OGNIWA STĘŻENIOWE - WYZNACZANIE LICZB PRZENOSZENIA

Ogniwa stężeniowe są zbudowane z dwóch identycznych elektrod, zanurzonych w dwóch roztworach tego samego elektrolitu, różniących się aktywnościami. Źródłem SEM ogniw stężeniowych jest praca przeniesienia elektrolitu z roztworu a wyższej aktywności do roztworu o niższej aktywności. W zależności od typu granicy zetknięcia dwóch roztworów elektrolitu rozróżniamy ogniwa stężeniowe z przenoszeniem i bez przenoszenia jonów.

Przeprowadźmy bilans materiałowy wynikający z przepływu ładunku 1 faradaya (96500 C) w następującym ogniwie:

$$- Ag \,|\, AgNO_3\ (a_2) \,\vdots\, AgNO_3\ (a_1) \,|\, Ag + \qquad (1)$$

gdzie: $a_1 > a_2$

Na anodzie (ujemny biegun ogniwa), w wyniku reakcji utleniania powstaje jeden mol jonów Ag^+. Przez granicę rozdziału cieczy przepływa t_+ moli jonów srebra z roztworu o aktywności a_2 do roztworu o aktywności a_1. Sumaryczna zmiana w obszarze anodowym wynosi zatem $(1 - t_+)$ moli = t_- moli jonów Ag^+. W tym samym czasie t_- moli jonów NO_3^- migruje do tego obszaru. Na katodzie (dodatni biegun ogniwa) wydziela się 1 mol jonów srebra. Jednocześnie do obszaru katodowego wpływa t_+ moli jonów Ag^+. Sumaryczna zmiana w przestrzeni katodowej wynosi zatem $(-1 + t_+) = -t_-$ jonów Ag^+. Jednocześnie z tego obszaru wypływa t_- moli jonów NO_3^-.

Reakcje elektrodowe:

Anoda (-): $Ag \rightarrow Ag^+ + \bar{e}$

Bilans materiałowy dla ładunku 1 F

Jon	Efekt reakcji	Efekt migracji	Zmiana całkowita
Ag^+	+1	$-t_+$	t_-
NO_3^-	0	t_-	t_-

Katoda (+): $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$

Bilans materiałowy dla ładunku 1 F

Jon	Efekt reakcji	Efekt migracji	Zmiana całkowita
Ag^+	-1	$+t_+$	$-t_-$
NO_3^-	0	$-t_-$	$-t_-$

Entalpia swobodna reakcji w ogniwie, gdy przez roztwór przepływa 1 mol elektronów, wynosi:

$$\Delta G = t_- \left\{ \mu(Ag^+, (a_+)_1) - \mu(Ag^+, (a_+)_2) + \mu(NO_3^-, (a_-)_1) - \mu(NO_3^-, (a_-)_2) \right\} \qquad (2)$$

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

$$\Delta G = t_{-} RT \cdot \ln \frac{(a_+)_1 \cdot (a_-)_1}{(a_+)_2 \cdot (a_-)_2} \tag{3}$$

siła elektromotoryczna tego ogniwa wyraża się równaniem

$$SEM = \frac{-\Delta G}{F} = t_{-} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_+)_1 \cdot (a_-)_1}{(a_+)_2 \cdot (a_-)_2} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} - \left[t_{+} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} - t_{-} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \right] \tag{4}$$

Z równania (4} wynika, że siła elektromotoryczna ogniwa stężeniowego z przenoszeniem, tj. ogniwa, w którym jony i cząsteczki rozpuszczalnika mogą swobodnie przechodzić przez diafragmę rozdzielającą dwa półogniwa, a przy tym uniemożliwiającą mechaniczne mieszanie się roztworów, składa się z różnicy odpowiednich potencjałów elektrod oraz potencjału dyfuzyjnego, występującego na granicy zetknięcia roztworów o różnych aktywnościach. Ogniwo takie zapisujemy schematem:

$$- \mathrm{M} \,|\, \mathrm{MA}\,(a_2) \,\vdots\, \mathrm{MA}\,(a_1) \,|\, \mathrm{M} + \tag{5}$$

$$a_2 < a_1$$

Jeżeli przyjmiemy, że $a_+ \cdot a_- = (a_\pm)^2$, to przekształcając równanie (4), otrzymamy

$$SEM_{z\,przen.} = 2t_{-} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \tag{6}$$

