

**ДИРЕКТНО КУЛОМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ
 НА ФАРАДЕЕВАТА КОНСТАНТА
 ЕКСПЕРИМЕНТ ЗА СРЕДНО И ВИСОКО ОБРАЗОВАНИЕ**

**DIRECT COULOMETRIC DETERMINATION OF FARADAY'S CONSTANT
 A HIGH SCHOOL AND COLLEGE EXPERIMENT**

Владимир М. Петрушевски, Методија Најдоски и Љупчо Пејов

*Институт за хемија, Природно-математички факултет,
 Архимедова 5, Скопје, Република Македонија*

Со примена на директен кулометриски метод определена е вредноста на Фарадеевата константа. Изведена е електролиза на вода (т. е. разреден раствор од сулфурна киселина) во Хофманов апарат. Количеството на издвоен водород е пресметано преку измерениот волумен на гасот, во рамките на апроксимацијата за идеален гас.

The value of Faraday's constant was determined using the direct coulometric method. Electrolysis of water (*i.e.* diluted solution of sulphuric acid) was carried out in Hoffmann's apparatus. The quantity of evolved hydrogen was calculated by measuring the volume of the hydrogen gas, employing the ideal gas approximation.

Клучни зборови: Фарадеева константа; директна кулометрија; школски хемиски експерименти

Keywords: Faraday's constant; direct coulometry; college chemical experiments

УВОД

Во раните години на деветнаесеттиот век Фарадеј ги открил законите на електролизата [1]. Според првиот Фарадеев закон, масата на супстанцата добиена со електролиза е пропорционална на количеството електрицитет кое минало низ системот (q). Овој закон е изразен со равенството:

$$m_s = k_s q, \quad (1)$$

каде што константата k_s е наречена *електрохемиски еквивалент* на супстанцата (означена со индекс s) за која станува збор.

Според вториот Фарадеев закон електрохемискиот еквивалент на дадена супстанца е пропорционален на односот на нејзината моларна маса и релативниот полнеж на соодветните јони во растворот (z_s), т.е.:

$$\frac{M_s}{z_s} = F k_s \quad (2)$$

каде што константата на пропорционалност F е наречена *Фарадеева константа* или *Фарадеј*.

INTRODUCTION

In the early years of the nineteenth century, Faraday discovered the laws of electrolysis [1]. According to the Faraday's first law, the mass of the substance obtained by electrolysis (m_s) is proportional to the quantity of electricity that has passed through the system (q). The law may be expressed by the following equation:

$$m_s = k_s q \quad (1)$$

where the constant k_s is called *electrochemical equivalent* of the substance (denoted by the index s) in question.

Faraday's second law states that the electrochemical equivalent of a given substance is proportional to the ratio of its molar mass (M_s) and the relative charge of its ions in solution (z_s), *i.e.*:

$$\frac{M_s}{z_s} = F k_s \quad (2)$$

where the proportionality constant F is called *Faraday's constant* or *Faraday*.

До физичкото значење на Фарадеевата константа може да се дојде со едноставно комбинирање на равенките 1 и 2:

$$\frac{M_s}{z_s} = Fk_s, \quad (3)$$

и заменување на физичките величини со соодветните бројчени вредности:

$$\{m_s\} = \frac{\{M_s\}}{\{z_s\}} \quad (4)$$

Во тој случај:

$$\{F\} = \{q\} \quad (5)$$

Така, Фарадеевата константа е бројчено еднаква на количеството електрицитет потребно за електрохемиска трансформација на еден мол супстанца која вклучува единична промена на релативниот полнеж. Таа е всушност еднаква на (моларното) количество електрицитет, кое кореспондира на Авогадровиот број на електрони. Нејзината вредност изнесува 96485 C mol^{-1} . Доколку, на пример, количество електрицитет еднакво на 96485 C протече низ воден раствор на AgNO_3 , на катодата ќе се депонира количество од 1 mol сребро.

Фарадеевата константа обично се определува со погоден гравиметриски метод. За таа цел широко се применува воден раствор од бакар(II)сулфат [2]. И покрај неговата прецизност, овој експеримент не е доволно атрактивен како демонстрација – студентите не можат да ги следат промените во системот во текот на процесот на електролизата. Освен тоа, тој е долготраен. Многу прецизни мерења на Фарадеевата константа се изведени со високо прецизна кулометрија [3], но со примена на доста комплексна инструментација.

Како алтернатива го предлагаме експериментот опишан подолу. Тој е атрактивен, промените се јасно забележливи, и дава можност за дискутирање на различните извори на грешки кои се одразуваат на крајниот резултат, како и нивната релативна значајност.

МАТЕРИЈАЛИ И ПРИБОР

Ползувани се разреден раствор од сулфурна киселина ($\rho = 1,130 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Хофманов

One may quickly arrive to the physical meaning of the Faraday's constant by simply combining eqs 1–2 :

$$\frac{M_s}{z_s} = Fk_s \quad (3)$$

and then substituting physical quantities with their numerical values :

$$\{m_s\} = \frac{\{M_s\}}{\{z_s\}} \quad (4)$$

In which case :

$$\{F\} = \{q\} \quad (5)$$

So, Faraday's constant is numerically equal to the quantity of electricity required for electrochemical transformation of one mol of a substance that includes a relative charge change equal to one. In fact, it is equal to the (molar) quantity of electricity, corresponding to Avogadro's number of electrons. Its value is 96485 C mol^{-1} . If, say, a quantity of electricity equal to 96485 C passes through an aqueous solution of AgNO_3 , a quantity of 1 mol silver will be deposited on the cathode.

Faraday's constant is usually determined by some suitable gravimetric method. For that matter, an aqueous solution of copper(II) sulphate is widely used [2]. However, this experiment, although accurate in principle, is not attractive enough as a lecture demonstration – the students can not follow the changes in the system during the process of electrolysis. It may also appear to be time consuming. Very precise measurements of the Faraday have been performed by high-precision coulometry [3], at a price of a rather complex instrumentation.

As an alternative, we suggest the experiment described below. It is attractive, quite fast, the changes are clearly visible and it also gives the opportunity of discussing various sources of errors that affect the final result, as well as their importance relatively to each other.

MATERIALS AND EQUIPMENT

Diluted solution of sulphuric acid ($\rho = 1.130 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Hoffmann's apparatus, multimeter, d. c.

апарат, универзален инструмент, извор на ед-нонасочна струја (акумулатор или батерии), барометар, термометар, хронометар. Пожелно е прецизноста на сите инструменти да биде што е можно поголема, за да се обезбеди поголема прецизност (како и точност) при мерењето на конечната величина (F).

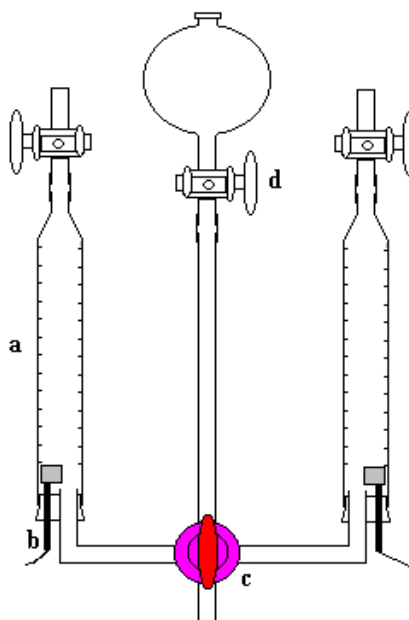
power supply (car battery or dry batteries), barometer, thermometer, chronometer. It is desirable that the precision of all instruments be as high as possible, to ensure higher precision (as well as accuracy) in the measurement of the final quantity (F).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Овој експеримент може да се изведува со Хофманов апарат или со импровизирана апаратура каква што е покажана на сликата 1. Таа се состои од делови од бирети, платински електроди, славини и резервоар, кои се поврзани со пластични црева. Главната предност на импровизираната апаратура е можноста за попрецизно мерење на волуменот на ослободениот гас. Како електролит може да се користи разреден раствор од сулфурна киселина. Како извори на ед-нонасочна струја можат да се користат акумулатор за автомобил, две батерии од 4,5 V или исправувач. Префериран е првиот од наброените извори, бидејќи овозможува константност на струјата за релативно долго време.

EXPERIMENTAL

This experiment can be performed with Hoffmann's apparatus, or an improvised one, shown in Fig. 1. It consists of parts of burettes, platinum electrodes, regular and three-way stopcocks and a reservoir, which are connected with plastic tubings. The main advantage of the improvised apparatus is, perhaps, the possibility for more precise measurement of the volume of evolved gas. Diluted aqueous solution of sulphuric acid may be used as an electrolyte. A car accumulator, two dry batteries of 4.5 V, or a rectifier may be used as a current source. The first source is the one that is preferable, as it gives constant current for quite a long time.

