



Ćwiczenie nr 35

SIŁA ELEKTROMOTORYCZNA OGNIW GALWANICZNYCH

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- pomiar siły elektromotorycznej ogniw zbudowanych wg podanych schematów i obliczenie wartości standardowych potencjałów półogniw,
- pomiar siły elektromotorycznej ogniw stężeniowych z przenoszeniem i bez przenoszenia.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicje: ogniwa galwanicznego, ogniwa elektrolitycznego, półogniwa, SEM ogniwa, potencjału półogniwa.
2. Typy półogniw galwanicznych: półogniwa odwracalne względem kationu, półogniwa odwracalne względem anionu, półogniwa redoks.
3. Reakcje elektrodowe, schematy ogniw, wyrażenia na potencjał.
4. Ogniwa stężeniowe: klasyfikacja, schematy przykładowych ogniw, równania reakcji elektrodowych, SEM ogniwa; potencjał dyfuzyjny, klucz elektrolityczny.
5. Metody pomiaru siły elektromotorycznej.

Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
4. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
5. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, cz.1*, Wyd. UMCS Lublin, 1991.
6. H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1976.

III. Cześć teoretyczna

III. 1. Siła elektromotoryczna ogniw galwanicznych

Efekt energetyczny reakcji chemicznej może się przejawiać bądź jako ciepło reakcji, praca mechaniczna, bądź w postaci pracy elektrycznej. Podstawą wytwarzania energii elektrycznej w reakcji chemicznej są reakcje redoks związane z przeniesieniem elektronu od cząsteczki jednego związku do cząsteczki drugiego związku. Proces ten nie odbywa się na drodze bezpośredniej wymiany, lecz poprzez przewodnik zamykający obwód między elektrodami ogniwa.

Ogniwo elektrochemiczne składa się z dwu elektrod (przewodniki elektryczności) zanurzonych w elektrolicie (przewodnik elektrolityczny). Elektrolit z zanurzoną w nim elektrodą stanowi **półogniwo**. Półogniwa mogą mieć różny lub wspólny elektrolit. W przypadku wspólnego elektrolitu roztwory obu półogniw mogą stykać się bezpośrednio z utworzeniem ciekłej granicy faz albo za pośrednictwem ośrodka przewodzącego jonowo (klucza elektrolitycznego). W tym przypadku klucz elektrolityczny pozwala na wyeliminowanie (prawie całkowite) efektów związanych z ciekłą granicą faz (efekty te znoszą się wzajemnie na granicach faz: roztwory obu półogniw – klucz). Gdy obie elektrody ogniwa zanurzone są w różnych elektrolitach kontakt elektryczny pomiędzy nimi można uzyskać np. za pomocą klucza elektrolitycznego.

Ogniwo elektrochemiczne, w którym przebiega samorzutna reakcja chemiczna, w wyniku której wytwarzana jest energia elektryczna nazywamy ogniwem galwanicznym. Jeżeli w ogniwie elektrolitycznym wymusza się przebieg niesamorzutnej reakcji chemicznej w wyniku przyłożenia napięcia pomiędzy dwiema elektrodami, wówczas zachodzi elektroliza.

W czasie przepływu prądu w ogniwie galwanicznym na elektrodach zachodzą cząstkowe reakcje utleniania i redukcji. Elektrony uwalniane w reakcji utleniania, przebiegającej na elektrodzie o niższym potencjale:



przeplývają zewnętrznym obwodem do drugiej elektrody o wyższym potencjale wywołując reakcję redukcji:



gdzie n – liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa.

Substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody nadając jej ładunek dodatni, odpowiadający wyższej wartości potencjału. Natomiast na drugiej elektrodzie, w wyniku reakcji utleniania następuje wydzielanie elektronów

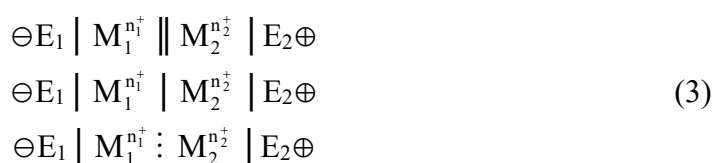


powodujące pojawienie się ładunku ujemnego (odpowiada to niższej wartości potencjału elektrody).

