

ZALEŻNOŚĆ POTENCJAŁU PÓŁOGNIWA SREBRNEGO OD STĘŻENIA JONÓW Ag^+ W ROZTWORZE

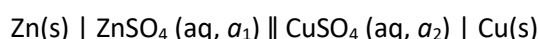
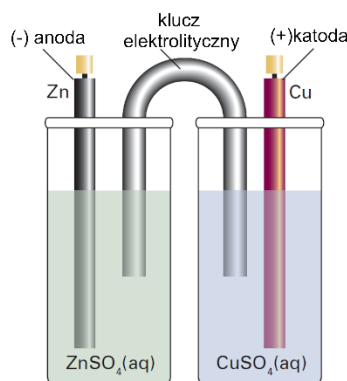
Zagadnienia: Półogniwa, rodzaje półogniw, budowa półogniwa, reakcje zachodzące w półogniwach różnego rodzaju. Ogniwa galwaniczne, konwencja zapisu schematu ogniwa, reakcje zachodzące w ogniwie, potencjał ogniwa, standardowy potencjał ogniwa oraz półogniwa, równanie Nernsta. Iloraz reakcji. Potencjał dyfuzyjny. Aktywność substancji, średni współczynnik aktywności elektrolitu, siła jonowa roztworu, prawo Lewisa-Randalla, równanie Debye'a–Hückla.

Półogniwem nazywamy układ złożony z dwóch lub więcej faz, w tym jednej przewodzącej elektrony (tzw. elektrody) i innej będącej przewodnikiem jonowym (elektrolit w roztworze, w stanie ciekłym lub stopionym), między którymi wymieniane są cząstki obdarzone ładunkiem elektrycznym (elektrony lub jony), uczestniczące w elektrochemicznej reakcji utleniania i redukcji. W warunkach izotermiczno-izobarycznych, w większości półogniw szybko ustala się międzyfazowa równowaga podziału nośników ładunku (równowaga elektrochemiczna), decydująca o różnicy potencjałów elektrycznych między fazą stałą i elektrolitem.

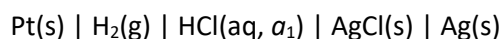
Najprostsze półogniwa powstają przez wprowadzenie metalu do roztworu soli tego metalu (np. blaszka cynkowa zanurzona w roztworze ZnSO_4 ; $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$). Określa się je nazwą półogniw I rodzaju. Do tej grupy zaliczane są też półogniwa gazowe (np. półogniwo wodorowe $\text{Pt(s)}, \text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$). Innym rodzajem półogniw są półogniwa II rodzaju, zbudowane z metalu pokrytego jego trudno rozpuszczalną solą oraz elektrolitu, zawierającego wspólny anion (np. półogniwo chlorosrebrne $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{aq})$). Z kolei półogniwa redoks zbudowane są z metalu szlachetnego w roztworze, zawierającym cząsteczki organiczne lub jony danego pierwiastka o różnym stopniu utlenienia (np. $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$).

Z dwóch półogniw powstaje ogniwo, jeżeli elektrolity tych półogniw graniczą ze sobą przez przepuszczalną dla jonów membranę lub klucz elektrolityczny, a także poprzez umieszczenie dwóch różnych elektrod w tym samym elektrolicie. Ogniwo pozostaje niezmiennie w stanie równowagi elektrochemicznej przy braku przepływu prądu elektrycznego między elektrodami (ogniwo otwarte). Stan nieskończenie bliski równowagi może się też utrzymywać w ogniwie podczas chwilowego przepływu znikomo małego natężenia prądu (mniejszego od prądu wymiany w każdym z półogniw).

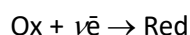
W schemacie ogniwa, po zewnętrznych stronach przedstawiany jest skład faz stałych odpowiednich półogniw. Z lewej strony zapisujemy półogniwo o mniejszym potencjale, czyli anodę, z prawej – o wyższym, czyli katodę. Obecność granicy faz zaznaczana jest liniami pionowymi. Podaje się skład oraz aktywność, molalność lub stężenie reagentów oraz rodzaj rozpuszczalnika. Jeżeli w reakcji półogniwa uczestniczy reagent w stanie gazowym, wówczas zapisywany jest rodzaj i ciśnienie tego gazu. Stosuje się kropkowaną linię pionową dla oznaczenia granicy dwóch roztworów kontaktujących się przez membranę, a dwie linie ciągłe, gdy roztwory połączone są przez klucz elektrolityczny, np.



