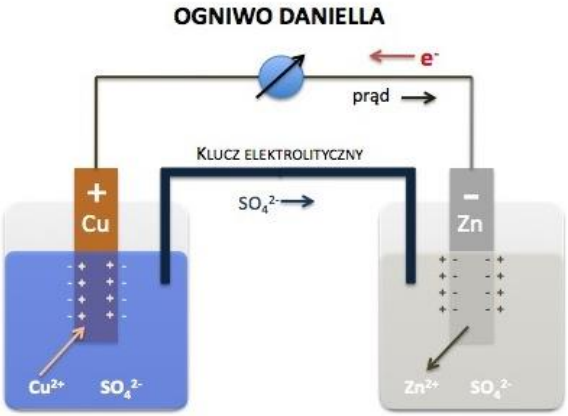
Pomiar siły elektromotorycznej ogniw i potencjałów półogniw

1. Wprowadzenie[1]

Ogniwo galwaniczne to układ złożony z dwóch półogniw (elektrod), które są połączone bezpośrednio za pomocą klucza elektrolitycznego oraz przewodnika metalicznego. Powstająca energia elektryczna tworzy się wskutek samorzutnego przebiegu reakcji utleniania i redukcji. Energia reakcji chemicznych zamieniana jest na energię elektryczną. Przykładowym ogniwem może być ogniwo Daniella, którego schemat zgodnie z konwencją sztokholmską zapisujemy następująco:

$$(-)\ Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu\ (+)$$



Półogniwo jest to układ złożony z elektrody, która jest zanurzona w roztworze elektrolitu. Elektroda to natomiast metaliczna część półogniwa. Elektroda dodatnia, czyli katoda, to w tym przypadku blaszka miedziana, a elektroda ujemna, czyli anoda, to blaszka cynkowa. Na katodzie zachodzi redukcja, a na anodzie utlenianie. Klucz elektrolityczny to rodzaj półprzepuszczalnej przegrody lub naczynia z elektrolitem. Dla celów pomiarowych stosuje się w laboratoriach klucze w postaci szklanej rurki wygiętej w kształcie litery U, wypełnionej stężonym roztworem elektrolitu (np. KCl w żelatynie agarowej), z przegrodami porowatymi na końcach. Rolą klucza elektrolitycznego jest zapewnienie przepływu prądu elektrycznego między półogniwami i jednocześnie uniemożliwienie mieszania się elektrolitów wchodzących w skład półogniw, a także eliminacja niepożądanego efektu dyfuzyjnego, który jest wynikiem różnicy potencjałów elektrycznych na granicy zetknięcia się roztworów o różnych aktywnościach jonów. Dzieję się tak, ponieważ dyfundujące jony dodatnie i ujemne wykazują różną szybkość. Ogniwa, w których występuje potencjał dyfuzyjny noszą nazwę ogniw z przenoszeniem.

Mając kompletne ogniwo galwaniczne możemy obliczyć jego siłę elektromotoryczną (SEM), czyli różnicę potencjałów elektrod ogniwa w warunkach quasi-statycznego przepływu prądu:

$$\mathbf{SEM = \varphi_{katody} - \varphi_{anody}}$$

Aby wyznaczyć SEM danego ogniwa należy wykonać pomiar za pomocą miernika elektrycznego albo wyznaczyć go przy pomocy półogniwa. Jeżeli zdecydujemy się na drugą opcję, najpierw musimy wyznaczyć potencjały półogniw, z których jest zbudowane ogniwo. W tym celu stosujemy elektrodę porównawczą (elektrodę odniesienia), np. chlorosrebrową, której potencjał jest stały bez względu na zmianę czynników zewnętrznych, np. stężenia. Służy ona, jako punkt odniesienia przy bezprądowym pomiarze potencjałów innych elektrod.

Zapisując schematy ogniw, musimy pamiętać o podstawowych zasadach konwencji sztokholmskiej. Granicę faz (np. elektroda - roztwór) zaznaczamy za pomocą pojedynczej kreski pionowej |, natomiast klucz elektrolityczny zapisujemy jako dwie pionowe kreski ||. Z lewej strony schematu (jako lewe półogniwo) zapisujemy anodę, na której zachodzi utlenianie, a z prawej strony (jako prawe półogniwo) zapisujemy katodę, na której zachodzi redukcja.

[1] Wykonały: Magdalena Kowacka, Elżbieta Bzówka, Mariola Kieblesz (G20I1, Z2, 2016/2017 L).

Siła elektromotoryczna ogniwa zależy od stężeń reagentów, a także od czynników zewnętrznych (temperatury i ciśnienia). Zależność SEM od stężeń, czyli od aktywności reagentów przedstawia równanie Nernsta. Rozważmy ogniwo, w którym przebiega reakcja:

$$aA + bB + ... = cC + dD + ...$$

Równanie Nernsta przyjmuje wtedy postać:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C{}^c a_D{}^d}{a_A{}^a a_B{}^b} .....$$

Gdzie:

n - liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa,
F - stała Faradaya równa 96485 $C \cdot mol^{-1}$,
R - stała gazowa równa 8,314 $J \cdot K^{-1}$ mol^{-1},
T - temperatura wyrażona w kelwinach,
a_i - aktywności reagentów,
E^0 - standardowa SEM ogniwa.

2. Zadania do wykonania.

2.1. Wyznaczyć potencjały wszystkich półogniw podanych przez prowadzącego względem półogniwa porównawczego.
2.2. Z badanych półogniw skomponować ogniwa i zmierzyć ich siłę elektromotoryczną.
2.3. Zmierzyć siłę elektromotoryczną ogniw stężeniowych podanych przez prowadzącego.
2.4. Zmierzyć siłę elektromotoryczną ogniw różniących się aktywnością jonów w przestrzeni anodowej i katodowej lub zawartością metalu w materiale elektrody, podanych przez prowadzącego.

3. Aparatura i materiały

3.1. Miernik uniwersalny o wysokiej impedancji wejściowej ($\geq$ 1 MΩ).
3.2. Kable z końcówkami i złączami bananowymi - 2 szt.
3.3. Elektrody metalowe (Al, Zn, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, mosiądz).
3.4. Elektroda porównawcza (chlorosrebrowa lub kalomelowa).
3.5. Klucz elektrolityczny.
3.6. Odpowiednie szkło laboratoryjne.
3.7. Termostat.

4. Odczynniki

4.1. azotan glinu	siarczan glinu		
4.2. azotan cynkowy	siarczan cynkowy	octan cynkowy	
4.3. azotan kadmowy	siarczan kadmowy		
4.4. azotan miedziowy	siarczan miedziowy	octan miedziowy	chlorek miedziowy
4.5. azotan niklawy	siarczan niklawy		
4.6. azotan ołowiawy	octan ołowiawy		
4.7. azotan żelazowy	chlorek żelazowy		
4.8. chlorek cynawy	siarczan cynawy		
4.9. chlorek potasu			
4.10. chlorek sodu			

UWAGA: Odczynniki pobiera się w miarę potrzeby od technika obsługującego pracownię.

5. Sposób wykonania ćwiczenia

5.1. Instrukcja obsługi miernika uniwersalnego.

- DCV – Napięcie stałe (zakresy: 200 mV, 2000 mV, 20 V, 200 V, 1000 V).
- V Ω - Gniazdo pomiarowe napięcia lub oporu ("gorące", HI, czerwone).
- COM – Gniazdo pomiarowe tzw. masa ("zimne", LO, czarne).

W celu dokonania pomiaru, przełącznik zakresów ustawić na DCV 200 mV (w razie potrzeby zwiększyć zakres na 2000 mV) i połączyć elektrody badanego ogniwa z miernikiem. Wyniki będą wyświetlane w mv.

UWAGA: Proszą zwracać uwagę na biegunowość miernika. Uzyskany dodatni wynik pomiaru SEM oznacza, że do gniazda miernika [V Ω] ("gorącego") podłączono elektrodę o wyższym potencjale, a wynik ujemny oznacza, że do gniazda [V Ω] podłączono elektrodę o niższym potencjale.

Rysunek 1 płyta przednia miernika uniwersalnego

5.2. Wykonanie ćwiczenia.

5.2.1. Przykładowe dane startowe.

Zespół nr	**Półogniwo 1**				**Półogniwo II**				temp [°C]
	Elektroda	Elektrolit [mol/dm^3]			Elektroda	Elektrolit [mol/dm^3]			
		Rodzaj	C_1	C_2		Rodzaj	C_1	C_2	
1	Potencjały półogniw								
	Cu	$CuSO_4$	0,30	$0,1 \cdot C_1$	elektroda chlorosrebrowa				
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,30	$0,1 \cdot C_1$					
	Zn	$ZnSO_4$	0,30	$0,1 \cdot C_1$					
	Zn	$Zn(NO_3)_2$	0,30	$0,1 \cdot C_1$					
	SEM ogniw								
	Cu	$CuSO_4$	0,30	-	Zn	$ZnSO_4$	0,30	-	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,30	-	Zn	$Zn(NO_3)_2$	0,30	-	
	Cu	$CuSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	Zn	$ZnSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	Zn	$Zn(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Ogniwa stężeniowe								
	Cu	$CuSO_4$	0,30	-	Cu	$CuSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,30	-	Cu	$Cu(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Zn	$ZnSO_4$	0,30	-	Zn	$ZnSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Zn	$Zn(NO_3)_2$	0,30	-	Zn	$Zn(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Ogniwa aktywnościowe								
	Cu	$CuSO_4$	0,30	-	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,30	-	
	Cu	$CuSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	Cu	$Cu(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Zn	$ZnSO_4$	0,30	-	Zn	$Zn(NO_3)_2$	0,30	-	
	Zn	$ZnSO_4$	-	$0,1 \cdot C_1$	Zn	$Zn(NO_3)_2$	-	$0,1 \cdot C_1$	
	Cu	$CuSO_4$	0,30	-	Mosiądz	$CuSO_4$	0,30	-	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,30		Mosiądz	$Cu(NO_3)_2$	0,30		

Zespół nr	**Półogniwo 1**				**Półogniwo II**				temp [°C]
	Elektroda	Elektrolit [mol/dm^3]			Elektroda	Elektrolit [mol/dm^3]			
		Rodzaj	C_1	C_2		Rodzaj	C_1	C_2	
2	Potencjały półogniw								
	Cu	$CuSO_4$	0,20	$0,2 \cdot C_1$	nasycona elektroda kalomelowa				
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,20	$0,2 \cdot C_1$					
	Al	$Al_2(SO_4)_3$	0,20	$0,2 \cdot C_1$					
	Al	$Al(NO_3)_3$	0,20	$0,2 \cdot C_1$					
	SEM ogniw								
	Cu	$CuSO_4$	0,20	-	Al	$Al_2(SO_4)_3$	0,20	-	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,20	-	Al	$Al(NO_3)_3$	0,20	-	
	Cu	$CuSO_4$	-	$0,2 \cdot C_1$	Zn	$Al_2(SO_4)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	-	$0,2 \cdot C_1$	Zn	$Al(NO_3)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Ogniwa stężeniowe								
	Cu	$CuSO_4$	0,20	-	Cu	$CuSO_4$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,20	-	Cu	$Cu(NO_3)_2$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Al	$Al_2(SO_4)_3$	0,20	-	Al	$Al_2(SO_4)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Al	$Al(NO_3)_3$	0,20	-	Al	$Al(NO_3)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	
	Ogniwa aktywnościowe								
	Al	$Al_2(SO_4)_3$	0,20	-	Al	$Al(NO_3)_3$	0,20	-	
	Al	$Al_2(SO_4)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	Al	$Al(NO_3)_3$	-	$0,2 \cdot C_1$	
3	itd.	itd.	itd.	itd.	itd.	itd.	itd.	itd.	itd.

5.2.2. Pomiar potencjałów półogniw.

a) Przygotować w małych zlewkach roztwory elektrolitów.
b) Włączyć termostat i nastawić go na zadaną temperaturę (jeśli temperatura ma być inna niż temperatura pokojowa) lub odczytać temperaturę otoczenia.
c) Zlewkę z roztworem elektrolitu umieścić w termostacie.
d) Po osiągnięciu przez elektrolit zadanej temperatury, włożyć do zlewki elektrodę metalową zaś elektrodę porównawczą do roztworu 3M NaCl.
e) Połączyć roztwory kluczem elektrolitycznym.
f) Połączyć elektrody z miernikiem uniwersalnym.
g) Zmierzyć różnicę potencjałów między zadanym półogniwem i półogniwem porównawczym.
h) Pomiar powtórzyć dla pozostałych półogniw.

5.2.3. Pomiar siły elektromotorycznej ogniw.

a) Przygotować w małych zlewkach roztwory elektrolitów.
b) Włączyć i nastawić na zadaną temperaturę termostat (o ile potrzebny) lub odczytać temperaturę otoczenia.
c) Zlewki z roztworami elektrolitów umieścić w termostacie.
d) Po osiągnięciu przez elektrolity zadanej temperatury, włożyć do zlewek odpowiednie elektrody metalowe.
e) Połączyć elektrody z miernikiem uniwersalnym.
f) Połączyć zlewki z elektrolitami kluczem elektrolitycznym i odczytać różnicę potencjałów między elektrodami.
g) Pomiar powtórzyć dla pozostałych ogniw.

6. Opracowanie wyników.

a) Obliczyć potencjały badanych półogniw dla podanych stężeń i temperatur względem standardowej elektrody wodorowej, na podstawie potencjału elektrody porównawczej odczytanego z informacji umieszczonej przy stanowisku badawczym.
b) Obliczyć teoretycznie potencjały półogniw na podstawie stężeń oraz na podstawie aktywności jonów w roztworze i porównać je z potencjałami wyznaczonymi doświadczalnie (wzory podane są na stronie internetowej https://fizyczna.pk.edu.pl).
c) Obliczyć SEM badanych ogniw na podstawie zmierzonych potencjałów półogniw i porównać je z SEM ogniw zmierzonymi bezpośrednio.
d) Obliczyć teoretycznie SEM badanych ogniw na podstawie stężeń oraz na podstawie aktywności jonów w roztworze (wzory podane są na stronie internetowej https://fizyczna.pk.edu.pl) i porównać je z SEM zmierzonymi bezpośrednio.
e) Podać przebieg reakcji zachodzących w badanych ogniwach oraz obliczyć ΔG tych reakcji dla danej temperatury, korzystając z pomiarów SEM ogniw.
f) Przeprowadzić analizę błędów i wyciągnąć wnioski.

7. Bibliografia.

Peter W. Atkins	Chemia fizyczna
Rudolf Brdička	Podstawy chemii fizycznej
Gordon Barrow	Chemia fizyczna
Praca zbiorowa	Chemia fizyczna
K. Pigoń Z.Ruziewicz	Chemia fizyczna
Praca zbiorowa	Eksperymentalna chemia fizyczna
Sobczyk, Kisza	Elektrochemia I, Jonika