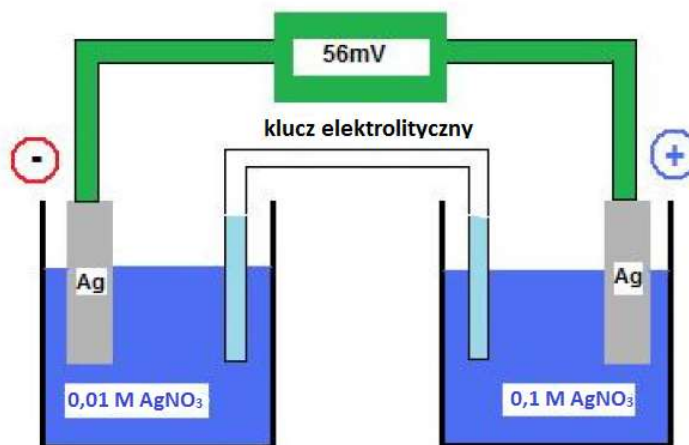
Analizując sumaryczny proces przebiegający w ogniwach możemy wyróżnić dwa ich zasadnicze typy:

- **ogniwa chemiczne** – źródłem energii elektrycznej jest reakcja chemiczna
- **ogniwa stężeniowe** – źródłem energii elektrycznej jest zmiana aktywności elektrolitu (elektrolityczne ogniwo stężeniowe – w obu półogniwach stężenie elektrolitu jest różne; elektrodowe ogniwo stężeniowe – różne stężenia elektrod, np. elektrody gazowe różniące się ciśnieniem gazu, lub elektrody amalgamatowe różniące się stężeniem amalgamatu).

Schematy ogniw galwanicznych przedstawia się w następujący sposób:



gdzie: \ominus , \oplus – ujemna i dodatnia elektroda ogniwa, \mid – granica faz: elektroda (E) – roztwór elektrolitu (M), \parallel – granica faz, na której został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (klucz elektrolityczny), $:$ – ciekła granica faz (potencjał dyfuzyjny).



Rys. 1. Przykład ogniwa stężeniowego.

Schematy ogniw galwanicznych zapisujemy w taki sposób, aby reakcja redukcji zachodziła w prawym półogniwie.

Jeżeli na granicy faz zachodzą procesy odwracalne to ogniwo takie nazywamy odwracalnym.

Reakcje przebiegające w ogniwie z przepływem elektronów są źródłem pracy, która zależy od różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa. Pracę elektryczną może wykonywać ogniwo, w którym sumaryczna reakcja nie osiągnęła stanu równowagi (reakcja ta powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym obwodzie). Jeżeli różnica potencjałów między elektrodami ogniwa jest duża to duża jest też praca elektryczna uzyskana z przepływu określonej liczby elektronów w ogniwie. Jeżeli



różnica ta jest mała to przepływ tej samej liczby elektronów dostarczy małej ilości pracy elektrycznej. Po osiągnięciu stanu równowagi reakcji w ogniwie różnica potencjałów jego półogniw jest równa zero i ogniwo takie nie może wykonać pracy (np. „wyładowany” akumulator samochodowy). Maksymalną pracę można uzyskać tylko w ogniwie odwracalnym. Dla dokonania pomiarów termodynamicznych przez pomiar pracy wykonywanej przez ogniwo musimy zapewnić, aby pracowało ono odwracalnie. Gdy różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zrównoważymy przeciwnym napięciem zewnętrznym zatrzymamy przebieg samorzutnej reakcji w ogniwie i układ jako całość znajdzie się w stanie równowagi (reakcja w ogniwie nie jest w stanie równowagi, ale mierzona jest w stanie równowagi), a zachodzące w nim procesy cząstkowe będą odwracalne. Różnica potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zmierzona w takich warunkach nosi nazwę siły elektromotorycznej ogniwa (SEM), E , lub napięcia ogniwa w warunkach bezprądowych. Jeżeli oba półogniwa są w warunkach standardowych (aktywności lub lotności reagentów reakcji redoks są równe jedności) to SEM takiego ogniwa określamy jako standardową siłę elektromotoryczną, E^0 . Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy przedstawić za pomocą równania Nernsta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (4)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura w kelwinach [K], F – stała Faradaya, Q – iloraz reakcji, iloraz aktywności (stężeń) jonów biorących udział w reakcji zachodzącej w ogniwie.

Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy wyrazić poprzez różnicę potencjałów tworzących go półogniw:

$$E = \Pi_p - \Pi_L \quad (5)$$

gdzie: Π_p , Π_L – potencjały półogniwa prawego i lewego.