Obie elektrody mogą być również zanurzone w tym samym roztworze elektrolitu, np.



Elektrochemiczną reakcję redoks półogniwa w stanie równowagi odzwierciedla ogólne równanie, zapisywane w kierunku redukcji (konwencja IUPAC):



gdzie $\nu \bar{e}$ – bezwzględna liczba elektronów biorących udział w procesie elektrodowym

Substancje redukująca oraz utleniająca, występujące w reakcjach półokwowych tworzą parę redoks, oznaczaną Ox/Red. W trakcie zachodzącej reakcji elektrony uwalniane są w procesie utleniania na jednej z elektrod (anoda) i zostają zużyte w procesie redukcji przez drugą z elektrod (katoda). Różnica potencjałów między elektrodami równa jest potencjałowi ogniwa (E_{ogn}). W celu obliczenia E_{ogn} należy odejmować od potencjału równowagowego półogniwa umieszczonego po prawej stronie odpowiedni potencjał półogniwa znajdującego się po stronie lewej.

$$E_{\text{ogn}} = E(\text{P}) - E(\text{L}) \quad (1)$$

Na mierzoną wartość E_{ogn} składają się wszystkie różnice potencjałów, występujące na poszczególnych granicach faz w danym układzie, a więc nie tylko na granicy faz między elektrodami i elektrolitem w półogniwach, ale także na granicy między metalem przewodu zewnętrznego i elektrodami, a także na granicy zetknięcia elektrolitów obu półogniw. Ta ostatnia różnica potencjałów nazywana jest potencjałem dyfuzyjnym (E_d). Z kolei różnica potencjałów obliczona na podstawie standardowych potencjałów półogniw nazywana jest standardowym potencjałem ogniwa (E_{ogn}°).

Potencjał standardowy danego półogniwa można wyznaczyć budując ogniwo złożone z standardowej elektrody wodorowej (SEW), umieszczonej po lewej stronie oraz badanego półogniwa, umieszczonego po stronie prawej. Umownie przyjęto, że potencjał SEW wynosi zero w każdej temperaturze, a aby osiągnąć warunki standardowe, aktywność jonów wodorowych musi być równa 1 (czyli $\text{pH}=0$), a ciśnienie 1 bar.

Po połączeniu elektrod zewnętrznym przewodem prądu, sumaryczna reakcja chemiczna

ogniwa nie osiąga stanu równowagi. Przebiegowi takiej reakcji towarzyszy przepływ elektronów w zewnętrznym obwodzie elektrycznym i ogniwo może wykonać pracę elektryczną (w_e). Maksymalną pracę ogniwa uzyskuje się w procesie kwasistatycznym, w którym natężenie prądu jest nieskończenie małe (następuje wówczas tylko chwilowe i niewielkie zakłócenie stanu równowagi reakcji elektrodowych). W takim przypadku energia uwalniana w sumarycznej reakcji chemicznej jest całkowicie zamieniana na pracę elektryczną. Praca ta wyrażana jest wzorem: $w_{e,max} = \Delta_r G$.

Związek pomiędzy entalpią swobodną reakcji ($\Delta_r G$), a potencjałem ogniwa jest następujący:

$$\Delta_r G = -\nu F E_{ogn} \quad (2)$$

Gdzie ν – bezwzględna liczba elektronów biorących udział w procesie elektrodowym F – stała Faraday’a, wynosząca $96485 \left[\frac{C}{mol} \right]$.

Zależność potencjału ogniwa od jego składu opisuje równanie Nernsta:

$$E_{ogn} = E_{ogn}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (3)$$

gdzie R – stała gazowa, wynosząca $8.314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$, T – temperatura [K], Q – iloraz reakcji.

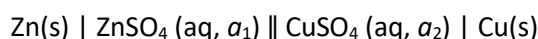
Iloraz reakcji definiujemy następująco jako iloczyn aktywności reagentów, $Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$, a ponieważ liczby stechiometryczne substratów są ujemne, w zwykłym zapisie pojawiają się one automatycznie w mianowniku, zatem możemy zapisać $Q = \frac{\text{iloczyn aktywności produktów}}{\text{iloczyn aktywności substratów}}$. Dla półogniwa, w którym przebiega reakcja $Ox + \nu e^- \rightarrow Red$, iloraz reakcji półówkowej wynosi $Q = \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$. Należy pamiętać, że aktywności każdego z reagentów należy podnieść do potęgi równej jego współczynnikiem stechiometrycznemu. Ponadto przyjmuje się, że aktywność czystych ciał stałych oraz cieczy wynosi 1 i nie wnoszą one wkładu do ilorazu reakcji, nawet jeśli występują w równaniu chemicznym.