W ogólnym przypadku, gdy elektrolit dysocjuje na ν jonów, wśród których jest ν_+ kationów i ν_- anionów, a liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej wynosi z, równanie (6) przyjmuje postać

$$SEM_{z\,przen.} = t_{-} \cdot \frac{\nu}{\nu_+} \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \tag{7}$$

lub

$$SEM_{z\,przen.} = t_{-} \cdot \frac{\nu}{\nu_+} \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \tag{8}$$

w zależności od tego, czy elektrody są odwracalne względem kationów (równanie 7) czy anionów (równanie 8).

Jeżeli z wcześniej opisanego układu wyeliminujemy potencjał dyfuzyjny, wówczas otrzymamy ogniwo stężeniowe bez przenoszenia, którego siła elektromotoryczna określona jest tylko przez różnicę potencjałów obu elektrod. Schemat takiego ogniwa zapisujemy następująco:

$$- \mathrm{M} \,|\, \mathrm{MA}\,(a_2) \,\|\, \mathrm{MA}\,(a_1) \,|\, \mathrm{M} + \tag{9}$$

$$a_2 < a_1$$

Siła elektromotoryczna ogniwa (9) wynikająca z równania (4) jest równa

$$SEM_{bez\ przen.} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} \tag{10}$$

Zgodnie z definicją średniej aktywności $a_\pm$

$$\left[\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}\right]^2 = \frac{(a_+)_1 \cdot (a_-)_1}{(a_+)_2 \cdot (a_-)_2}$$

Jeżeli założyć, że

$$\frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} \approx \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$$

wówczas

$$\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \approx \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2}$$

a siła elektromotoryczna ogniwa bez przenoszenia jest równa

$$SEM_{bez\ przen.} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \tag{11}$$

Potencjał dyfuzyjny eliminuje się za pomocą tzw. klucza elektrolitycznego, łączącego obydwa roztwory. Klucz elektrolityczny jest rurką odpowiedniego kształtu, zamkniętą na obu końcach materiałem porowatym i wypełnioną stężonym roztworem 1-1 wartościowego elektrolitu, którego kation i anion mają jednakowe lub bardzo zbliżone liczby przenoszenia (np. roztwory KCl, NH_4NO_3). Jony w roztworze klucza występują w dużym nadmiarze w stosunku do jonów w przestrzeniach elektrodowych i w związku z tym prawie całkowicie realizują transport ładunku przez obie granice faz. Dzięki podobnym liczbom przenoszenia kationów i anionów oba nowo powstałe potencjały dyfuzyjne są małe i przeciwnie skierowane tak, że wypadkowy potencjał dyfuzyjny można pominąć. Inną metodą obniżenia potencjału dyfuzyjnego jest dodawanie do układu obojętnego elektrolitu, którego stężenie znacznie przekracza stężenie jonów w obu roztworach. Wadą tej metody jest to, że nadmiar elektrolitu obojętnego wpływa na aktywność jonów potencjałotwórczych.

Z porównania równań (6) i (11) wynika, że z pomiarów siły elektromotorycznej takich samych ogniw z przenoszeniem i bez przenoszenia można wyznaczać liczby przenoszenia jonów

$$t_- = \frac{SEM_{z\ przen.}}{2SEM_{bez\ przen.}} \tag{12}$$

i t_+ z zależności

$$t_+ = 1 - t_- \tag{13}$$

Zagadnienia do opracowania

1. Pomiary *SEM.*
2. Ogniwa stężeniowe z przenoszeniem.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

3. Ogniwa stężeniowe bez przenoszenia.
4. Liczby przenoszenia - metody wyznaczania.

Literatura

1. Chemia fizyczna. Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, s. 1055-1058.
2. Koryta J., Dvořák J., Boháčková V.: *Elektrochemia,* PWN, Warszawa 1980, s. 155-156, 172-174.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna,* PWN, Warszawa 1986, s. 255-259.
4. Atkins P. W. *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001, s. 240 -254, 715-721.

Aparatura

Kompensator z galwanometrem lub wysokooporowy miernik potencjału, elektrody srebrowe, klucz elektrolityczny, szkło laboratoryjne.