Podobną zależność możemy zapisać dla standardowej siły elektromotorycznej ogniwa wyrażając ją poprzez różnicę potencjałów standardowych dwu półogniw:

$$E^0 = \Pi_p^0 - \Pi_L^0 \quad (6)$$

gdzie: Π_p^0 , Π_L^0 – standardowe potencjały półogniwa prawego i lewego.

Potencjał półogniwa jest mierzalną wielkością charakteryzującą dane półogniwo. Można go zdefiniować jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z badanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego.



III. 2. Typy półogniw galwanicznych

Możemy wyróżnić kilka głównych typów półogniw galwanicznych:

III.2.1. Półogniwa odwracalne względem kationu

- *Półogniwa z aktywną elektrodą metalową*

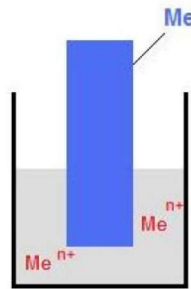
Półogniwo tego typu tworzy metal zanurzony w roztworze swoich jonów $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$. Zachodzi w nim reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \Pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (8)$$

gdzie a_{Me} , $a_{\text{Me}^{n+}}$ – aktywności metalu i jego jonów, $a_{\text{Me}} = 1$.



Rys. 2. Schemat półogniwa z aktywną elektrodą metalową.

- *Półogniwa gazowe*

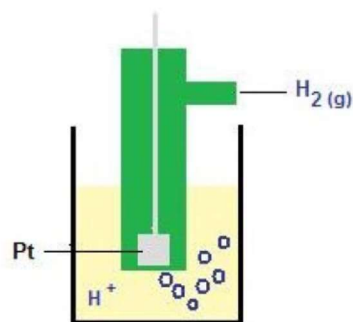
Półogniwo gazowe tworzy metal (najczęściej szlachetny) zanurzony w roztworze nasycanym odpowiednim gazem i zawierającym jony potencjałotwórcze. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo wodorowe $\text{Me} | \text{H}_2 | \text{H}^+$, w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (10)$$





Rys. 3. Schemat półogniwa wodorowego.

III.2.2. Półogniwa odwracalne względem anionu

– Półogniwa gazowe

Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorowe $\text{Me} \mid \text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$ (elektroda platynowa omywana strumieniem gazowego chloru i zanurzona w roztworze chlorków), w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}} = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{(a_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad (12)$$

– Półogniwa drugiego rodzaju

Półogniwo drugiego rodzaju tworzy metalowa elektroda pokryta szczelną warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze zawierającym aniony tej soli. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorosrebrowe $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$, w którym zachodzi reakcja:

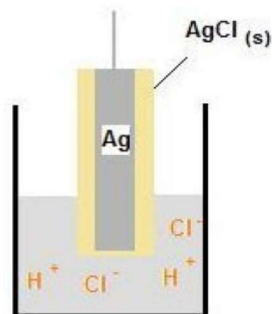


a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (14)$$

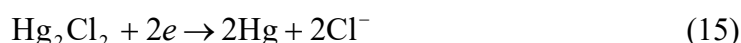
gdzie z definicji aktywność ciała stałego $a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$.





Rys. 4. Schemat półogniwa chlorosrebrowego.

Innym półogniwem drugiego rodzaju o szerokim zastosowaniu jest półogniwo kalomelowe $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem analogicznym do równania (14).

III.2.3. Półogniwa redox

Półogniwa redoks są zbudowane z elektrody chemicznie obojętnej zanurzonej w roztworze zawierającym oba składniki pary redoks (formę utlenioną i zredukowaną jonu) $\text{Me} | \text{Me}^{n_1+}, \text{Me}^{n_2+}$. Elektrochemiczna reakcja utleniania-redukcji zachodząca w półogniwie tego rodzaju przebiega z udziałem elektronów dostarczanych przez elektrodę metaliczną nie biorącą bezpośredniego udziału w reakcji. Elektroda pełni tu rolę przenośnika ładunku elektrycznego. Potencjał takiego półogniwa możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{utl}}} \quad (16)$$

gdzie: a_{red} , a_{utl} – aktywności formy zredukowanej i utlenionej.

