Laboratorium z Chemii Fizycznej

Ćwiczenie 13

**Zależność SEM od temperatury**

Ogniwo Daniella jest jednym z najstarszych źródeł energii elektrycznej, zostało zaprezentowane przez Johna Frederica Daniella w roku 1836. Ogniwo to jest zbudowane z elektrody cynkowej zanurzonej w roztworze soli cynku ZnSO4 oraz z elektrody miedzianej, która pozostaje w kontakcie z solą miedzi(II), CuSO4. półogniwa są połączone kluczem elektrolitycznym. Siła elektromotoryczna tego ogniwa wynosi około 1,1V.

Ogniwo Daniella można opisać za pomocą schematu:

Zn(S) | Zn2+(aq) || Cu2+(aq) | Cu (1)

Za anodzie cynkowej zachodzi proces utleniania cynku, a na katodzie redukcji ulegają jony Cu2+:

Cu2+(aq) +2e- → Cu (2)

Zn → Zn2+(aq) + 2e- (3)

Całkowity proces zachodzący w ogniwie można opisać równaniem:

Cu2+(aq) + Zn(S) → Zn2+(aq) + Cu(S) (4)

Siłę elektromotoryczna ogniwa Daniella może wyliczyć stosując zależność:

(5)

gdzie E to siła elektromotoryczna ogniwa, E0 - standardowa siła elektromotoryczna, która jest równa SEM ogniwa , w którym aktywności wszystkich jonów wynoszą 1, T - temperatura [K], F - stała Faraday'a, z - liczba elektronów wymienionych w reakcji, a - aktywność jonów metali w roztworze przyelektrodowym.

Maksymalna praca, jaka może wykonać ogniwo jest reprezentowana przez zmianę entalpii swobodnej ΔG. Zależność pomiędzy entalpia swobodną ΔG a siłą elektromotoryczną E opisuje równanie:

ΔG = -z F E, (6)

gdzie z - liczna elektronów wymienionych, F -stała Faradaya.

Łącząc ze sobą wzory na ΔG oraz równanie Gibbsa-Helmholtza:

(7)

gdzie:

(8)

otrzymuje się wyrażenie łączące siłę elektromotoryczną oraz entropię procesu elektrodowego:

(9)

zaś to współczynnik temperaturowy siły elektromotorycznej.

Po połączeniu powyższych wzorów powstaje zależność opisująca entalpię reakcji w ogniwie:

(10)

W celu wyznaczenia wartości zmian funkcji termodynamicznych w ogniwie należy przeprowadzić pomiar zależności SEM od temperatury. Jeśli zmiana temperatury nie jest duża, to zależność E jest liniową funkcja temperatury, zaś z równania prostej y=ax+b można bezpośrednio wyznaczyć wartość ΔH oraz współczynnika temperaturowego SEM:

(11)

(12)

Wykonanie ćwiczenia:

1. Zmontować ogniwo, zlewki napełnić roztworami CuSO4 i ZnSO4 o stężeniach 1 mol/dm3, a do klucza elektrolitycznego nalać 1-molowego roztworu KNO3.

2. Do termostatu nalać zimną wodę destylowaną i stabilizować układ w temperaturze 100C, aż temperatura roztworów przyelektrodowych osiągnie temperaturę wody w termostacie.

3. Zmierzyć SEM ogniwa, a następnie podnieść temperaturę o 50C. Pomiarów dokonać w zakresie temperatur do 450C.

4. W czasie stabilizowania temperatury miernik napięcia musi być wyłączony! Pomiędzy pomiarami należy wyłączyć miernik zwierając obwód za pomocą przełącznika dwukierunkowego.

5. Otrzymane wartości SEM zestawić w tabeli:

|  |  |
| --- | --- |
| T [K] | SEM [V] |
|  |  |

Opracowanie wyników:

1. Sporządzić wykres SEM=f(T).

2. Ze współczynników prostej wyznaczyć wartość współczynnika temperaturowego SEM oraz wartość entalpii.   
3. Z odpowiednich wzorów termodynamicznych wyliczyć wartości entropii, entalpii oraz entalpii swobodnej dla analizowanego ogniwa dla wszystkich oznaczanych temperatur.

4. Zestawić otrzymane dane w tabeli:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T[K] | SEM[V] | ΔS | ΔH | ΔG=-zF(SEM) | ΔG= ΔH-TΔS |
|  |  |  |  |  |  |

5. Przedyskutować otrzymane wyniki.

Zagadnienia do opracowania:

1. Rodzaje półogniw, rodzaje ogniw, siła elektromotoryczna

2. Równanie Nernsta.

3. Funkcje termodynamiczne.

Literatura:

"Chemia fizyczna", K. Pigoń, Ruziewicz

"Chemia fizyczna" Atkins

"Elektrochemia", W. Libuś, Z/ Libuś