Aktywność substancji, tzn. efektywne stężenie, jest wielkością bezwymiarową i można wyrazić np. za pomocą molalności (b) lub stężenia molowego (c):

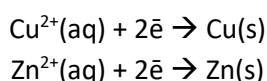
$$a = \gamma \frac{b}{b^0} \quad \text{lub} \quad a = \gamma \frac{c}{c^0} \quad (4)$$

gdzie γ – współczynnik aktywności, w którym zawarte są odstępstwa od zachowania idealnego (wielkość bezwymiarowa), b – molalność substancji $\left[\frac{mol}{kg} \right]$, b^0 – molalność standardowa, $b^0 = 1 \left[\frac{mol}{kg} \right]$, c – stężenie substancji $\left[\frac{mol}{dm^3} \right]$, c^0 – stężenie standardowe, $c^0 = 1 \left[\frac{mol}{dm^3} \right]$

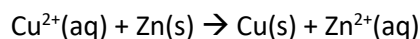
Np. w ogniwie Daniella:



reakcje półówkowe mają następującą postać:



reakcja sumaryczna ma postać:



a równanie Nernsta przyjmuje następującą postać:

$$E_{\text{ogn}} = E^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

W roztworach elektrolitów oddziaływania pomiędzy jonami są tak silne, że aktywność można zastąpić molalnościami jedynie w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów, w innych przypadkach należy posługiwać się aktywnościami jonów w roztworze. Jeżeli molalność substancji zbliża się do 0, wtedy współczynnik aktywności dąży do wartości 1 ($\gamma \rightarrow 1$, gdy $b \rightarrow 0$). W roztworach elektrolitów, gdzie występują jony, nie istnieje żadna metoda wyznaczenia wartości współczynników aktywności, pochodzących osobno od kationów i anionów. Można jedynie przypisać odchylenia od idealności w równej mierze obu rodzajom jonów. Dla związku M_pX_q , który rozpuszczając się wprowadza do roztworu p kationów oraz q anionów, można zapisać:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s}, \text{ gdzie } s = p + q \quad (5)$$

Daleki zasięg oraz siła oddziaływań między jonami są głównym czynnikiem odpowiedzialnym za odstępstwa roztworów jonowych od idealności, co stanowi podstawę rozwinętej w 1923 roku teorii Debye'a-Hückla. Zaproponowany w tej teorii model, dla roztworów rozcieńczonych, o małej sile jonowej, pozwala obliczyć współczynnik aktywności na podstawie granicznego prawa Debye'a-Hückla:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (6)$$

gdzie I - siła jonowa roztworu (wielkość bezwymiarowa), $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i/b^{\circ})$, $A = 0,509$ dla roztworów wodnych w temperaturze 25°C, z_+ oraz z_- - liczby ładunkowe jonów.

Jeżeli siła jonowa roztworu jest zbyt duża, by mogło być spełnione prawo graniczne, współczynnik aktywności można obliczyć korzystając z rozszerzonego prawa Debye'a-Hückla:

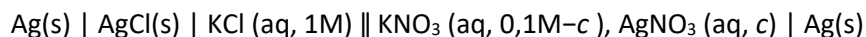
$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}} \quad (7)$$

gdzie B jest pewną stałą bezwymiarową.

Zgodnie z prawem Lewisa-Randalla współczynniki aktywności kationów i anionów oraz średnie współczynniki aktywności jonów elektrolitu mają jednakową wartość w różnych roztworach o jednakowej sile jonowej.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zależności między potencjałem półogniwa srebrnego a stężeniem kationów Ag^+ w roztworze elektrolitu o stałej sile jonowej ($I = 0,1$), przez pomiar potencjału ogniwa:



oraz wyznaczenie średniego jonowego współczynnika aktywności molowej elektrolitu dla AgNO_3 w badanych roztworach.

Przebieg pomiarów

- zgodnie z podanym powyżej schematem zestawiamy ogniwo pomiarowe w skład którego wchodzi: chlorosrebrne półogniwo odniesienia z kluczem elektrolitycznym oraz półogniwo srebrne utworzone z elektrody srebrnej zanurzonej w kolejnych badanych roztworach o zmiennym stężeniu AgNO_3 , lecz stałej sile jonowej;
- w kolbkach miarowych o pojemności 50 cm^3 , korzystając z roztworu (1) $0,09 \text{ M KNO}_3 + 0,01 \text{ M AgNO}_3$ i $0,10 \text{ M KNO}_3$ sporządzamy roztwory dla półogniwa srebrnego o stałej sile jonowej $I = 0,10$, zawierające azotan(V) srebra o stężeniu c
 - $2,5 \cdot 10^{-3}$,
 - $1,0 \cdot 10^{-3}$,
 - $4 \cdot 10^{-4}$,
 - $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ otrzymujemy rozcieńczając odpowiednią ilość roztworu (3);Stężenie KNO_3 w każdym roztworze równe jest $(0,1 - c) \text{ M}$;
- przed rozpoczęciem pomiarów należy obie elektrody opłukać kilkakrotnie wodą destylowaną, zmieniając około 5 razy wodę destylowaną w czystej zlewce i za każdym razem poruszając elektrodami w pionie i poziomie, a następnie osuszamy elektrody bibułą;
- pomiary potencjału ogniwa (zawierającego potencjał dyfuzyjny, $E_d = 0,002 \text{ [V]}$) rozpoczynamy dla ogniwa z najmniejszym stężeniem AgNO_3 w układzie półogniwa srebrnego;
- po umieszczeniu elektrod w badanym roztworze pozostawiamy układ w warunkach obwodu otwartego (przez który nie płynie prąd), aż do ustalenia się stanu równowagi elektrochemicznej (około 10 - 15 minut), a następnie wykonujemy pomiar za pomocą woltomierza cyfrowego zamykając obwód na około 1 minutę. Dla każdego roztworu pomiar powtarzamy trzykrotnie;
- po zakończeniu pomiarów opłukujemy elektrodę srebrną wodą destylowaną i pozostawiamy w stanie suchym; natomiast półogniwo chlorosrebrne po opłukaniu wodą destylowaną umieszczamy w zlewce napełnionej $0,10 \text{ M KNO}_3$.

Obliczenia

- zapisujemy równia reakcji półokowych oraz równanie reakcji sumarycznej;
- na podstawie wyznaczonych wartości potencjału ogniwa badanego, z roztworami o różnych stężeniach AgNO_3 , obliczamy potencjał ogniwa E_{ogn} bez potencjału dyfuzyjnego $E_d = 0,002 \text{ [V]}$ ze wzoru $E_{\text{ogn}} = E_{\text{ogn (zmierzone)}} - E_d$;
- obliczamy potencjał półogniwa srebrnego, korzystając ze wzoru (1) i uwzględniając wartość

- potencjału półogniwa chlorosrebrowego, wynoszącą 0,201 [V];
 (d) wyniki zestawiamy w Tabeli 1:

Tabela 1.

c_{AgNO_3} M	$E_{\text{ogn}} = E_{\text{ogn(zmierzone)}} - E_d$ [V]	$E_{\text{Ag}^+ \text{Ag}}$ [V]
0,01		
$2,5 \cdot 10^{-3}$		
$1,0 \cdot 10^{-3}$		
$4 \cdot 10^{-4}$		
$1,0 \cdot 10^{-5}$		

- (e) równanie Nernsta dla badanego półogniwa przyjmuje postać:

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

zastępując aktywność AgNO_3 iloczynem $\gamma_{\pm} \cdot c$ otrzymujemy:

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Ag}^+}}$$

a po przekształceniu

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm}} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{c_{\text{Ag}^+}}$$

zależność potencjału półogniwa srebrowego $E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}$ w funkcji $\ln \frac{1}{c_{\text{Ag}^+}}$ jest liniowa i można ją opisać za pomocą prostej $y = ax + b$, gdzie

$$y = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}$$

$$x = \ln \frac{1}{c_{\text{Ag}^+}}$$

$$a = -\frac{RT}{\nu F}$$

$$b = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm}}$$

- (f) sporządzamy wykres przedstawiający powyższą zależność i korzystając z metody najmniejszych kwadratów, wyznaczamy współczynniki a i b ;
 (g) obliczamy średni współczynnik aktywności molowej $\gamma_{\pm}$ AgNO_3 w badanych roztworach o stałej sile jonowej korzystając z wyznaczonej wartości parametru b , ($E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^{\ominus} = 0,799$ [V]).
 (h) które z przygotowanych w ćwiczeniu ogniw może wykonać największą pracę? Odpowiedź uzasadnij.