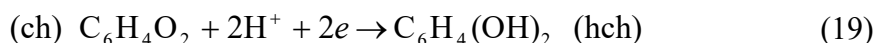
Przykładem tego typu półogniw jest półogniwo $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, w którym przebiega reakcja:



a jego potencjał wynosi:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (18)$$

lub półogniwo chinhydronowe, które tworzy niereaktywny metal zanurzony w roztworze nasyconym chinhydronem. W roztworze wodnym cząsteczki tego związku tworzą równocząsteczkową mieszaninę chinonu (ch) i hydrochinonu (hch). Reakcję przebiegającą w półogniwie można wyrazić równaniem:



a potencjał wynosi:

$$\Pi = \Pi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{2F} \frac{a_{\text{ch}}}{a_{\text{hch}}} \quad (20)$$

Osobną grupę ogniw stanowią **ogniwa stężeniowe**. Źródłem siły elektromotorycznej jest w nich praca przeniesienia elektrolitu z roztworu o wyższym stężeniu do roztworu o mniejszym stężeniu. Rozważmy dwa typy ogniw stężeniowych. W **ogniwie z przenoszeniem** występuje bezpośredni kontakt pomiędzy roztworami elektrolitu. Przykładem może być ogniwo zbudowane z dwu jednakowych półogniw zawierających elektrolit o różnej aktywności:



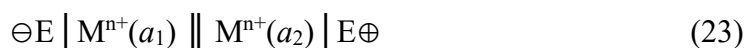
W przypadku tego ogniwa możliwa jest bezpośrednia wędrówka jonów z roztworu o większym stężeniu do roztworu o mniejszym stężeniu, np. poprzez przegrodę porowatą. Ze względu na różnice we współczynnikach dyfuzji różnych jonów na granicy dwu roztworów gromadzi się nieskompensowany ładunek. Powstały gradient pola elektrycznego powoduje teraz wzrost (dla wolniej poruszającego się jonu) lub obniżenie (dla szybciej poruszającego się jonu) szybkości dyfuzji. W efekcie w układzie zostaje osiągnięty stan stacjonarny, w którym wszystkie jony poruszają się z jednakową prędkością i różnica potencjałów na granicy dwu faz nie ulega zmianie. Tą różnicę potencjałów określa się jako **potencjał dyfuzyjny**. Potencjał dyfuzyjny jest tym większy im większa jest różnica stężeń między obu roztworami i im bardziej różnią się ruchliwości jonów.

Siłę elektromotoryczną takiego ogniwa możemy wyrazić zależnością:

$$\text{SEM} = E = t \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (22)$$

gdzie t – liczba przenoszenia kationu lub anionu.

W przypadku **ogniwa bez przenoszenia** roztwory obu półogniw oddzielone są od siebie (kontakt zapewnia np. klucz elektrolityczny), co uniemożliwia bezpośrednią wędrówkę jonów pomiędzy półogniwami:



Ponieważ roztwory nie stykają się nie powstaje potencjał dyfuzyjny. Siła elektromotoryczna takiego ogniwa wyraża się zależnością:

$$\text{SEM} = E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (24)$$



Stosunek sił elektromotorycznych ogniwa z przenoszeniem (SEM_{przen}) i ogniwa bez przenoszenia (SEM) o elektrodach odwracalnych względem tego samego jonu wyznacza **liczbę przenoszenia** danego jonu:

$$t = \frac{SEM_{przen}}{SEM} \quad (25)$$

Pomiar siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw umożliwia wyznaczenie szeregu wielkości fizykochemicznych.

III. 3. Wyznaczanie potencjału standardowego półogniwa i standardowej siły elektromotorycznej ogniwa

Określenie wartości standardowego potencjału półogniwa opiera się na dokładnych pomiarach SEM odpowiedniego ogniwa przy różnych stężeniach roztworu elektrolitu. Rozważmy ogniwo złożone z półogniwa z aktywną elektrodą metalową $Me | Me^{n+}$ i półogniwa odniesienia o stałym potencjale, np. kalomelowego. SEM tak utworzonego ogniwa równa jest różnicy potencjałów obu półogniw:

$$\begin{aligned} E &= \Pi - \Pi_{odn} = (\Pi^0 - \Pi_{odn}) + \frac{RT}{nF} \ln c \cdot f = \\ &= (\Pi^0 - \Pi_{odn}) + \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln f \end{aligned} \quad (26)$$

gdzie: c – stężenie jonów potencjałotwórczych, f – współczynnik aktywności jonów potencjałotwórczych.