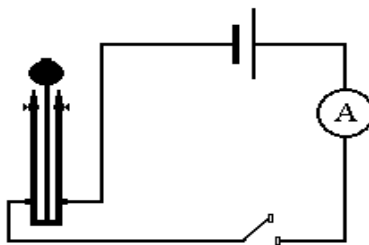


Сл. 1. Импровизиран Хофманов апарат:
а – парче од бирета; b – платинска електрода; c – славина со три разгранувања; d – славина

Fig. 1. Improvised Hoffmann's apparatus:
a – piece of burette; b – platinum electrode; c – three-way stopcock; d – stopcock

Неопходно е да се измери густината на растворот од сулфурна киселина (за што може да се користи пикнометар, но мерењата со ареометар овозможуваат доволна прецизност и ја имаат предноста што се значително побрзи). Киселината се поставува во сув (или исплакнат со истиот раствор) Хофманов апарат. При полнењето на апаратот со киселина мора да се води сметка за можноста од настанување на воздушни меурчиња во цевките. Неопходно е внимателно чистење на апаратот пред употреба. Во спротивно, за време на ослободувањето на гасот, капки од растворот можат да се залепат на ѕидовите на цевките и да го зголемат измерениот волумен на водородот. Поставувањето на колото за електролиза е прикажано на сликата 2.

The density of the sulphuric acid solution has to be measured (a picnometer may be used, but an areometer also gives results that are precise enough and has an advantage, the measurement being much faster). Then it should be placed into dry (or washed with the same solution) Hoffmann's apparatus. Care should be taken when filling the apparatus with the acid, due to the possibility of appearance of air bubbles in the tubes. The apparatus should be cleaned carefully before use. Otherwise, during the gas evolution, droplets of the solution may stick on the tube walls and increase the measured volume of hydrogen. The circuit should be set as shown in Fig. 2.



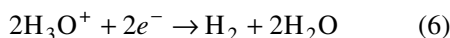
Сл. 2. Шема на експерименталната апаратура
Fig. 2. Set-up for demonstration

При затворање на струјното коло се започнува со мерење на струјата и на времето. Доколку струјата е константна (каков што е случајот при ползување на акумулатор како извор), количеството електрицитет кое минало низ системот може да се пресмета едноставно како производ од струјата и времето. Доколку пак струјата се менува со времето (на пример при ползување на батерии како извор), неопходно е изведување на нумеричка интеграција. Електролизата се изведува неколку минути (пожелно е да се ослободат најмалку околу 15 cm^3 водород). Потоа се отчитува волуменот на ослободениот водород. Исто така се мери висинската разлика помеѓу растворот во средната цевка и онаа во која се ослободува водородот, со цел да се пресмета корекцијата поради хидростатичкиот притисок на разредениот раствор од сулфурна киселина.

By closing the circuit, one starts the measurements of time and current. If the current is constant (as is the case when a car accumulator is used as a current supply), the quantity of electricity may be simply calculated as a product of time and current. Otherwise, if the current varies with time (e.g. when dry batteries are used as a current supply), a numerical integration should be performed. Electrolysis is performed for several minutes (at least 15 cm^3 of hydrogen should be generated). After that, the volume of the hydrogen is read from the graduated tubes of the apparatus. Also, the height difference between the solution in the middle tube and in the tube where the hydrogen is evolved should be measured, in order to make corrections due to the hydrostatic pressure of the diluted sulphuric acid solution.

ПРЕСМЕТКИ

Доколку струјата е константна, количеството електрицитет кое се менува е еднакво на производот $I \cdot t$. Овој производ е исто така еднаков на $F \cdot n_e$, каде што n_e е количеството на разменети електрони. Реакцијата на ослободување на водород може да се прикаже со следнава равенка:



од што е очигледно дека $n_e = 2n_{\text{H}_2}$. Ползувајќи ја апроксимацијата за идеален гас, се добива:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} \quad (7)$$

и конечно:

$$F = \frac{ItRT}{2PV} \quad (8)$$

каде P и T се соодветно притисокот и температурата на водородот. Овој притисок може да се пресмета според равенката:

$$P = P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh \quad (9)$$

каде што P_{bar} е притисокот прочитан на барометарот, $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.})$ е парниот притисок на водата на работната температура, коригиран поради присутната сулфурна киселина ползувајќи го модифицираниот Раулов закон (додаток 1) [4]. Производот ρgh е хидростатичкиот притисок на растворот.

Во примерот прикажан подолу е дадена пресметка на вредноста на F . Подетална дискусија за можните грешки е дадена во додатокот 2.

ИЗРАБОТЕН ПРИМЕР

Во текот на еден од експериментите се измерени следниве вредности на физичките величини (дадени се и точностите при мерењата, т.е. границите на прецизност):

$$I = 1,10 \pm 0,01 \text{ A}$$

$$t = 210 \pm 0,5 \text{ s}$$

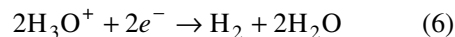
$$V = 30,3 \pm 0,2 \text{ cm}^3$$

$$h = 27,0 \pm 0,2 \text{ cm}$$

$$P_{\text{bar}} = 98052 \pm 2 \text{ Pa}$$

CALCULATIONS

If the current is constant, than the quantity of electricity exchanged is equal to $I \cdot t$. This product is also equal to $F \cdot n_e$, where n_e is the quantity of exchanged electrons. The reaction of hydrogen evolution can be represented by the following equation:



from where it is obvious that $n_e = 2n_{\text{H}_2}$. Using the ideal gas approximation, one gets:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} \quad (7)$$

and, finally:

$$F = \frac{ItRT}{2PV} \quad (8)$$

where P and T are the pressure and the temperature of the hydrogen. This pressure can be calculated by the following equation:

$$P = P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh \quad (9)$$

where P_{bar} is the pressure read from the barometer, $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.})$ is the pressure of water vapor at the ambient temperature, corrected due to the presence of sulphuric acid using the modified Raoult's law (Appendix 1) [4]. The product ρgh is the hydrostatic pressure of the solution.

A calculation of the value of F is given in the worked example given below. A thorough discussion on the possible errors is given in Appendix 2.

WORKED EXAMPLE

The following values for the physical quantities were measured during one of the experiments (the uncertainties of the measurements, *i.e.* the limits of precision are also given):

$$I = 1.10 \pm 0.01 \text{ A}$$

$$t = 210 \pm 0.5 \text{ s}$$

$$V = 30.3 \pm 0.2 \text{ cm}^3$$

$$h = 27.0 \pm 0.2 \text{ cm}$$

$$P_{\text{bar}} = 98052 \pm 2 \text{ Pa}$$

$$T = 297,5 \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,130 \pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3150 \text{ Pa.}$$

Од горните податоци се добива дека:

$$F = 96039 \pm 1923 \text{ C mol}^{-1}.$$

Проценката на прецизноста на мерењето (ΔF) е опишана во додаток 2.

ДОДАТОК 1

Според Рауловиот закон, снижувањето на парниот притисок на водата, кое се должи на присуството на сулфурна киселина, доколку се земе предвид само првиот степен на електролитна дисоцијација (се смета дека влијанието на вториот степен е компензирано со вредностите на коефициентите на активитет), е дадено со изразот:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^* (1 - ix_{\text{H}_2\text{SO}_4}), \quad (10)$$

каде што $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ е парниот притисок на чиста вода на работната температура, i е van't Hoff-овиот коефициент (како што е претходно споменато, претпоставена е вредност 2), а пак $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ е молскиот удел на сулфурната киселина.

ДОДАТОК 2

Подолу е демонстриран стандарден математички третман на можните грешки [5]. Се поаѓа од равенката:

$$F = \frac{ItRT}{2V} \frac{1}{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh} \quad (11)$$

Логаритмирајќи ги двете страни, се добива:

$$\ln F = \ln I + \ln t + \ln T + \ln(R/2) - \ln V - \ln(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh) \quad (12)$$

(Заради едноставност, во последниот и сите останати изрази, симболите на физичките величини – A , се ползувани наместо симболите за кореспондентните бројчени вредности $\{A\}$).

$$T = 297.5 \pm 0.5 \text{ K}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.130 \pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3150 \text{ Pa.}$$

From the above, one calculates:

$$F = 96039 \pm 1923 \text{ C mol}^{-1}.$$

The estimation of the precision of the measurement (ΔF) is given in Appendix 2.

