### OGNIWA CHEMICZNE

# **Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest zmierzenie siły elektromotorycznej (SEM) ogniw Daniella o różnych stężeniach roztworów oraz wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności trudnorozpuszczalnej soli srebra (np. AgCl, AgI, AgSCN) na podstawie pomiarów SEM ogniwa miedziowo-srebrowego podczas miareczkowania roztworu AgNO3 roztworem odpowiedniej soli (np. KCl, KI, KSCN).

## Wprowadzenie

Metal M zanurzony do roztworu swoich jonów Mn+ tworzy układ zwany **półogniwem** lub elektrodą Mn+/M. Na powierzchni metalu zachodzą równocześnie dwa procesy: proces przechodzenia atomów (w postaci jonów) z metalu do roztworu oraz proces przeciwny, wydzielanie jonów z roztworu na powierzchni metalu (w postaci atomów). W procesach tych biorą udział elektrony metalu, które są przenoszone pomiędzy fazą metaliczną a jonami w roztworze. Jeżeli reakcja elektrodowa przebiega według równania:

Mn+  + ne- = M (1)

to elektroda metaliczna ładuje się do pewnego potencjału. Elektroda, na której powierzchni przebiega proces przedstawiany reakcją (1), stanowi przykład elektrody reagującej chemicznie z roztworem. Istnieją jednakże elektrody, w których metal (zwykle obojętny chemicznie, np. platyna) stanowi jedynie źródło elektronów dla procesu elektrodowego biegnącego z udziałem substancji rozpuszczonych w roztworze. Jeżeli postać utlenioną substancji oznaczymy skrótowo przez *Ox,* zaś postać zredukowaną przez *Red*, to reakcję elektrodową zachodzącą na powierzchni obojętnego metalu można przedstawić w postaci:

Ox + ne- = Red (2)

Podobnie jak potencjału wewnętrznego fazy, tak i potencjału pojedynczego półogniwa (elektrody) nie można zmierzyć. Zmierzyć można jedynie różnicę potencjałów między dwiema elektrodami. Układ złożony z dwóch elektrod nazywamy **ogniwem galwanicznym** lub krótko ogniwem. W elektrochemii budowę ogniwa przedstawia się za pomocą schematu, który dla ogniwa Daniella jest następujący:

(–) Zn | Zn SO 4 || CuSO4 | Cu (+)

Znaki (–) i ( + ) oznaczają odpowiednio elektrodę ujemną i dodatnią ogniwa. Kreska pionowa | oznacza granicę faz, zaś znak || oznacza obecność tzw. klucza elektrolitycznego, wstawianego do ogniwa celem eliminacji potencjału dyfuzyjnego, występującego na granicy dwóch roztworów. Według **konwencji sztokholmskiej** siła elektromotoryczna ogniwa jest równa, co do wielkości i co do znaku, potencjałowi elektrycznemu prawego przewodnika metalicznego, gdy - przy otwartym ogniwie - potencjał elektryczny takiego samego przewodnika po stronie lewej wynosi umowne zero.

Źródłem SEM ogniwa jest reakcja elektrochemiczna będąca sumą reakcji zachodzących na poszczególnych elektrodach. W ogniwie Daniella reakcje elektrodowe są następujące:

(+) : Cu 2+ + 2e- = Cu

 (–): Zn = Zn 2+ + 2e-

Ich suma daje reakcję elektrochemiczną ogniwa:

Cu 2+ + Zn = Zn 2+ + Cu (3)

SEM ogniwa zależy od stężeń reagentów oraz parametrów zewnętrznych (ciśnienia i temperatury). Zależność SEM od stężeń (ściślej od aktywności) reagentów przedstawia równanie Nernsta. Rozważmy ogniwo, w którym przebiega reakcja:

aA + bB + ... = lL + mM + ....

Zmiana entalpii swobodnej reakcji wynosi:

 (4)

gdzie np. *μL* oznacza potencjał chemiczny składnika *L*:

 (5)

zaś *μLo* , *aL*  oznaczają odpowiednio **standardowy potencjał chemiczny** składnika *L* i jego aktywność. Korzystając z wyrażenia (5) można równanie (4) przedstawić w postaci:

 (6)

Ponieważ **praca maksymalna ogniwa *ΔG*** i praca elektryczna ogniwa są równoważne:

 (7)

gdzie *n*- liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa,

 *F*- stała Faradaya,

 *E* – SEM

z równań (6) i (7) otrzymujemy **równanie Nernsta**:

 (8)

W równaniu Nernsta *E0* oznacza tzw. standardową SEM ogniwa równą:

 (9)

zaś symbole *ai* oznaczają aktywności reagentów. Zastosowanie równania Nernsta do ogniwa Daniella, w którym przebiega reakcja (3), prowadzi do następującej zależności SEM tego ogniwa od aktywności jonów Cu2+ i Zn2+

 (10)

gdyż aktywności czystych metali Zn i Cu są równe jedności.