Wyrażając współczynnik aktywności za pomocą odpowiedniej funkcji stężenia, zależnie od zakresu stężeń objętych pomiarami:

$$\log f = -A\sqrt{c} \quad (27)$$

$$\log f = -\frac{A\sqrt{c}}{a + B\sqrt{c}} \quad (28)$$

$$\log f = -A\sqrt{c} + C \cdot c \quad (29)$$

gdzie: A, B, C, a – stałe.

i podstawiając te funkcje do równania (26) otrzymamy zależności, które pozwalają na wyznaczenie wartości standardowego potencjału półogniwa. W przypadku zastosowania najprostszej zależności funkcyjnej (27) otrzymamy następujące wyrażenie:

$$E - \frac{RT}{nF} \ln c = (\Pi^0 - \Pi_{odn}) - \frac{RT}{nF} \cdot 2.303 \cdot A\sqrt{c} \quad (30)$$

Oznaczając następnie:



$$E - \frac{RT}{nF} \ln c = E' \quad (31)$$

otrzymamy:

$$E' = (\Pi^0 - \Pi_{\text{odn}}) - 2.303 \frac{RT}{nF} A \sqrt{c} \quad (32)$$

Zależność (32) jest równaniem linii prostej $E' = f(\sqrt{c})$:

$$E' = b + a \sqrt{c_{\text{AgNO}_3}} \quad (33)$$

z której przez ekstrapolację do $c = 0$ i uwzględnieniu potencjału półogniwa kalomelowego można otrzymać potencjał standardowy badanego półogniwa.

Podobnie można wyznaczyć standardową siłę elektromotoryczną ogniwa przeprowadzając pomiary dla odpowiednio dobranego układu półogniw.

III. 4. Wyznaczanie współczynnika aktywności jonów elektrolitu

Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego bez przenoszenia o danym stężeniu elektrolitu pozwala na określenie wielkości współczynnika aktywności elektrolitu z zależności:

$$\log f = \frac{F}{2,303RT} (E - E^0) - \log c \quad (34)$$



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- woltomierz cyfrowy,
- elektrody srebrowe – 2 szt.,
- elektroda cynkowa – 1 szt.,
- elektroda kadmowa – 1 szt.,
- elektroda miedziowa – 1 szt.,
- elektroda ołowiowa – 1 szt.,
- elektroda platynowa – 1 szt.,
- nasycona elektroda kalomelowa,
- naczynka pomiarowe,
- kolba miarowa o poj. 25 cm³ – 1 szt.,
- pipeta miarowa 2 cm³,
- zlewka o poj. 100 cm³,
- erlenmajerka o poj. 100 cm³,
- lejki – 7 szt.,
- tryskawka.

2. Odczynniki:

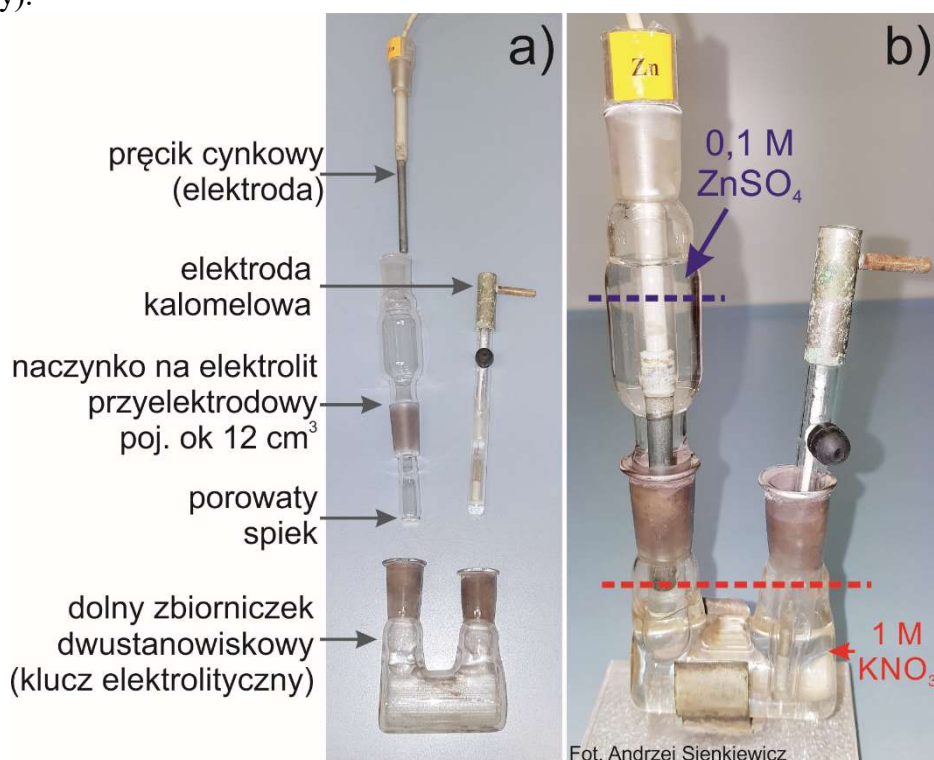
- roztwór ZnSO₄ o stężeniu 0,1 mol/ dm³ (0,1 M ZnSO₄),
- roztwór CdSO₄ o stężeniu 0,1 mol/ dm³ (0,1 M CdSO₄),
- roztwór CuSO₄ o stężeniu 0,1 mol/ dm³ (0,1 M CuSO₄),
- roztwór Pb(NO₃)₂ o stężeniu 0,1 mol/ dm³ (0,1 M Pb(NO₃)₂),
- roztwór KNO₃ o stężeniu 1 mol/ dm³ (1 M KNO₃),
- roztwór FeCl₃ o stężeniu 0,1 mol/ dm³ (0,1 M FeCl₃),
- roztwór AgNO₃ o stężeniu 0,1 mol/dm³ (0,1 M AgNO₃),
- roztwór AgNO₃ o stężeniu 0,01 mol/dm³ (0,01 M AgNO₃),
- nasycony roztwór wodny KCl (KCl_{nas}),
- sproszkowane żelazo lub opilki żelaza.

Uwaga! Żeby uprościć zapis ogniów elektrochemicznych w dalszej części niniejszego opracowania zamiast „mol/dm³” jest stosowany symbol „M”. Należy przy tym pamiętać, że stosowanie go jest niezgodne z układem SI (znormalizowany układ jednostek miar) i zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), stąd w opracowaniach i publikacjach naukowych nie należy go stosować zamiennie z prawidłową jednostką stężenia molowego.



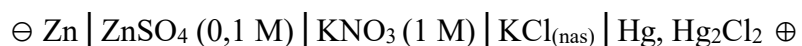
B. Pomiar siły elektromotorycznej ogniw zbudowanych z półogniw zawierających aktywną elektrodę metaliczną i półogniwa typu redoks oraz półogniwa kalomelowego

Sposób zapisu ogniwa jest rezultatem międzynarodowego porozumienia zwanego konwencją sztokholmską. Zgodnie z nią, budowę ogniwa elektrochemicznego przedstawia się za pomocą schematu, który przewiduje umieszczenie elektrody o niższej wartości potencjału (anody) z lewej strony zapisu schematu ogniwa, zaś po prawej stronie elektrody o wyższej wartości potencjału (katody).



Rys. 5. Obraz przedstawiający poszczególne elementy ogniwa (a). Zdjęcie zestawionego ogniwa (b). Czerwoną przerywaną linią zaznaczono preferowany poziom 1 M roztworu azotanu(V) potasu, zaś niebieską przerywaną linią zaznaczono preferowany poziom elektrolitu przyelektrodowego.

Ogniwo przedstawione na rys. 5 można zapisać według poniższego schematu:



Analiza tego schematu prowadzi do wniosku, że anoda zbudowana jest z pręcika (lub blaszki) wykonanego z cynku i zanurzonego w wodnym roztworze siarczanu(VI) cynku(II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ (elektrolit przyelektrodowy). Katodę stanowi zaś nasycona elektroda kalomelowa (Hg, Hg₂Cl₂ | KCl_(nas)). Pomiędzy katodą i anodą umieszczono przegrodę (klucz elektrolityczny), wypełnioną wodnym roztworem KNO₃ o stężeniu 1 mol/dm³. Odpowiednia budowa elektrod m.in. poprzez obecność



porowatych spieków uniemożliwia swobodne mieszanie się roztworu przyelektrodowego z roztworem w kluczu.

W zapisie ogniwa pojedynczą pionową kreską zaznacza się obecność granicy sąsiadujących ze sobą faz, zaś reagenty będące w tej samej fazie są oddzielone od siebie przecinkiem. Zapis znaku minus i plus (na początku i na końcu schematu ogniwa) jest opcjonalny.

