyglądają nieco inaczej.