APPENDIX 1

According to Raoult's law the lowering of the water vapor pressure, due to the presence of sulphuric acid and taking into account only the first dissociation step (the influence of the second step is assumed to be compensated by the values of the activity coefficients), is:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^* (1 - ix_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \quad (10)$$

where $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ is the vapor pressure of pure water at the ambient temperature, i is the van't Hoff's coefficient (as previously mentioned, the value of 2 was assumed for i), and $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ is the mole fraction of sulphuric acid.

APPENDIX 2

The application of a standard mathematical treatment of the possible errors [5], will be demonstrated. One starts with the following equation:

$$F = \frac{ItRT}{2V} \frac{1}{P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh} \quad (11)$$

Taking logarithm on both sides, one obtains:

$$\ln F = \ln I + \ln t + \ln T + \ln(R/2) - \ln V - \ln(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh) \quad (12)$$

(For simplicity, in the last and all of the following equations, the symbols for physical quantities – A are used instead of the symbols for the corresponding numerical values $\{A\}$.)

Диференцирајќи го последниот израз, се добива:

$$d \ln F = d \ln I + d \ln t + d \ln T + d \ln(R/2) - d \ln V - d \ln(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh) \quad (13)$$

што понатаму дава:

$$\frac{dF}{F} = \frac{dI}{I} + \frac{dt}{t} + \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} - \frac{d(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (14)$$

Со оглед на тоа што $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.})$ е пресметан со голема прецизност, во рамките на опишаните апроксимации, конечно се добива:

$$\frac{dF}{F} = \frac{dI}{I} + \frac{dt}{t} + \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} - \frac{dP_{\text{bar}} + g(hd\rho + \rho dh)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (15)$$

За да се искористи последната равенка за проценување на грешката, инфинитезистичките величини се заменуваат со кореспондентните „граници на прецизност“ за секоја од мерените величини, земајќи ги при тоа апсолутните вредности на сите членови, т.е.:

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta P_{\text{bar}} + g(h\Delta\rho + \rho\Delta h)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (16)$$

Границите на прецизност (соодветните вредности на Δ) за мерењата во овој експеримент се дадени во изработениот пример. Со нивна замена, се добива:

$$\Delta F = 1923 \text{ C mol}^{-1}$$

Се разбира дека претходните пресметки можат да се направат со помош на микрометар, за да се избегнат (секогаш) мачните алгебарски манипулации.

Differentiation of this final form:

$$d \ln F = d \ln I + d \ln t + d \ln T + d \ln(R/2) - d \ln V - d \ln(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh) \quad (13)$$

leads to:

$$\frac{dF}{F} = \frac{dI}{I} + \frac{dt}{t} + \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} - \frac{d(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (14)$$

As $P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.})$ is very accurately calculated, within the approximations used, one finally gets:

$$\frac{dF}{F} = \frac{dI}{I} + \frac{dt}{t} + \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} - \frac{dP_{\text{bar}} + g(hd\rho + \rho dh)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (15)$$

To use this equation in the estimation of errors, one usually substitutes the infinitesimals by the corresponding 'limits of precision' for each of the measured quantities, and also takes the absolute values of all terms, *i.e.*

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta P_{\text{bar}} + g(h\Delta\rho + \rho\Delta h)}{(P_{\text{bar}} - P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{corr.}) + \rho gh)} \quad (16)$$

The limits of precision (the corresponding Δ 's) of the measurements in this experiment, were given in the worked example. By substitution, one easily obtains :

$$\Delta F = 1923 \text{ C mol}^{-1}$$

It is self understood that all above calculations should be done using a computer, to get rid of the (always!) tedious algebra manipulations.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- [1] Antropov, L. I., *Theoretical Electrochemistry*; Mir Publishers, Moscow, 1977, pp. 310–312.
- [2] Potter, E. C., *Electrochemistry*, Cleaver-Hume Press Ltd, London, 1961, pp. 11–12.
- [3] Diehl, H., *Anal. Chem.*, **51**, 318A (1979).
- [4] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Freeman, New York, 1990, pp. 217–218.
- [5] Spiridonov, V. P., Lopatkin, A. A., *Matematička obrada fizikalnokemijskih podataka*, Školska knjiga, Zagreb, 1974, pp. 74–78.