B.1. Sporządzenie ogniw

Przygotować układy o następujących schematach:

1. $\ominus \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (0,1 \text{ M}) \mid \text{KNO}_3 (1 \text{ M}) \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \oplus$
2. $\ominus \text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 (0,1 \text{ M}) \mid \text{KNO}_3 (1 \text{ M}) \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \oplus$
3. $\ominus \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{KNO}_3 (1 \text{ M}) \mid \text{CuSO}_4 (0,1\text{M}) \mid \text{Cu} \oplus$
4. $\ominus \text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ M}) \mid \text{KNO}_3 (1\text{M}) \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \oplus$
5. $\ominus \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{KNO}_3 (1 \text{ M}) \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt} \oplus$

W tym celu należy wykonać następujące czynności:

- 1.) Elektrody metaliczne (Zn, Cd, Cu, Pb), **za wyjątkiem elektrody platynowej**, przed użyciem przetrzeć papierem ściernym lub szorstką częścią zmywaka celem usunięcia warstewek tlenków, a następnie opłukać wodą destylowaną i osuszyć ręcznikiem papierowym.
- 2.) Do „dolnego zbiorniczka wielo- lub dwustanowiskowego” naczynia pomiarowego pełniącego rolę klucza elektrolitycznego wlać 1 M roztwór KNO_3 (rys. 5b).
- 3.) Osadzić pojemnik na elektrolit przyelektrodowy w jednym ze szlifów dolnego naczynka i napełnić określonym rodzajem elektrolitu (w zależności od budowanego ogniwa będą to kolejne roztwory: ZnSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 i FeCl_3).

Uwaga 1! Roztwór dla półogniwa Fe^{2+} , Fe^{3+} sporządzić przez zmieszanie w równych ilościach 0,1 M roztworów FeCl_2 i FeCl_3 . Roztwór FeCl_2 można otrzymać przez zredukowanie jonów Fe^{3+} w roztworze FeCl_3 opiłkami żelaza. W tym celu należy do kolby stożkowej odmierzyć około 20 ml 0,1 M roztworu FeCl_3 dodać łyżeczkę opiłków żelaza i wytrząsać przez ok. 30 min. Po tym czasie, nadmiar metalicznego żelaza odsączyć lub zdekantować. Do utworzenia roztworu FeCl_2 i FeCl_3 należy wykorzystać tylko klarowny roztwór po redukcji jonów żelaza.

Uwaga 2! Podczas odmierzania kolejnych roztworów należy korzystać z lejka, pipety lub zlewki. Niedopuszczalne jest nalewanie roztworów prosto z butelki. Wykonując czynności opisane w pkt. 2.) i 3.) należy dochować wszelkiej staranności, żeby nie rozlewać roztworów soli metali ciężkich po stole laboratoryjnym!



- 4.) Osadzić elektrodę wykonaną z metalu (Zn, Cd, Cu, Pb lub Pt) w odpowiednim naczynku na elektrolit przyelektrodowy.
- 5.) Elektrodę kalomelową wyjąć z pojemnika opłukać wodą destylowaną z tryskawki, osuszyć ręcznikiem papierowym i umieścić w „dolnym” szklanym zbiorniczku (wg. schematu na rys. 5b).
- 6.) Za pomocą dostępnych na pracowni przewodów połączyć elektrody ogniwa z gniazdami wejściowymi woltomierza cyfrowego i włączyć zasilanie miernika (żółty przycisk na przednim panelu - rys. 6).
- 7) Zmierzyć SEM dla wszystkich sporządzonych ogniw.

Uwaga 3! Wartość SEM prawidłowo zmontowanego ogniwa nr 1 powinna wynosić $(-1,0 \pm 0,2)$ V.



Fot. Andrzej Sienkiewicz

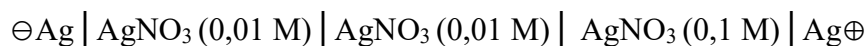
Rys. 6. Zdjęcie przedstawiające ogniwo nr 3 podłączone do woltomierza cyfrowego.

Po wykonaniu pomiaru dla każdego ogniwa roztwór przyelektrodowy wylać do pojemnika na zlewki, zaś naczynka szklane i elektrody przepłukać wodą destylowaną.

C. Pomiar siły elektromotorycznej ogniw stężeniowych z przenoszeniem i bez przenoszenia

Kolejno sporządzić ogniwa:

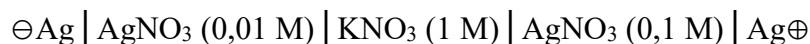
- ogniwo z przenoszeniem



dolny zbiornik naczynia dwustanowiskowego wypełnić roztworem AgNO_3 o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, natomiast dwa naczynka na elektrolit przyelektrodowy napełnić roztworami AgNO_3 o stężeniach $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $0,1 \text{ mol/dm}^3$ oraz umieścić w nich elektrody srebrne,



- ogniwo bez przenoszenia



dolny zbiornik naczynia dwustanowiskowego wypełnić 1 M roztworem KNO_3 , natomiast dwa naczynka na elektrolit przyelektrodowy napełnić roztworami AgNO_3 o stężeniach 0,01 i 0,1 mol/dm³ oraz umieścić w nich elektrody srebrne.

Połączyć elektrody ogniwa z gniazdami wejściowymi woltomierza cyfrowego i włączyć zasilanie miernika. Zmierzyć SEM dla wszystkich sporządzonych ogniw. Po wykonaniu każdego pomiaru elektrody i naczynko opłukać wodą destylowaną.

Po zakończonych pomiarach naczynka szklane ze spiekami umieścić w zlewce z wodą.

D. Opracowanie wyników

D.1. Wyznaczenie potencjału standardowego mierzonych półogniw

SEM badanych ogniw można wyrazić jako różnicę potencjałów półogniwa metalicznego I rodzaju i półogniwa kalomelowego:

$$\begin{aligned} \text{SEM} = E &= \Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} - \Pi_{\text{NEK}} = \Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Me}^{n+}}) - \Pi_{\text{NEK}} = \\ &= \left(\Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln(c_{\text{Me}^{n+}} f_{\text{Me}^{n+}}) = \\ &= \left(\Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln(c_{\text{Me}^{n+}}) + \frac{RT}{nF} \ln(f_{\text{Me}^{n+}}) \end{aligned} \quad (35)$$

gdzie: $\Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ – potencjał półogniwa $\text{M} \mid \text{M}^{n+}$, $\Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ – standardowy potencjał półogniwa $\text{M} \mid \text{M}^{n+}$, Π_{NEK} – potencjał nasyconego półogniwa kalomelowego, $a_{\text{Me}^{n+}}$ – aktywność jonów metalu, $c_{\text{Me}^{n+}}$ – stężenie jonów metalu, $f_{\text{Me}^{n+}}$ – współczynnik aktywności jonów metalu.

Stąd:

$$\Pi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 = \text{SEM} - \frac{RT}{nF} \ln(c_{\text{Me}^{n+}}) - \frac{RT}{nF} \ln(f_{\text{Me}^{n+}}) + \Pi_{\text{NEK}} \quad (36)$$

W badanych roztworach współczynniki aktywności można z pewnym błędem obliczyć z równania:

$$\log f_j = \frac{-0,5091 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (37)$$

gdzie: I – siła jonowa roztworu, $I = \frac{1}{2} \sum c_j z_j^2$, z_+ , z_- – ładunki elektryczne jonów.



Wiedząc, że potencjał nasyconego półogniwa kalomelowego (NEK) względem standardowego półogniwa wodorowego wynosi:

$$\Pi_{\text{NEK}} [\text{V}] = 0,2415 - 0,00076(T - 298) \quad (38)$$

gdzie T – temperatura w [K],

należy wyznaczyć standardowy potencjał dla badanych półogniw $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$ z zależności (37) i (38) i porównać otrzymane wielkości z wartościami tablicowymi.

D.2. Siła elektromotoryczna ogniw stężeniowych

Siła elektromotoryczna badanego ogniwa stężeniowego bez przenoszenia określona jest zależnością:

$$\text{SEM} = E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^+} \text{ (w roztworze } 0,1 \text{ mol/dm}^3\text{)}}{a_{\text{Ag}^+} \text{ (w roztworze } 0,01 \text{ mol/dm}^3\text{)}} \right) \quad (39)$$

Obliczyć teoretyczną wielkość siły elektromotorycznej dla tego ogniwa przyjmując następujące wartości współczynników aktywności jonów srebrowych: $f_{\text{Ag}^+} = 0,734$ (roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$) i $0,897$ (roztwór $0,01 \text{ mol/dm}^3$).

$$\text{SEM} = E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^+} \text{ (w roztworze } 0,1 \text{ mol/dm}^3\text{)}}{a_{\text{Ag}^+} \text{ (w roztworze } 0,01 \text{ mol/dm}^3\text{)}} \right) \quad (40)$$

Obliczyć teoretyczną wielkość siły elektromotorycznej dla tego ogniwa przyjmując następujące podane wyżej wartości współczynników aktywności jonów srebrowych oraz wartość $0,5335$ dla liczby przenoszenia jonów azotanowych (zakładamy jej niezależność od stężenia).

Obliczyć wartość liczby przenoszenia ze zmierzonych doświadczalnie wartości SEM ogniw z przenoszeniem i bez przenoszenia (równania 25) i porównać ją z wartością teoretyczną.

