

## Ćwiczenie nr 36

# ZASTOSOWANIE POMIARU SEM OGNIW GALWANICZNYCH DO WYZNACZANIA WIELKOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych AgX przez pomiar SEM odpowiednich ogniw,
- wyznaczenie standardowego potencjału półogniwa  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  i współczynnika aktywności jonów srebrowych drogą pomiaru SEM odpowiedniego ogniwa.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicje: ogniwa galwanicznego, półogniwa, SEM ogniwa, potencjału półogniwa, ogniwa elektrolitycznego.
2. Typy półogniw galwanicznych: reakcje elektrodowe, schematy ogniw, wyrażenia na potencjał.
3. Metody pomiaru siły elektromotorycznej.
4. Ogniwa stężeniowe: klasyfikacja, schematy przykładowych ogniw, równania reakcji elektrodowych, SEM ogniwa; potencjał dyfuzyjny, mechanizm powstawania, klucz elektrolityczny.
5. Zastosowanie pomiaru SEM do wyznaczania wielkości termodynamicznych: iloczynu rozpuszczalności, standardowej SEM ogniwa i potencjału standardowego półogniwa, średnich współczynników aktywności elektrolitu.

### Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Siła elektromotoryczna ogniwi 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:



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



gdzie  $n$  – liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa.

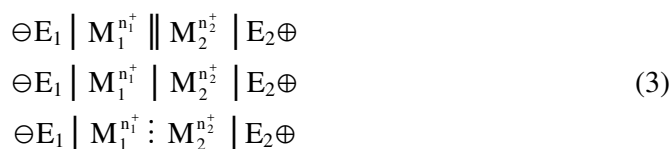
Substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody nadając jej ładunek dodatni, odpowiadający wyższej wartości potencjału. Natomiast na drugiej elektrodzie, w wyniku reakcji utleniania następuje wydzielanie elektronów

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

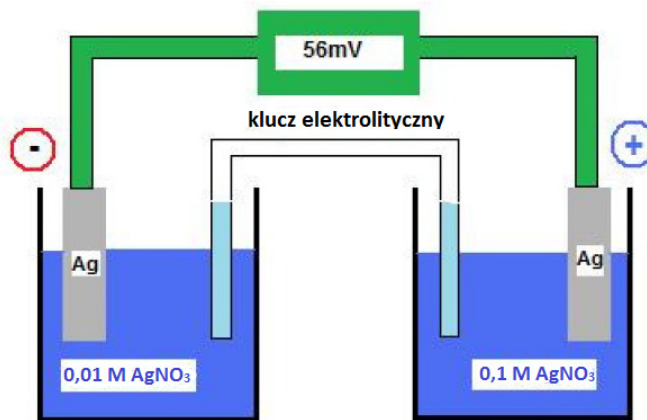
Analizując sumaryczny proces przebiegający w ogniwach możemy wyróżnić dwa ich zasadnicze typy:

- **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 półogniwi jest równa zeru 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 [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 półogniwi:

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

gdzie:  $\Pi_p$ ,  $\Pi_L$  – potencjały półogniwa prawego i lewego.

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

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

gdzie:  $\Pi_p^0$ ,  $\Pi_L^0$  – 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

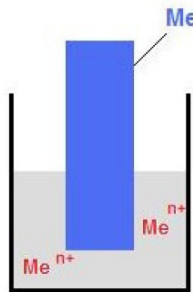
Półogniwo tego typu tworzy metal zanurzony w roztworze swoich jonów  $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$ . Zachodzi w nim reakcja:



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



Rys. 2. Schemat półogniwa z aktywną elektrodą metalową.

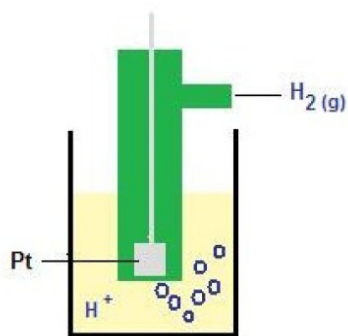
- Półogniwa gazowe

Półogniwo gazowe tworzy metal (najczęściej szlachetny) zanurzony w roztworze nasyconym 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  $\text{Me} | \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$  (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

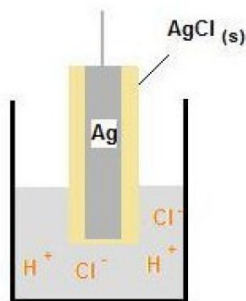
Półogniwo drugiego rodzaju tworzy metalowa elektroda pokryta szczelną warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze zawierającym aniony tej soli. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorosrebrowe  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ , w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

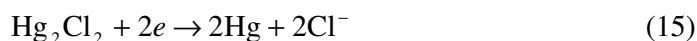
$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (14)$$

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:  $a_{\text{red}}$ ,  $a_{\text{utl}}$  – aktywności formy zredukowanej i utlenionej.

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

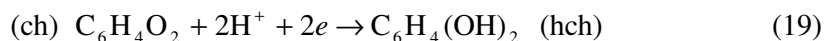


a jego potencjał wynosi:

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

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 ogniów 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 ogniów 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:



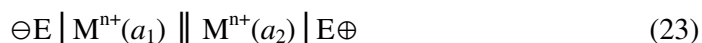
W przypadku tego ogniwa możliwa jest bezpośrednia wędrówka jonów z roztworu o większym stężeniu do roztworu o mniejszym stężeniu, np. poprzez przegrodę porowatą. Ze względu na różnice we współczynnikach dyfuzji różnych jonów na granicy dwu roztworów gromadzi się nieskompensowany ładunek. Powstały gradient 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:

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

### III. 4. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności

Znając potencjały standardowe odpowiedniej pary półogniw I i II rodzaju o tej samej fazie metalicznej (np.  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  i  $\text{Ag} | \text{AgCl}_s | \text{Cl}^-$ ) można wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności odpowiedniej soli:

$$\log I = \frac{nF}{2,303RT} (\Pi_{\text{II}}^0 - \Pi_{\text{I}}^0) \quad (35)$$

Iloczyn rozpuszczalności można również wyznaczyć z pomiarów siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw stężeniowych.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

- woltomierz cyfrowy,
- elektrody srebrowe – 2 szt.,
- nasycona elektroda kalomelowa,
- naczynka pomiarowe,
- klucz elektrolityczny,
- kolby miarowe o poj. 25 cm<sup>3</sup> – 5 szt.,
- pipety miarowe 10 cm<sup>3</sup>,
- pipety miarowe 0,5 cm<sup>3</sup>,
- zlewka o poj. 100 cm<sup>3</sup>,
- tryskawka.

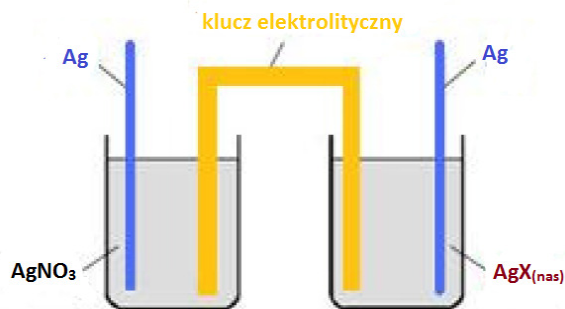
#### 2. Odczynniki:

- 0,1 M roztwór AgNO<sub>3</sub>,
- KCl<sub>nas</sub>,
- 0,1 M roztwór KCl,
- 0,1 M roztwór KBr,
- 0,1 M roztwór KI,
- 0,1 M roztwór KOH,
- 0,1 M roztwór KSCN,
- 0,1 M roztwór K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### B. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności

#### 1. Sporządzenie ogniwa

Sporządzić ogniwa o schemacie  $\ominus \text{Ag} | \text{AgX}_{(\text{nas})} | | \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) | \text{Ag} \oplus$  gdzie x = Cl, Br, I, OH, SCN, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Jedno z naczynek pomiarowych napęnić 9 cm<sup>3</sup> 0,1 M AgNO<sub>3</sub>. Do drugiego naczynka odmierzyć dokładnie 3 cm<sup>3</sup> 0,1 M AgNO<sub>3</sub> i 6 cm<sup>3</sup> 0,1 M KCl (KBr, KI itd.) i starannie wymieszać. Do obu naczynek włożyć elektrody srebrne i połączyć naczynka kluczem elektrolitycznym.

## 2. Wyznaczenie SEM

Połączyć elektrody ogniwa z gniazdami wejściowymi woltomierza cyfrowego i włączyć zasilanie miernika.

Zmierzyć SEM dla wszystkich sporządzonych ogniw. Po wykonaniu każdego pomiaru zarówno klucz elektrolityczny, jak i elektrody opłukać wodą destylowaną.

## C. Wyznaczenie standardowego potencjału półogniwa Ag | Ag<sup>+</sup> i współczynnika aktywności jonów srebrowych

### 1. Sporządzenie ogniw

Sporządzić ogniwa o schemacie  $\ominus\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{(\text{nas})} \mid \text{AgNO}_3(c_x) \mid \text{Ag}\oplus$  gdzie:  $c_x = 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Roztwór  $\text{AgNO}_3$  o stęż. 0,1 M rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbkach miarowych tak, aby otrzymać roztwory o podanych stężeniach. Do jednego z naczynek pomiarowych wlać  $9 \text{ cm}^3$   $\text{AgNO}_3$  o odpowiednim stężeniu i umieścić w nim elektrodę srebrną. Drugie naczynko napełnić nasyconym roztworem KCl i umieścić w nim elektrodę kalomelową. Oba naczynka połączyć kluczem elektrolitycznym.

### 2. Wyznaczenie SEM

Połączyć elektrody ogniwa z gniazdami wejściowymi woltomierza cyfrowego i włączyć zasilanie miernika.

Zmierzyć SEM dla wszystkich sporządzonych ogniw. Po wykonaniu każdego pomiaru zarówno klucz elektrolityczny, jak i elektrody opłukać wodą destylowaną. Klucz elektrolityczny pozostawić w zlewce z wodą.

## D. Opracowanie wyników

### 1. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności

a) Obliczenie stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  w półogniwie dla wszystkich badanych elektrolitów

Badane ogniwo można rozpatrywać jako ogniwo stężeniowe o schemacie:



SEM tego ogniwa wynosi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{0,1}{c_1}\right) \quad (36)$$

gdzie:  $c_1$  – stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w lewym półogniwie,  $c_2$  – stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w prawym półogniwie;  $c_2$  jest stałe i wynosi 0,1 M (stężenie  $\text{AgNO}_3$ ).

Stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w lewym półogniwie  $c_1$  obliczamy z równ. (36).

b) Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności

Iloczyn rozpuszczalności dla soli  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{SCN}$ ) wynosi:

$$L_{\text{AgX}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad (37)$$

W przypadku  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

$$L_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = [\text{Ag}^+]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (38)$$

Stężenie anionu równe jest stężeniu nadmiaru odczynnika strącającego, np. dla anionów jednowartościowych  $[\text{X}^-]$ :

$$[\text{X}^-] = \frac{(6 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) \cdot 0,1 \text{ mol / dm}^3}{3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 + 6 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-1} \text{ mol / dm}^3$$

c) Przedstawienie wyników

Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 1

**Tabela 1.** Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności.

L.p.	Schemat ogniwa	$E$ [V]	$c_1 = [\text{Ag}^+]$	$L_{\text{AgX}}$	$L_z$ tablic

$$c_2 = \text{const} = 0,1 \text{ mol / dm}^3$$

2. Wyznaczenie potencjału standardowego półogniwa  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  i współczynnika aktywności jonów srebrnych

a) Wyznaczenie potencjału standardowego półogniwa  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$

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

$$\begin{aligned} \text{SEM} = E &= \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \Pi_{\text{NEK}} = \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+}) - \Pi_{\text{NEK}} = \\ &= \left( \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) + \frac{RT}{F} \ln(c_{\text{Ag}^+} f_{\text{Ag}^+}) = \\ &= \left( \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) + \frac{RT}{F} \ln(c_{\text{Ag}^+}) + \frac{RT}{F} \ln(f_{\text{Ag}^+}) \end{aligned} \quad (39)$$

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

Potencjał półogniwa  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  można wyznaczyć poprzez ekstrapolację graficzną wykorzystując graniczne prawo Debye'a–Hückela, które pozwala wyrazić współczynnik aktywności za pomocą odpowiedniej funkcji stężenia:

$$-\log f_j = A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (40)$$

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

W przypadku wodnych roztworów elektrolitów typu 1 : 1 (do których należy  $\text{AgNO}_3$ ) zależność ta upraszcza się do następującej postaci:

$$\log f_{\text{Ag}^+} = -A \sqrt{c_{\text{AgNO}_3}} \quad (41)$$

Po wprowadzeniu równania (41) do (39) otrzymuje się następującą zależność:

$$E - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{AgNO}_3} = \left( \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) - 2,303 \frac{RT}{F} A \sqrt{c_{\text{AgNO}_3}} \quad (42)$$

Oznaczając:

$$E' = E - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{AgNO}_3} \quad (43)$$

otrzymamy:

$$E' = \left( \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \right) - 2,303 \frac{RT}{F} A \sqrt{c_{\text{AgNO}_3}} \quad (44)$$

Zależność (44) jest równaniem linii prostej  $E' = f(\sqrt{c_{\text{AgNO}_3}})$ :

$$E' = b + a \sqrt{c_{\text{AgNO}_3}} \quad (45)$$

Wykreślając zależność (45) i ekstrapolując do  $c = 0$  otrzymamy wartość różnicy potencjałów standardowego półogniwa srebrowego i półogniwa kalomelowego:

$$\lim_{\sqrt{c} \rightarrow 0} E' = \Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}} \quad (46)$$

Wykreślić zmierzone dane doświadczalne we współrzędnych równania (45)  $E' = f(\sqrt{c_{\text{AgNO}_3}})$  ( $E'$  obliczyć z równania (43)). Parametry równania (46) wyznaczyć stosując metodę graficzną lub metodę najmniejszych kwadratów (p. Dodatek). W przypadku użycia metody najmniejszych kwadratów wykreślić teoretyczną zależność (46) w oparciu o wyznaczone wartości parametrów. Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 2.

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

$$\Pi_{\text{NEK}} [\text{V}] = 0,2415 - 0,00076(T - 298) \quad (47)$$

gdzie  $T$  – temperatura w [K],

należy wyznaczyć standardowy potencjał półogniwa  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  i porównać otrzymaną wielkość z wartością tablicową. Z wartością teoretyczną porównać również otrzymaną wielkość stałej  $A$  z granicznego równania Debye'a–Hückela.

b) Wyznaczenie współczynników aktywności jonów srebrowych

Dysponując zmierzonymi wartościami SEM ogniw i wyznaczoną wartością  $(\Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}})$  obliczyć współczynniki aktywności jonów srebrowych w badanych układach bezpośrednio z zależności:

$$\log f_{\text{Ag}^+} = \frac{F}{2,303RT} \left[ E - (\Pi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Pi_{\text{NEK}}) \right] - \log c_{\text{AgNO}_3} \quad (48)$$

c) Przedstawienie wyników obliczeń

Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wyznaczenie współczynnika aktywności jonów srebrowych.

L.p.	$c_{\text{AgNO}_3}$	$E$ [V]	$E'$	$\sqrt{c_{\text{AgNO}_3}}$	$\log f_{\text{Ag}^+}$	$f_{\text{Ag}^+}$