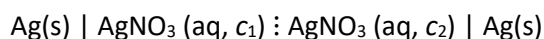


OGNIWA STĘŻENIOWE

Zagadnienia: Półogniwa, rodzaje półogniw, reakcje zachodzące w półogniwach. Ogniwa galwaniczne, konwencja zapisu schematu ogniwa, reakcje zachodzące w ogniwach. Ogniwo stężeniowe z przenoszeniem i bez przenoszenia jonów, ogniwo chemiczne. Potencjał ogniwa. Potencjał dyfuzyjny. Budowa i działanie klucza elektrolitycznego. Siła jonowa roztworu.

Ogniwa galwaniczne dzieli się zwykle na ogniwa chemiczne i stężeniowe. W przypadku ogniw chemicznych źródłem energii elektrycznej jest reakcja chemiczna zachodząca w ogniwie po zamknięciu obwodu. W ogniwach stężeniowych procesem wypadkowym, stanowiącym źródło energii elektrycznej jest wyrównywanie się stężeń (składu elektrolitu). Elektrolityczne ogniwo stężeniowe jest układem dwóch jednakowych elektrod, zanurzonych w roztworach różniących się stężeniem jonów biorących udział w reakcji elektrodowej. W zależności od sposobu zetknięcia się dwóch roztworów elektrolitów o różnym stężeniu, elektrolityczne ogniwa stężeniowe dzieli się na ogniwa z przenoszeniem lub bez przenoszenia. Jeżeli w ogniwie istnieje bezpośrednia granica zetknięcia się dwóch roztworów elektrodowych, to powstałe ogniwo nosi nazwę ogniwa stężeniowego z przenoszeniem. Drugi typ ogniw stanowią tzw. ogniwa stężeniowe bez przenoszenia, w których nie ma bezpośredniego styku dwóch roztworów lub jest on realizowany za pomocą klucza elektrolitycznego. Przykładem ogniwa stężeniowego z przenoszeniem może być ogniwo składające się z dwóch elektrod srebrnych, z których jedna umieszczona jest w roztworze AgNO_3 o stężeniu c_1 , a druga w roztworze AgNO_3 o stężeniu c_2 i połączonych ze sobą bezpośrednio za pomocą przegrody porowatej lub membrany. Schematycznie takie ogniwo zapisujemy następująco:



Jeżeli $c_1 < c_2$, to przepływowi przez ogniwo ładunku elektrycznego liczbowo równego stałej Faradaya ($F=96\,485 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$), będzie towarzyszyło wydzielenie się 1 mola jonów srebra na elektrodzie dodatniej oraz przejście do roztworu 1 mola jonów srebra z elektrody ujemnej. Równocześnie z reakcjami elektrodowymi w ogniwie zachodzi wędrówka jonów związana z przepływem ładunku elektrycznego. Przez granicę rozdziału cieczy przepływa t_+ moli jonów srebra z roztworu o stężeniu c_1 do roztworu o stężeniu c_2 oraz t_- moli jonów azotanowych w kierunku przeciwnym. Sumaryczna zmiana polega na przejściu $1 - t_+ = t_-$ moli elektrolitu AgNO_3 z roztworu o stężeniu c_2 do roztworu o stężeniu c_1 .

Pionowa kropkowana kreska w schemacie omawianego ogniwa oznacza granicę zetknięcia się roztworów elektrolitów różniących się stężeniem. Na tej granicy tworzy się warstwa podwójna i powstaje różnica potencjałów nosząca nazwę potencjału dyfuzyjnego (E_d). Mechanizm powstawania potencjału dyfuzyjnego można wyjaśnić na przykładzie omawianego ogniwa w sposób następujący: ze względu na różnicę stężeń elektrolitu pojawia się dyfuzja, która zachodzi w kierunku od roztworu bardziej stężonego do mniej stężonego. Jeżeli kationy i aniony rozpatrywanego elektrolitu różnią się ruchliwością, wówczas jony poruszające się z większą prędkością wyprzedzają jony wolniejsze. Siły elektryczne, działające pomiędzy jonami różnego znaku, nie dopuszczają jednak do niezależnej dyfuzji obu rodzajów jonów. Jony poruszające się szybciej hamowane są przez jony poruszające się wolniej, a jony o mniejszej prędkości przyspieszane są przez jony szybsze. Powstaje w związku z tym warstwa

ładunków jednoimiennych, po której następuje bezpośrednio druga warstwa, złożona z wolniej poruszających się jonów przeciwnego znaku. Osiągnięty zostaje stan stacjonarny, charakteryzujący się określoną różnicą potencjałów między stykającymi się ze sobą roztworami, zwany potencjałem dyfuzyjnym. W tym stanie, osiąganym praktycznie natychmiast po zetknięciu się roztworów, szybkość dyfuzji kationów i anionów w kierunku roztworu rozcieńczonego będzie oczywiście jednakowa. W ogniwie stężeniowym zawierającym dwa roztwory azotanu(V) srebra o różnym stężeniu, podwójna warstwa dyfuzyjna zorientowana jest tak, że ładunki ujemne zwrócone są w stronę roztworu bardziej rozcieńczonego, gdyż jony azotanowe(V) poruszają się szybciej od jonów srebrnych.

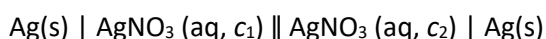
Należy zwrócić uwagę na fakt, że obecność dodatkowego skoku potencjału, jakim jest potencjał dyfuzyjny, wpływa na mierzoną wartość potencjału ogniwa (E_{ogn}). Ponieważ potencjał dyfuzyjny nie odpowiada stanowi równowagi układu, do wyznaczania wielkości termodynamicznych nie można korzystać z wartości E_{ogn} zawierającej ten potencjał. Aby otrzymać wartość E_{ogn} bez potencjału dyfuzyjnego, można obliczyć powstający potencjał dyfuzyjny na drodze teoretycznej albo próbować usunąć go w sposób doświadczalny.

Próby teoretycznego oszacowania wartości potencjału dyfuzyjnego podjęte przez Hendersona i Plancka opierały się na określonych uproszczonych modelach tego zjawiska. Ponadto uczynione przy wyprowadzeniu założenia są tylko wtedy dopuszczalne, gdy różnica stężeń obu roztworów jest niewielka. W tej sytuacji możliwa jest jedynie przybliżona ocena wartości potencjału dyfuzyjnego. Trudność zagadnienia polega na tym, że potencjał dyfuzyjny zależy od struktury warstwy dyfuzyjnej, a przez to od warunków doświadczenia. O strukturze warstwy dyfuzyjnej nie wiemy nic pewnego, zachodzi więc konieczność wprowadzenia pewnych założeń, umożliwiających wykonanie przybliżonych obliczeń. Równanie Hendersona ma stosunkowo skomplikowaną postać. Z ogólnego równania Hendersona wynikają jednak dla niektórych szczególnych przypadków prostsze zależności. Jeżeli na przykład po obu stronach ciekłego połączenia występuje ten sam elektrolit binarny o stężeniach c_1 i c_2 , wówczas równanie Hendersona przybiera postać:

$$E_d = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

gdzie R – stała gazowa ($R=8.314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} \right]$), T – temperatura [K].

Ze względu na trudności związane z obliczeniem potencjałów dyfuzyjnych (za wyjątkiem przypadków najprostszych) czyniono liczne próby opracowania takiej metody pomiaru E_{ogn} , która by pozwalała na zmniejszenie do minimum wpływu potencjału dyfuzyjnego. Najczęściej stosowaną metodą jest umieszczenie między roztworami tzw. klucza elektrolitycznego, wypełnionego stężonym roztworem elektrolitu, którego jony wykazują zbliżone ruchliwości ($t_- = t_+ \approx 0,5$). Przy zastosowaniu klucza elektrolitycznego do wcześniej omawianego ogniwa stężeniowego, schemat tego ogniwa zapisywany jest następująco:



Jeżeli roztwory elektrodowe oddzielone są kluczem elektrolitycznym (znak $\parallel$ w schemacie ogniwa), to przeniesienie nie następuje przez granicę zetknięcia roztworów elektrolitów, a jest jedynie wynikiem procesu elektrodowego. Z tego względu powyższe ogniwo należy do grupy ogniw stężeniowych bez przenoszenia.

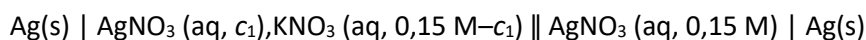
Klucz elektrolityczny to odwrócona U rurka wypełniona roztworem elektrolitu o jednakowej lub bardzo zbliżonej ruchliwości anionów i kationów (np. KNO_3). Działanie klucza elektrolitycznego

polega na tym, że na granicy dwóch roztworów bardzo znacznie różniących się stężeniami, potencjał dyfuzyjny jest praktycznie wyłącznie skutkiem dyfuzji elektrolitu zawartego w roztworze stężonym i jest w konsekwencji determinowany przez właściwości tego roztworu. Jeśli jony elektrolitu zawartego w tym roztworze mają praktycznie jednakowe ruchliwości, to potencjał dyfuzyjny na styku tego roztworu z dowolnym, rozcieńczonym roztworem w ogóle nie powstanie. Niezależnie od tego, potencjały dyfuzyjne powstające na granicach rurki wypełnionej stężonym roztworem danego elektrolitu są równe co do wartości bezwzględnej, a różne co do znaku, jeśli za jej pośrednictwem łączone są roztwory rozcieńczone. W konsekwencji, potencjały dyfuzyjne powstające na końcach klucza elektrolitycznego winny się wzajemnie kompensować nawet wtedy, gdy zawiera on elektrolit o jonach posiadających różne ruchliwości. W praktyce jednak klucz elektrolityczny nie eliminuje całkowicie potencjału dyfuzyjnego, pozostawiając resztkowy potencjał rzędu 1 [mV]. Możliwe jest jednak całkowite wyeliminowanie potencjału dyfuzyjnego i w konsekwencji otrzymanie ogniwa bez przenoszenia w sposób dokładny. W ogniwach takich nie ma granicy zetknięcia się dwóch roztworów, na której mógłby zachodzić proces dyfuzji i można je zrealizować przez szeregowie połączenie dwóch ogniw chemicznych bez ciekłych połączeń, różniących się jedynie stężeniem elektrolitu.

W wykonywanym ćwiczeniu do badanego roztworu dodaje się elektrolit obojętny, jakim jest KNO_3 , co ma na celu zmniejszenie potencjału dyfuzyjnego, uzyskanie roztworu o odpowiedniej sile jonowej, a także pozwala na zaniechanie zmian we współczynnikach aktywności AgNO_3 . Aktywność elektrolitu w roztworze zależy zarówno od jego stężenia, jak i od stężenia wszystkich innych jonów obecnych w danym roztworze. Zgodnie z prawem Lewisa-Randalla współczynniki aktywności elektrolitu mają taką samą wartość w różnych roztworach o takiej samej sile jonowej.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie ma na celu zmierzenie potencjału ogniw stężeniowych bez przenoszenia o schemacie:



dla $c_1(\text{AgNO}_3) = 0,040; 0,020; 0,010; 0,005; 0,003; 0,002 \text{ M}$ oraz porównanie otrzymanych wartości z wartościami obliczonymi teoretycznie na podstawie wzoru:

$$E_{\text{ogn}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

W lewym półogniwie znajduje się roztwór o zmiennym stężeniu AgNO_3 , do którego dodaje się KNO_3 aby uzyskać siłę jonową równą 0,15. Dodanie elektrolitu obojętnego, jakim jest KNO_3 ma na celu nie tylko zmniejszenie potencjału dyfuzyjnego, ale także pozwala na zaniedbanie zmian we współczynnikach aktywności AgNO_3 (prawo Lewisa-Randalla).

Przebieg pomiarów

- z 0,150 M roztworu AgNO_3 przygotowujemy w kolbkach, metodą rozcieńczeń roztwory o stężeniach 0,040, 0,020, 0,010, 0,005, 0,003 i 0,002 M, uzupełniając kolbkę 0,150 M roztworem KNO_3
- przygotowanymi roztworami AgNO_3 napełniamy zlewki do wysokości około 1 cm;
- w zlewce zawierającej 0,150 M AgNO_3 umieszczamy za pomocą uchwytu jedną z elektrod srebrnych, po uprzednim opłukaniu jej wodą destylowaną. Powstałe w ten sposób półogniwo będzie tzw. półogniwem wzorcowym, względem którego będą dokonywane dalsze pomiary;
- podobnie postępujemy z drugą elektrodą srebrną zanurzając ją w zlewce zawierającej roztwór o innym stężeniu AgNO_3 np. 0,002 M;
- otrzymane półogniwa łączymy za pomocą klucza elektrolitycznego napełnionego nasyconym roztworem KNO_3 ;
- za pomocą woltomierza mierzymy potencjał ogniwa, E_{ogn} , pomiaru dokonujemy kilkakrotnie; pierwszy raz po upływie 3 minut, a następnie po dalszych 3 i 2 minutach;
- budujemy ogniwa stężeniowe z półogniwa wzorcowego oraz półogniwa zawierającego kolejne stężenie AgNO_3 i dokonujemy pomiaru E_{ogn} ;

Obliczenia

- obliczamy teoretyczną wartość E_{ogn} na podstawie wzoru $E_{\text{ogn}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$;
- dla każdego ogniwa obliczamy wartość średnią ze zmierzonych wartości E_{ogn} i wykonujemy wykres zależności $E_{\text{ogn}} = a \ln \frac{c_2}{c_1}$;
- wyznaczamy współczynnik kierunkowy a otrzymanej prostej i porównujemy go z wartością teoretyczną;
- obliczamy odchylenie;
- wyniki zestawiamy w Tabeli 1;
- podajemy możliwe przyczyny różnic pomiędzy wartościami obliczonymi teoretycznie i wyznaczonymi doświadczalnie.

Tabela 1.

[illegible]