Odczynniki
0.1 M $AgNO_3$, 0.01 M $AgN0_3$, 0.001 M $AgNO_3$, 2 M NH_4NO_3

Wykonanie ćwiczenia

1. Zbudować (zgodnie ze schematem w tabeli 1) trzy ogniwa stężeniowe bez przenoszenia (klucz elektrolityczny napełniony roztworem 2 M NH_4N0_3) i zmierzyć ich *SEM.*
2. Zbudować (zgodnie ze schematem w tabeli 1) trzy ogniwa stężeniowe z przenoszeniem (klucz elektrolityczny napełnić roztworem 0.1 M $AgNO_3$) i zmierzyć ich *SEM.*

Tabela 1

Lp.	Ogniwo	SEM[V] zmierzona	$SEM_{bez\ przen.}$ obliczona
1	Ag | $AgNO_3$ (0.001 M) ‖ $AgNO_3$ (0.01 M) | Ag		
2	Ag | $AgNO_3$ (0.001 M) ‖ $AgNO_3$ (0.1 M) | Ag		
3	Ag | $AgNO_3$ (0.01 M) ‖ $AgNO_3$ (0.1 M) | Ag		
4	Ag | $AgNO_3$ (0.001 M) ⁞ $AgNO_3$ (0.01 M) | Ag		
5	Ag | $AgNO_3$ (0.001 M) ⁞ $AgNO_3$ (0.1 M) | Ag		
6	Ag | $AgNO_3$ (0.01 M) ⁞ $AgNO_3$ (0.1 M) | Ag		

Opracowanie wyników

1. Na podstawie równania (11) obliczyć siłę elektromotoryczną ogniw bez przenoszenia jonów. Uzyskane wyniki porównać z danymi pomiarowymi. Współczynniki aktywności jonów srebra w roztworach azotanu srebra o stężeniach 0.1 M, 0.01 M, 0.001 M, w temperaturze 298 K wynoszą odpowiednio: 0.734, 0.900, 0.965.
2. Na podstawie równań (12) i (13) obliczyć liczby przenoszenia jonów srebrowych i azotanowych dla trzech par roztworów $AgNO_3$. Uzyskane wyniki porównać z danymi tablicowymi.
3. Przedyskutować uzyskane wyniki.

WYZNACZANIE STAŁEJ ROZPUSZCZALNOŚCI Z POMIARÓW *SEM*

Potencjał chemiczny μ jest dla czystej substancji funkcją temperatury i ciśnienia, a zatem dla określonej temperatury i ciśnienia ma wartość stałą. W stanie równowagi, w układach wieloskładnikowych i wielofazowych, potencjał chemiczny każdego składnika musi mieć we wszystkich fazach tę samą wartość.

W roztworze nasyconym, czyli pozostającym w równowadze z czystą substancją, potencjał chemiczny tej substancji jest w stałej temperaturze i ciśnieniu stały

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = const \qquad (1)$$

gdzie: a - aktywność substancji w roztworze nasyconym,

μ^0- potencjał standardowy.

Z równania (1) wynika, że w roztworze nasyconym a = const.

Jeżeli substancją nasycającą roztwór jest sól dysocjująca według równania

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ M^{(\nu_-)^+} + \nu_- A^{(\nu_+)^-} \qquad (2)$$

to jej aktywność jest stała i zgodnie z definicją średniej aktywności elektrolitu wyraża się wzorem

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} = const \qquad (3)$$

gdzie: $\nu = \nu_+ + \nu_-$

skąd: $$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = L_a \qquad (4)$$

Stała L_a, określona równaniem (4) jest stałą rozpuszczalności (iloczynem rozpuszczalności), wyrażonym za pomocą aktywności. Jeżeli aktywność każdego jonu wyrazi się w postaci iloczynu jego stężenia przez odpowiedni współczynnik aktywności, to równanie (4) przybierze postać

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} \cdot f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-} = L_a \qquad (5)$$

Po wprowadzeniu średniego współczynnika aktywności elektrolitu $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, zdefiniowanego jako

$$f_\pm = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-}} \qquad (6)$$

otrzymamy

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} \cdot f_\pm^{\nu} = L_a \qquad (7)$$