Zależność SEM od aktywności jonów wykorzystuje się do pomiarów aktywności (stężenia) jonów, wyznaczania współczynników aktywności, miareczkowania potencjometrycznego i wyznaczania iloczynu rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych. W ogniwie miedziowo-srebrowym:

(–) Cu | CuSO4 | NH4 NO3 | AgNO3 | Ag (+)

 (11)

Stopniowe dodawanie jonów Cl− do AgNO3 będzie powodowało zmianę SEM wynikającą ze spadku aktywności jonów Ag+ w wyniku wytrącania osadu AgCl. W okolicy punktu równoważnikowego zaznaczy się silna zmiana mierzonej wartości SEM. Z wartości SEM w punkcie równoważnikowym można łatwo obliczyć stężenie (aktywność) jonów Ag+ pochodzących z rozpuszczania się AgCl, a tym samym iloczyn rozpuszczalności tej soli. Dalsze dodawania jonów Cl− będzie powodowało obniżenie aktywności jonów Ag+ zgodnie z zależnością

**

i doprowadzi do zmiany znaku SEM ogniwa.

## Przyrządy i odczynniki

półogniwo cynkowe, półogniwo miedziowe, półogniwo srebrowe, klucze elektrolityczne, woltomierz cyfrowy, komplet przewodów, szkło laboratoryjne, roztwory 0.1M, 0.5M, 1M ZnSO4 i CuSO4, klucz elektrolityczny - roztwór nasycony KCl, 0.01M AgNO3, klucz elektrolityczny NH4NO3

## Wykonanie ćwiczenia

1. Ogniwo Daniella napełnia się kolejno następującymi roztworami:

0.1M ZnSO4, 0.1M CuSO4, klucz elektrolityczny KCl

0.5M ZnSO4, 0.5M CuSO4, klucz elektrolityczny KCl

1M ZnSO4, 1M CuSO4, klucz elektrolityczny KCl

Po zanurzeniu w naczyńkach elektrodowych odpowiednich elektrod zmierzyć woltomierzem cyfrowym o wysokim oporze wewnętrznym SEM kolejno otrzymanych ogniw Daniella. Każdy pomiar powtórzyć pięciokrotnie i otrzymaną średnią wpisać do Tabeli 1.

1. Zestawić ogniwo miedziowo-srebrowe w następujący sposób.

Jedno naczyńko napełnić 1M CuSO4 do połowy, do drugiego zaś odmierzyć 50ml 0,01M AgNO3. Kontakt między roztworami zapewnić za pomocą klucza elektrolitycznego NH4NO3. Po zanurzeniu w naczyńkach elektrodowych odpowiednich elektrod zmierzyć SEM badanego ogniwa woltomierzem cyfrowym o wysokiej oporności wewnętrznej. Pomiar powtórzyć pięciokrotnie i otrzymaną średnią wartość wpisać do Tabeli 2.

Uwaga! Woltomierz należy tak podłączyć, aby znak mierzonej SEM był dodatni.

Postępując w identyczny sposób zmierzyć SEM badanego ogniwa w trakcie miareczkowania roztworu AgNO3 (w półogniwie srebrowym) roztworem KCl. Miareczkowanie prowadzić zgodnie z Tabelą 2.

**Uwaga! W trakcie pomiarów obserwować i notować znak mierzonej SEM. Przed każdym pomiarem odczekać około 2 min.**

## Opracowanie wyników

1. Korzystając z danych zawartych w Tabelach 3 i 4 obliczyć wartości teoretyczne SEM ogniwa Daniella według wzoru (10).

Otrzymane wartości umieścić w Tabeli 1. Porównać otrzymane wartości SEM ogniw z wartościami teoretycznymi. Podać przyczyny rozbieżności i oszacować rząd wielkości potencjałów dyfuzyjnych dla każdego przypadku.

2. Korzystając z wzoru (11) oraz danych zawartych w Tabelach 3 i 4 obliczyć siłę elektromotoryczną SEM ogniwa miedziowo-srebrowego (pamiętając , że *a=f⋅c*). Obliczoną wartość SEM porównać z wartością otrzymaną doświadczalnie. W przypadku rozbieżności podać ewentualne przyczyny.

3. Obliczyć aktywność jonów Ag+ , przy której SEM badanego ogniwa przyjmuje wartość zero. Sporządzić wykres (1) zależności E = f(VKCl) oraz wykres (2) ΔE/ΔVKCl = f (VKCl) , gdzie VKCl - ilość ml dodawanego roztworu KCl (w przeliczeniu na roztwór 0,1M). Obliczyć wartość VKCl w punkcie równoważnikowym (maximum funkcji na wykresie (2)), a następnie w oparciu o tę wartość wyznaczyć wielkość SEM ogniwa w punkcie równoważnikowym (z wykresu (1)). Znając wartość SEM badanego ogniwa w punkcie równoważnikowym wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności AgCl .

**Uwaga! We wszystkich obliczeniach przyjąć T = 298K.**

## Zagadnienia do opracowania

1. Ogniwa galwaniczne, rodzaje elektrod .
2. Siła elektromotoryczna, równanie Nernsta.
3. Potencjały normalne, szereg napięciowy metali.
4. Ogniwa stężeniowe.
5. Elektrolity mocne, aktywność, iloczyn rozpuszczalności.
6. Wyznaczanie danych termodynamicznych z pomiaru SEM ogniw.

## Literatura

# 1. Pigoń K.,Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN 1980.

# 2. Bursa S., *Chemia fizyczna*, PWN 1976.

3. L.Sobczyk, A.Kisza *Chemia fizyczna dla przyrodników* PWN 1981

# **Tabela 1**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Stężenia roztworów [M] | Rodzaj ogniwa | E teor[V] | Edośw[V] |
| 0,1 | Zn/ZnSO4 /KCl/CuSO4 /Cu |  |  |
| 0,5 | „ |  |  |
| 1,0 | „ |  |  |

Tabela 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Stężenie KCl | Objętość KCl [ml] | E [V] | ΔE/ΔVKCl |
| 0,1 | 0,0 |  |  |
| 0,1 | .... |  |  |
| 0,1 | .... |  |  |
| 0,1 | .... |  |  |
| 0,1 | .... |  |  |
| 0,1 | 50,0 |  |  |
| 1,0 | 10,0 |  |  |

Tabela 3 Współczynniki aktywności jonów w wodnych roztworach elektrolitów

w tem­peraturze 298K

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Stężenie [M] | CuSO4 | ZnSO4 | AgNO3 |
| 0,0001 |  |  | 0,99 |
| 0,001 |  |  | 0,97 |
| 0,005 |  |  | 0,93 |
| 0,01 |  |  | 0,901 |
| 0,1 | 0,210 | 0,206 | 0,731 |
| 0,5 | 0,104 | 0,102 | 0,534 |
| 1,0 | 0,0630 | 0,0620 | 0,428 |

Tabela 4 Standardowe potencjały redox w temperaturze 298K

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Elektroda | Reakcja elektrodowa | Eo [V] |
| cynk | Zn2+ + 2e- = Zn0 | -0,7611 |
| miedż | Cu2+ + 2e- = Cu0 | +0,339 |
| srebro | Ag+  + e- = Ag0  | +0,799 |


##### **Rys.1.** Układ półogniw oraz klucza elektrolitycznego do pomiaru SEM ogniwa Daniella (1 - pręt Zn, 2 – pręt Cu, 3 – klucz elektrolityczny).

**WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI Z POMIARÓW SEM**

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie średnich współczynników aktywności jonów w wodnych roztworach kwasu solnego na podstawie pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod odwracalnych względem jonów badanego elektrolitu.

### Wprowadzenie

Właściwości termodynamiczne substancji rozpuszczonych w roztworze opisują **cząstkowe molowe funkcje termodynamiczne**. Do badania procesów równowagowych stosuje się najczęściej cząstkowe molowe entalpie swobodne składników, zwane potencjałami chemicznymi μi:

 (1)

gdzie *μi –* potencjał chemiczny składnika *i*, *μio –* potencjał standardowy składnika *i*, R – stała gazowa, T – temperatura w skali bezwzględnej. Jak widać z powyższego równania **aktywność** jest miarą różnicy potencjału chemicznego substancji w roztworze i potencjału standardowego tej substancji. Jeżeli za **stan standardowy** przyjąć stan hipotetyczny , w którym stężenie substancji jest równe na przykład 1 mol/dm3 i w którym roztwór wykazuje własności roztworu nieskończenie rozcieńczonego, to aktywność będzie miarą pracy, jaką trzeba wykonać, aby 1 mol substancji przenieść z roztworu idealnego do rzeczywistego o danym stężeniu. Dla tak dobranego stanu standardowego aktywność można wyrazić jako:

 (2)

Czynnik *f* nosi nazwę **współczynnika aktywności**. W przypadku roztworów elektrolitów wprowadza się pojęcie **aktywności jonowych**. Zgodnie z równaniem (1) aktywność *i*-tych jonów jest równa zmianie entalpii swobodnej roztworu, do którego w warunkach stałej temperatury, ciśnienia i bez zmiany liczby moli innych składników dodano jeden mol jonów danego rodzaju. Ponieważ jednak musi być zachowany warunek elektroobojętności roztworu, określa się jedynie potencjał chemiczny i aktywność elektrolitu jako całości. Jeśli na przykład elektrolit dysocjuje według równania:

 (3)

przy czym *n+z+ = n- z-= ne* jest wartościowością elektrochemiczną elektrolitu to za aktywność elektrolitu przyjmuje się **średnią geometryczną** aktywności jonów, oznaczaną jako *a*+:

 (4)

gdzie *n=n++n-* oznacza liczbę jonów tworzących się w wyniku dysocjacji. Analogicznie określa się **średnie jonowe stężenie elektrolitu** *c+* oraz **średni jonowy współczynnik aktywności** *f+* :

 (5)

 (6)

W roztworach silnie rozcieńczonych (dla których stosuje się teoria Debye’a-Hückela) średnie współczynniki aktywności można obliczyć teoretycznie z równania:

 (7)

gdzie: *A* – stała zawierająca przenikalność dielektryczną rozpuszczalnika, temperaturę, wynosząca 0.509 mol-1/2dm3/2 dla roztworów wodnych w temperaturze 298 K, *z+, z- -* wartościowości jonów, *I* – siła jonowa określona następującą zależnością:



Jeśli uwzględni się rozmiary jonów, to średnie współczynniki aktywności można wyliczyć z następującej zależności:

 (8)

Dla elektrolitów 1-1 wartościowych równanie to stosuje się do stężeń nie przekraczających 0.1 M. Stała B zawiera stałe uniwersalne, przenikalność dielektryczną rozpuszczalnika i temperaturę, natomiast wielkość *a* przedstawia efektywną średnicę jonów, tj. najmniejszą odległość, na jaką mogą się zbliżyć jony różnoimienne. Jest to parametr empiryczny, zależny od rodzaju elektrolitu.

Dalsze rozszerzenie zakresu stosowalności równania Debye’a-Hückela jest możliwe przez wprowadzenie dodatkowej poprawki związanej z siłą jonową roztworu:

 (9)

*C* jest współczynnikiem empirycznym. Równanie (9) jest nazywane równaniem Debye’a-Hückela-Brönsteda.

Jedną z najbardziej dokładnych metod wyznaczania średnich współczynników aktywności jonów elektrolitu jest pomiar siły elektromotorycznej ogniw zbudowanych z elektrod, z których jedna jest odwracalna względem kationu a druga względem anionu tego elektrolitu. Na przykład do wyznaczenia średniego współczynnika aktywności jonów w wodnym roztworze HCl przydatne jest ogniwo, w którym elektrodami są: elektroda **chinhydronowa – odwracalna względem jonów wodorowych** oraz elektroda **chlorosrebrowa – odwracalna względem jonów chlorkowych**:

**(-)Ag ⏐AgCl ⏐roztwór HCl , chinhydron⏐Pt(+)**

**Elektroda chinhydronowa** jest to elektroda typu redox, zbudowana z elektrody platynowej zanurzonej w roztworze, który zawiera równomolowy kompleks chinonu (Q) i hydrochinonu (H2Q), zwany chinhydronem. Wzory strukturalne tych związków są następujące:

Chinon Hydrochinon

Właściwa reakcja redoks zachodzi pomiędzy chinonem a anionem hydrochinonu (Q2-):

 (10)

Potencjał takiej elektrody opisuje zależność:

 (11)

Jon hydrochinonu powstaje w wyniku dysocjacji hydrochinonu, który jest słabym kwasem:

 (12,13)

Stałe równowagi dysocjacji dla poszczególnych etapów przedstawiają się następująco:

 (14,15)

Można wykazać, że w środowisku kwaśnym o aktywności jonów wodorowych aH+ potencjał elektrody chinhydronowej wynosi:

 (16)

Podobnie potencjał elektrody chlorosrebrowej w roztworze jonów chlorkowych o aktywności aCl- można wyrazić jako:

 (17)

Siła elektromotoryczna ogniwa będzie różnicą potencjałów elektrody chinhydronowej i chlorosrebrowej:

 (18)

gdzie **standardowa siła elektromotoryczna ogniwa:** *Eo = Vo ch – VoAg/AgCl*

Korzystając z definicji średniej jonowej aktywności i średniego jonowego współczynnika aktywności, oraz z faktu, że dla elektrolitu 1-1 wartościowego średnie stężenie jonów jest równe stężeniu analitycznemu *c*, równanie (18) można zapisać następująco:

 (19)

Jeżeli wyznaczymy siłę elektromotoryczną ogniwa przy różnych stężeniach molowych kwasu solnego i jeżeli znamy standardową siłę elektromotoryczną ogniwa, możliwe jest wyznaczenie z równania (19) średnich jonowych współczynników aktywności kwasu solnego dla badanych stężeń. Standardową siłę elektromotoryczną ogniwa można wyznaczyć z danych doświadczalnych. Przekształcając równanie (19) do postaci:

 (20)

oraz zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne i podstawiając

 (21)

według równania Debye’a-Hückela-Brönsteda, otrzymujemy ostatecznie

 (22)

Wykres zależności lewej strony równania (22) od stężenia w zakresie niskich stężeń jest linią prostą, która na osi rzędnych odcina wartość *Eo*.

### Przyrządy i odczynniki

woltomierz cyfrowy, elektroda platynowa, elektroda chorosrebrowa, naczynie pomiarowe, szkło laboratoryjne, 0.1M HCl, chinhydron

### Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować 200 ml roztworu HCl o stężeniu 0,05 M. Roztworem tym napełnić klucz elektrolityczny i obydwa naczyńka zakończone spiekiem, uważając aby w rurkach nie wytworzyły się pęcherzyki powietrza. Do naczyniek włożyć elektrody: chlorosrebrową i platynową. Do naczyńka z elektrodą platynową należy wsypać szczyptę chinhydronu (wielkości główki od zapałki). Sprawdzić, czy elektrody i spieki obu naczyniek są zanurzone w roztworze HCl. Zmierzyć siłę elektromotoryczną tak zbudowanego ogniwa.
2. Posługując się pipetą na 100 ml, z klucza elektrolitycznego pobrać 100 ml roztworu HCl i rozcieńczyć dwukrotnie wodą destylowaną. Nowym roztworem napełnić klucz elektrolityczny i naczyńka – analogicznie jak w punkcie 1, tj. zbudować nowe ogniwo. Postępując w ten sam sposób przeprowadzić pomiary siły elektromotorycznej dla serii roztworów HCl o stężeniach: 0,05M, 0,025M, 0,0125M, 0,00625M, 0,00312M.

**Uwaga! Nie należy każdorazowo myć naczyń szklanych wodą destylowaną!!!**

## Opracowanie wyników

1. Z granicznego prawa Debye’a-Hückela (7) obliczyć teoretyczne wartości współczynników aktywności dla badanych stężeń kwasu solnego.
2. Obliczyć i wykreślić wartość lewej strony równania (22) w funkcji stężenia c. W zakresie niskich stężeń wykres powinien być linią prostą, której przecięcie z osią rzędnych daje wartość *Eo*. Porównać tę wartość z danymi tablicowymi.
3. Z równania (20) wyliczyć średnie współczynniki aktywności dla każdego stężenia HCl. Wyniki zestawić w tabeli.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Nr roztworu | *Stężenie kwasu mol/dm3* | *Współczynnik aktywnosci (teoret.)* | *Współczynnik aktywnosci dośw.)* |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1. Wyjaśnić przyczyny rozbieżności wyników.

### Zagadnienia do opracowania

1. Podział elektrolitów ze względu na wielkość i rodzaj sił międzycząsteczkowych
2. Teoria elektrolitów mocnych, pojęcie aktywności, siły jonowej roztworu
3. Współczynniki aktywności, podstawowe równania opisujące zależność współczynników aktywności od siły jonowej roztworu.
4. Metody wyznaczania współczynników aktywności elektrolitów i nielektrolitów
5. Elektroda chinhydronowa, elektrody porównawcze i ich podział, wzór Nernsta.
6. Ogniwo chemiczne, siła elektromotoryczna.
7. Szereg napięciowy.
8. Praktyczne wykorzystanie ogniw.

### Literatura

1. *Chemia fizyczna,* Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1966.
2. G.M. Barrow, *Chemia fizyczna*, PWN Warszawa 1973.
3. L. Sobczyk, A. Kisza, *Chemia fizyczna dla przyrodników* PWN Warszawa 1981



**Rys.1.** Ogniwo do wyznaczania średniego współczynnika aktywności jonów w roztworze HCl:

1- elektroda chlorosrebrowa, 2 – elektroda chinhydronowa, 3 – klucz elektrolityczny.