W roztworze o małej sile jonowej współczynnik aktywności jest bliski jedności i równanie (7) przybiera przybliżoną postać

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} = L_a$$

Prawo stałej rozpuszczalności stosuje się bardzo często w tej właśnie postaci.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Stałą rozpuszczalności można wyznaczyć analitycznie, metodą konduktometryczną lub na podstawie znajomości potencjałów standardowych odpowiednich półogniw pierwszego i drugiego rodzaju. Metoda wyznaczania stałej rozpuszczalności zastosowana w tym ćwiczeniu polega na znalezieniu stężenia jonów metalu trudno rozpuszczalnej soli z pomiarów *SEM* ogniwa stężeniowego bez przenoszenia. Ogniwo jest zbudowane z elektrod odwracalnych względem kationów trudno rozpuszczalnej soli. W jednym półogniwie elektrolitem jest łatwo rozpuszczalna sól metalu elektrody, a w drugim roztwór nasycony trudno rozpuszczalnej soli, ze znanym analitycznie nadmiarem soli o wspólnym anionie.

Zagadnienia do opracowania

1. Równowaga procesu rozpuszczania. Stała rozpuszczalności.
2. Metody pomiaru *SEM.*

Literatura

1. *Chemia fizyczna,* praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, s. 1043-1046, 1062.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z. *Chemia fizyczna,* PWN, Warszawa 1986, s. 285-286.
3. Atkins P. W. *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001, s. 254-255.

Aparatura

Wysokooporowy miernik potencjału lub kompensator z galwanometrem, dwie elektrody srebrne, szkło laboratoryjne.

Odczynniki

0.01 M $AgN0_3$, 0.01 M KCI, 0.01 M KI, 2 M NH_4NO_3, stężony roztwór amoniaku, stężony roztwór wodny $Na_2S_20_3$.

Wykonanie ćwiczenia

1. Sporządzić nasycony roztwór chlorku srebrowego przez wytrącenie AgCl z 5 cm^3 0.01 M $AgNO_3$ za pomocą 7 cm^3 0.01 M KCI. Zbudować z użyciem elektrod srebrnych ogniwo

   - Ag │roztw. nas. AgCl ‖0.01 M $AgNO_3$ │Ag +

i zmierzyć jego *SEM.*

2. Do nasyconego roztworu AgCI dodawać kroplami NH_40H aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. Zmierzyć *SEM* nowo powstałego ogniwa:

   - Ag │ $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ‖0.01 M $AgNO_3$ │Ag +

3. Sporządzić nasycony roztwór jodku srebrowego przez wytrącenie AgI z 5 cm^3 0.01 M $AgN0_3$ za pomocą 7 cm^3 0.01 M KI. Zbudować ogniwo

   - Ag│roztw. nas. AgI ‖0.01 M $AgN0_3$│Ag +

i zmierzyć jego *SEM.*

4. Rozpuścić osad przez dodanie stężonego roztworu $Na_2S_2O_3$ i zmierzyć *SEM* ogniwa:

   -Ag │$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ ‖0.01 M $AgNO_3$│Ag +

Opracowanie wyników

1. Ze wzoru Nernsta obliczyć koncentrację jonów Ag^+ w roztworze będącym w równowadze z AgCl. Znając, z nadmiaru odczynnika strącającego, stężenie jonów Cl, obliczyć stałą rozpuszczalności AgCl.

2. Obliczyć stężenie wolnych jonów Ag^+ w amoniakalnym roztworze.

3. Ze wzoru Nernsta obliczyć koncentrację jonów Ag^+ w roztworze będącym w równowadze z AgI. Znając stężenie wolnych jonów jodkowych, obliczyć stałą rozpuszczalności AgI.

4. Obliczyć stężenie wolnych jonów Ag^+ w roztworze tiosiarczanowym.

5. Obliczone wartości stężeń jonów Ag^+ i stałych rozpuszczalności zestawić w tabelce i porównać z wartościami tablicowymi.

6. Na podstawie otrzymanych wyników wytłumaczyć, dlaczego AgCl rozpuszcza się w amoniaku, a AgI nie rozpuszcza się w tym roztworze, natomiast rozpuszcza się w roztworze tiosiarczanu.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego