

Ćwiczenie 5K

Wyznaczanie liczb przenoszenia oraz ruchliwości jonów w polu elektrycznym.

1. Przewodnictwo elektryczne roztworów

Elektrochemia zajmuje się relacjami między zjawiskami chemicznymi, a przepływem ładunku. Przedmiotem jej badań są, zatem przewodnictwo elektrolityczne (konduktometria), powstawanie różnicy potencjału pod wpływem przebiegających reakcji chemicznych (potencjometria), jak również reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego (elektroliza).

Zdolność ciał materialnych do przenoszenia ładunków pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego określana jest mianem **przewodnictwa elektrycznego**. Pod względem mechanizmu przewodnictwo elektryczne dzieli się na: elektronowe (zachodzi m.in. w metalach) i jonowe (zachodzi w gazach, cieczach i kryształach jonowych). O ile w metalach za przewodzenie prądu opowiadają elektrony, to w roztworach elektrolitów pod wpływem przyłożonego napięcia przemieszczają się jony (kationy i aniony). Ponieważ masy jonów znacznie przewyższają masy elektronów, to wędrówce kationów i anionów towarzyszy znacznie większy opór niż w przypadku elektronów. Dlatego też roztwory elektrolitów wykazują mniejsze przewodnictwo niż metale. Ponadto w roztworach elektrolitów, aniony i kationy poruszają się w przeciwnych kierunkach, więc podczas tej wędrówki pola elektryczne jonów obdarzone przeciwnymi znakami "przeszkadzają" sobie nawzajem. Miarą przewodnictwa elektrolitu jest *przewodnictwo właściwe* (κ), które określa zdolność przewodzenia prądu przez jednostkową objętość roztworu umieszczoną pomiędzy elektrodami o jednostkowej powierzchni efektywnej. Jednostką przewodności jest **Siemens** ($1\text{S} = 1\Omega^{-1}$), który jak widać w zapisie jest odwrotnością Ohma (oporności). Przewodnictwo właściwe roztworu silnie zależy od liczby jonów obecnych w roztworze, czyli możemy powiedzieć, że silnie zależy od stężenia roztworu elektrolitu. Wielkością, która pozwala na łatwe porównanie zdolności przewodzenia prądu przez różne elektrolity jest *przewodnictwo molowe* (λ). Określa ono zdolność przewodzenia prądu przez objętość roztworu zawierającą 1 mol ładunków dowolnego znaku, dodatnich lub ujemnych, znajdującą się pomiędzy elektrodami o jednostkowej powierzchni efektywnej. Przewodnictwo molowe można obliczyć dzieląc przewodnictwo właściwe (κ) przez stężenie ładunków (c) dowolnego znaku:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

Przewodnictwo molowe zależy od stężenia ładunków (c). Dla elektrolitów wpływ stężenia na przewodnictwo molowe opisuje doświadczalna zależność Kohlrauscha:

$$\lambda = \lambda^0 - a \cdot \sqrt{c} \quad (2)$$

gdzie: λ^0 jest molowym przewodnictwem granicznym (przewodnictwem 1 mola ładunków dowolnego znaku w roztworze nieskończenie rozcieńczonym).

Molowe przewodnictwo graniczne dla elektrolitów można wyznaczyć przez ekstrapolację doświadczalnej zależności $\lambda = f(\sqrt{c})$ lub z prawa niezależnej wędrówki jonów, sformułowanego przez Kohlrauscha: $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$.

2. Ruchliwość jonów i liczby przenoszenia

Jeżeli do roztworu zanurzymy dwie płaskie elektrody i przyłożymy do nich stałe napięcie zewnętrzne, to wytworzymy między nimi w przybliżeniu jednorodne pole elektryczne, którego natężenie (E) równe jest gradientowi potencjału U/l

$$E = \frac{U}{l} \quad (3)$$

gdzie: E – natężenie pola elektrycznego; U – napięcie między elektrodami; l – odległość między elektrodami

Na jony oraz inne cząstki obdarzone ładunkiem, pole elektryczne oddziałuje siłą kulombowską (F), która jest wprost proporcjonalna do natężenia pola i ładunku (q):

$$F = Eq = \frac{U}{l} q = \frac{U}{l} ze \quad (4)$$

gdzie: z – wartościowość jonu; e – ładunek elektronu ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

Pod wpływem siły (F) jon o masie (m) uzyskuje przyspieszenie proporcjonalne do (F). Wraz ze wzrostem prędkości jonu rośnie także opór ośrodka zwany siłą tarcia wewnętrznego, (F'). Siła tarcia wewnętrznego skierowana jest przeciwnie do kierunku ruchu i wynosi, zgodnie z równaniem Stokesa:

$$F' = 6\pi r \eta v \quad (5)$$

gdzie: r – promień cząstki kulistej; v – prędkość; η – lepkość ośrodka zależna od takich czynników, jak: rodzaj ośrodka, stężenie rozpuszczonej w nim substancji, temp. i ciśnienie

Początkowo przyspieszony ruch jonów bardzo szybko przechodzi w jednostajny (od momentu, gdy siła kulombowska F zostanie zrównoważona przez siłę tarcia wewnętrznego (F'). Prędkość tego ruchu dla każdego jonu w danym środowisku zależy od stężenia pola elektrycznego. Z równań (4) i (5) wynika, że:

$$v = \frac{Eq}{6\pi r \eta} \quad (6)$$

Chcąc porównać szybkości ruchu różnych jonów w polu elektrycznym, należy znormalizować warunki. Porównuje się więc prędkości jonów w polu elektrycznym o natężeniu jednostkowym (1 V/m). Prędkość poruszania się jonu pod wpływem pola elektrycznego o natężeniu jednostkowym nazywamy *ruchliwością jonu* (u):

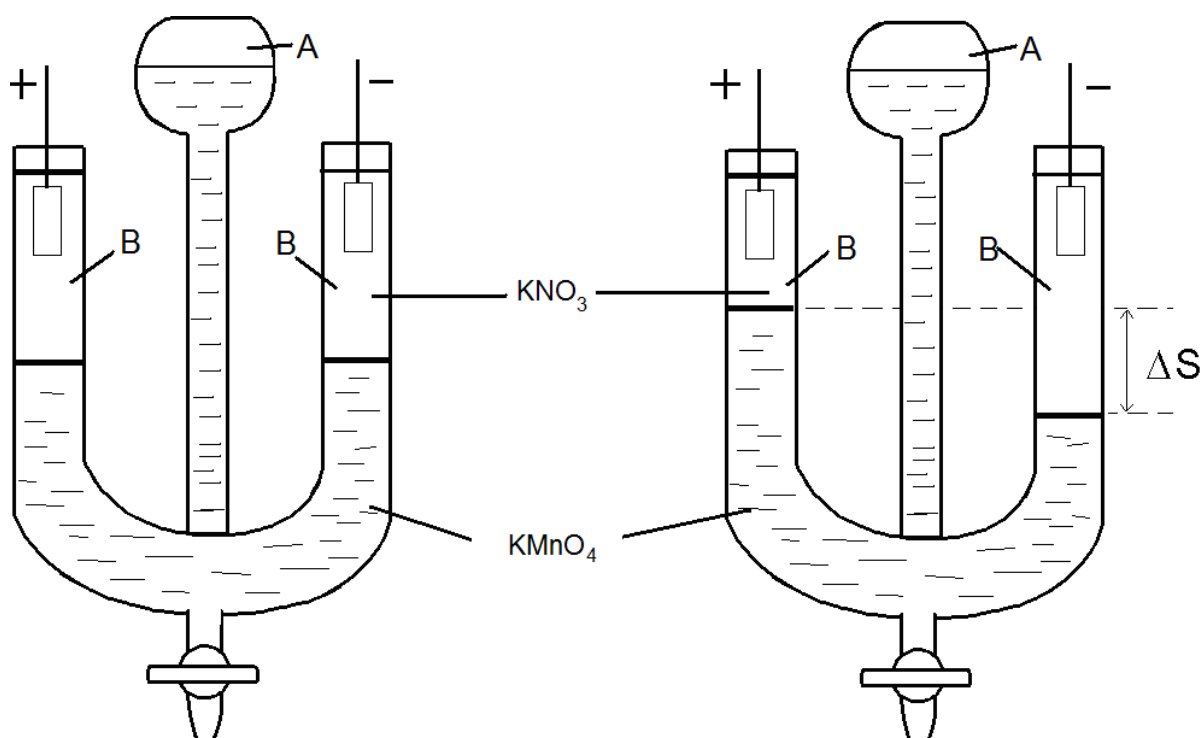
$$u = \frac{v}{E} \quad (7)$$

Wstawiając v z równania (6) do równania (7) otrzymujemy zależność

$$u = \frac{q}{6\pi r \eta} \quad (8)$$

wskazującą, że ruchliwość jonu (cząstki naładowanej) jest wprost proporcjonalna do jej ładunku, a odwrotnie proporcjonalna do promienia.

Do pomiaru ruchliwości jonów barwnych (np.: MnO_4^- lub CrO_4^{2-}) wykorzystuje się aparat Burtona (rys. 1). Aparat ten napełniamy roztworem KMnO_4 i roztworem KNO_3 tak, aby zachować wyraźną granicę zetknięcia obydwu cieczy. Roztwór KNO_3 pełni rolę cieczy stykowej. Jego przewodnictwo właściwe powinno być równe przewodnictwu właściwemu roztworu badanego. Po włączeniu prądu obserwujemy przesuwanie się barwnego słupa roztworu nadmanganianu od elektrody ujemnej w kierunku do elektrody dodatniej.



Rys. 1. Aparat Burtona (po lewej – stan początkowy, po prawej - widoczne przesunięcie słupa barwnego roztworu (roztwór A) pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego).

Znając wielkość przesunięcia granicy zetknięcia obu roztworów (ΔS), pod wpływem gradientu potencjału (E) oraz czas przepływu prądu (t) możemy, korzystając z równań (3) i (8) obliczyć ruchliwość jonu MnO_4^- .

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\Delta s l}{t U} \quad [u] = \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (9)$$

gdzie: l – długość warstwy elektrolitu pomiędzy elektrodami.

Ruchliwości jonów są, jak wskazują dane doświadczalne, bardzo małe. Wynika to ze znacznego wpływu lepkości ośrodka, w którym poruszają się jony. Wartości ruchliwości poszczególnych jonów, poza jonami H^+ i OH^- , które mają zdecydowanie największe ruchliwości, są na ogół podobne (rzędu $10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), co przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Ruchliwość niektórych jonów w temperaturze 298 K dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych

Kation	$u_+ \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{V}\cdot\text{s)}$	Anion	$u_- \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{V}\cdot\text{s)}$
H ⁺	36,23	OH ⁻	20,64
K ⁺	7,62	SO ₄ ²⁻	8,27
NH ₄ ⁺	7,61	Br ⁻	8,09
Ca ²⁺	6,17	Cl ⁻	7,92
Cu ²⁺	5,55	NO ₃ ⁻	7,40
Zn ²⁺	5,47	CO ₃ ²⁻	7,18
Na ⁺	5,19	ClO ₄ ⁻	6,98
Li ⁺	4,01	HCO ₃ ⁻	4,61

Małe różnice w ruchliwościach poszczególnych jonów (o różnych promieniach i ładunkach) wynikają z ich hydratacji. Jony o dużym promieniu (sodowy, potasowy, chlorkowy) wykazują słaby stopień hydratacji – ich efektywny promień nie zwiększa się w takim stopniu, jak promień jonów małych. Z kolei jony o większym ładunku ulegają hydratacji w stopniu bardziej znaczącym niż jony o małym ładunku. W konsekwencji, zgodnie z równaniem (8), ruchliwości jonów upodabniają się.

Różne prędkości jonów poruszających się w polu elektrycznym, pochodzących z danego elektrolitu, prowadzą do różnic w udziale tych jonów w przenoszeniu ładunku elektrycznego. Ułamek ładunku przeniesiony przez kationy, (q_+) w stosunku do ładunku przeniesionego przez cały elektrolit (q), nazywamy **liczbą przenoszenia** kationu (t_+)

$$t_+ = \frac{q_+}{q} \quad (10)$$

Oraz analogicznie dla anionu

$$t_- = \frac{q_-}{q} \quad (11)$$

$$\text{Ponieważ } q_+ + q_- = q \quad \text{więc} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (12)$$

Liczby przenoszenia jonów związane są z ich ruchliwościami. W przypadku elektrolitu symetrycznego (kation i anion o tej samej wartościowości):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (13)$$

W przypadku ogólnym, gdy roztwór zawiera większą liczbę różnych rodzajów jonów o różnych wartościowościach z_i :

$$t_i = \frac{c_i z_i u_i}{\sum c_i z_i u_i} \quad (14)$$

gdzie c_i – stężenie molowe jonów danego rodzaju.

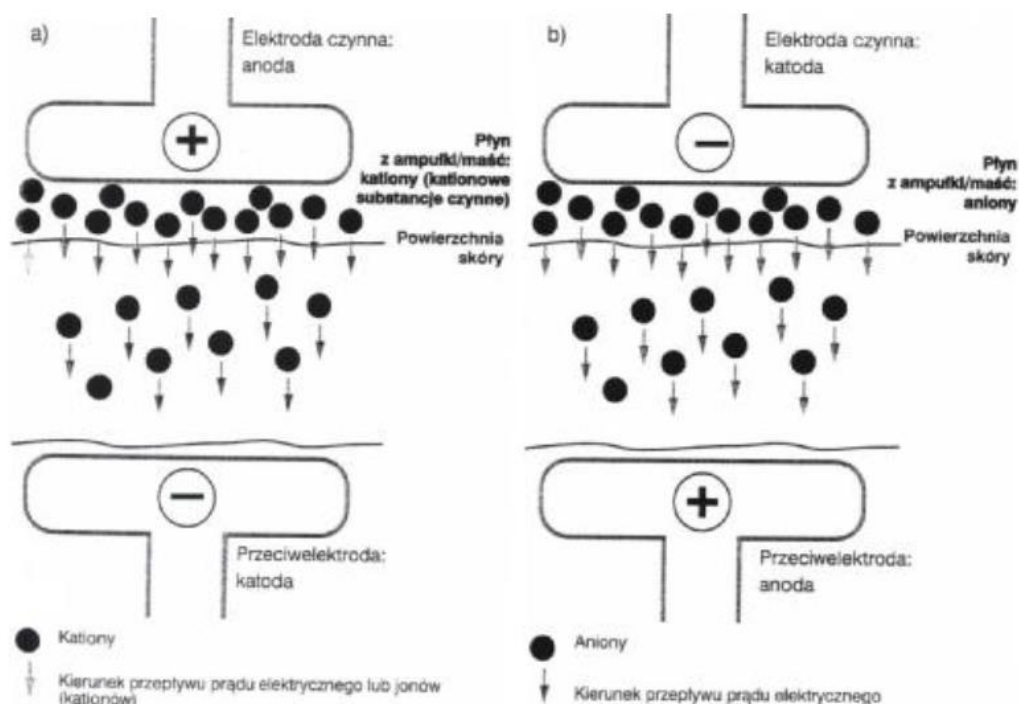
Ruchliwości jonów w danym rozpuszczalniku zależą od stężenia roztworu i od tego temperatury. Od tych samych parametrów, choć w mniejszym stopniu, zależą liczby przenoszenia. Następuje tu częściowa kompensacja wpływu obu zmiennych. Dla elektrolitu symetrycznego ze wzrostem temperatury liczby przenoszenia dążą do wartości 0,5.

Tabela 2. Liczby przenoszenia niektórych kationów w temperaturze 298 K

Elektrolit	t+		
	0,1 n	0,01 n	nieskończenie rozcieńczony
HCl	0,831	0,825	0,821
CH ₃ COONa	0,559	0,554	0,551
KNO ₃	0,510	0,508	0,507
KCl	0,490	0,490	0,491
LiCl	0,317	0,329	0,336
AgNO ₃	0,468	0,465	0,464
Na ₂ SO ₄	0,383	0,385	0,386

Należy podkreślić, że liczby przenoszenia danych kationów i anionów odnoszą się wyłącznie do określonego elektrolitu. W innym elektrolicie liczba przenoszenia tego samego jonu jest najczęściej inna, a wynika to z różnego udziału jonu przeciwnego znaku w przenoszonym ładunku.

Ruchliwość jonów ma istotne znaczenie we wnikanii jonów w głąb skóry podczas zabiegu **jonoforezy**. W zależności od ruchliwości poszczególne jony mogą wnikać na głębokość od 0,6 do 5,4 mm. Zastosowanie odpowiednich leków jonowych (ulegających dysocjacji na kationy i aniony) sprawia, że pod wpływem przyłożonego napięcia odpowiednie substancje jonowe dostarczane są do miejsc docelowych (ryc. 2). Dodatkowo oddziaływanie prądu elektrycznego wpływa na podwyższenie temperatury, co wpływa na poprawę krążenia oraz może wywierać działanie przeciwzapalne i przeciwbólowe.



Ryc. 2. Przebieg jonoforezy – pod wpływem przyłożonego napięcia transportowane są kationowe lub anionowe substancje czynne.

Organizm człowieka dość dobrze przewodzi prąd, ponieważ składa się w większości z wody i rozpuszczonych w niej elektrolitów (zawierających jony). Warto zwrócić uwagę, że przewodnictwo elektryczne poszczególnych tkanek jest zróżnicowane. Uzależnione jest ono w głównej mierze od stężenia elektrolitów w tkance oraz stopnia uwodnienia. Największe przewodnictwo wykazują więc tkanki zawierające więcej wody i elektrolitów, jak: płyn mózgowo-rdzeniowy, krew, mięśnie, czy tkanka łączna, natomiast tkanka kostna, czy tłuszczowa (zawierające mało wody) źle przewodzą prąd elektryczny. W przypadku suchej warstwy rogowej naskórka, włosów czy paznokci nie obserwuje się przepływu prądu.

Stosując prąd o odpowiednim natężeniu (gęstości), napięciu (różnicy potencjałów) oraz różne ułożenie elektrod można uzyskać różnorodne działanie biologiczne. Pod wpływem prądu elektrycznego w tkankach następuje polaryzacja jonowa, której towarzyszą zjawiska fizykochemiczne i fizjologiczne. Jeżeli pod wpływem przyłożonego napięcia następuje przemieszczanie się fazy rozproszonej względem rozpraszającej mówimy o elektroforezie, a gdy przemieszcza się cały ośrodek (faza rozpraszająca układu koloidowego w stosunku do fazy rozpraszanej) dochodzi do zjawiska elektroosmozy, która występuje m.in. na błonach półprzepuszczalnych komórek. W czasie przepływu prądu przez tkankę nerwową i mięśniową dochodzi do zmiany ich pobudliwości, co wykorzystuje się poprawy kondycji tkanek, ich leczenia i regeneracji (elektroterapia, elektrostymulacja). Dodatkowo termiczne działanie prądu przyczynia się do wzrostu temperatury komórek, co przyczynia się do zwiększenia ich wydolności życiowej, poprawy ukrwienia i kondycji. Wykazano również, że działania prądem mogą pomagać w usuwaniu bólu, czy przyczyniać się do upiększania, co potwierdza sens stosowania takich zabiegów w medycynie, fizykoterapii czy kosmetologii.

Część doświadczalna:

Odczynniki:

1. KMnO_4 0,08 M
2. KNO_3 0,03 M

Sprzęt:

1. szklana U-rurka
2. metalowe elektrody
3. zasilacz prądu stałego
4. lejek szklany szt.2
5. cylinder 50 ml

Wykonanie ćwiczenia (A):

1. Do aparatu Burtona (naczynie A na ryc. 1) wlać ok. 50 ml roztworu 0,08 M KMnO_4 (zabarwiony na fioletowo) tak aby przelot kranu był wypełniony (usunąć powietrze). Sugeruje się najpierw wlać niewielką ilość roztworu (poziom cieczy powinien być na wysokości kilku cm powyżej przelotu kranu, po czym usunąć powietrze i dopiero potem uzupełnić do objętości 50 ml *(im wyższy jest poziom cieczy w rurce tym wyższe ciśnienie hydrostatyczne wywierane jest na kranik i ciecz szybciej przepływa – co może utrudniać odpowietrzenie U-rurki)*

- Do ramion U-rurki (zaznaczano jako B na ryc. 1) wlać ok. 20 ml roztworu 0,03 M KNO_3 (roztwór bezbarwny).
- Założyć korki z elektrodami w ramiona U-rurki i podłączyć je do zasilacza prądu stałego. Odległość pomiędzy tak zamontowanymi elektrodami (l) wynosi ok. 30 cm.
- Powoli odkręcić kran, uważając aby nie dopuścić do zaburzenia granicy między roztworami. Powinna być widoczna wyraźna granica pomiędzy fioletowym KMnO_4 i bezbarwnym KNO_3 . Gdy elektrody będą zanurzone w roztworze KNO_3 , a roztwór KMnO_4 przekroczy linię załamania ramion (i wzniesie się na 2-3 cm powyżej) zamknąć kran (ryc. obok). Nie dopuścić do wylania się cieczy z ramion U-rurki (poziom cieczy powinien być o ok. 1-2 cm niższy niż maksymalna pojemność)
- Włączyć napięcie (~ 40 V). Prowadzić pomiar przez 40 min. Na zasilaczu znajduje się przełącznik „regulacja/praca”. W trybie regulacja ustawiamy napięcie, ale dopiero po przełączeniu w pozycję praca następuje przepływ prądu przez elektrody.
- Po upływie czasu wyłączyć napięcie i zmierzyć przesunięcie granicy zetknięcia obu roztworów (Δs). Najlepiej podłożyć z tyłu ramion U-rurki papier milimetrowy i zaznaczyć linię zetknięcia roztworów w obu ramionach (w tabeli pamiętać, aby zamienić mm na m : $1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$).
- Zmierzyć temperaturę roztworu (termometry elektroniczne dostępne są na sali – pamiętając, że $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$). Wyniki zestawień w tabeli poniżej:



Temperatura (K)	
Przesunięcie Δs (m)	
Czas doświadczenia t (s)	2400
Odległość między elektrodami l (m)	0,3
Napięcie między elektrodami U (V)	40
Szybkość poruszania się jonu v (m/s)	
Gradient potencjału E (V/m)	
Ruchliwość u . (m^2/Vs)	

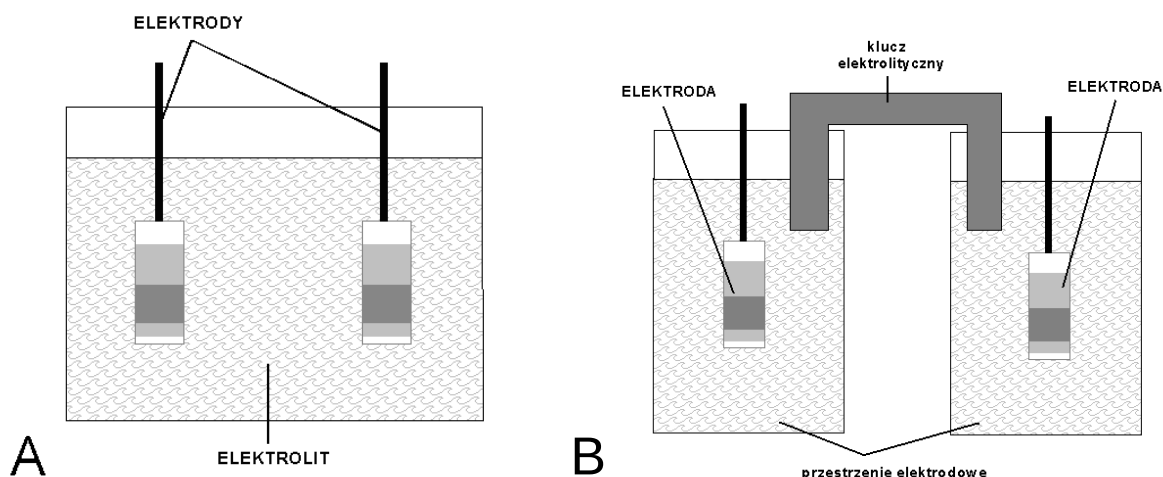
Wyliczyć ruchliwość jonów wg wzoru $u = \frac{v}{E} = \frac{\Delta s l}{t U}$.

Korzystając z wyliczonej wartości ruchliwości jonu MnO_4^- i po odszukaniu ruchliwości jonu K^+ w tabeli 1, na podstawie wzoru (13) wyznaczyć liczby przenoszenia obu jonów.

W wnioskach podać ruchliwość jonu MnO_4^- wyrażoną jako: $XY, XY \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ gdzie X i Y odnoszą się do uzyskanych/wyliczonych wartości liczbowych.

Część 2. Pomiar siły elektromotorycznej ogniw: stężeniowego, Daniela, Volty, redox

Prąd wytworzony przez ogniwo galwaniczne jest rezultatem samorzutnej reakcji chemicznej przebiegającej w ogniwie. Ogniwo składa się z dwóch przewodników elektronowych (elektrod) zanurzonych w elektrolicie (przewodniku jonowym), którym może być roztwór (ciecz) lub ciało stałe. **Elektroda** wraz z otaczającym ją elektrolitem stanowi **półogniwo**. Oba półogniwa mogą mieć wspólny elektrolit (rys. 2A) lub też elektrody mogą być zanurzone w różnych elektrolitach. (rys. 2B)



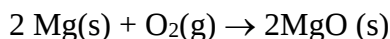
Urządzenie zbudowane w taki sam sposób jak ogniwo, lecz w którym przebieg niesamorzutnej reakcji zostaje wymuszony przez przyłączenie elektrod do zewnętrznego źródła prądu stałego nazywamy elektrolizerem, a zachodzące w nim procesy **elektrolizą**. Dostępne w handlu baterie: suche ogniwa, ogniwa rtęciowe, akumulatory niklowo-kadmowe stosowane do zasilania urządzeń elektrycznych, są ogniwami galwanicznymi wytwarzającymi energię elektryczną w wyniku samorzutnych reakcji zachodzących między reagentami wprowadzonymi do baterii w procesie produkcji. Specjalny rodzaj ogniw galwanicznych stanowią **ogniwa paliwowe**, w których reagenty (takie jak wodór i tlen lub metan i tlen) są dostarczane w sposób ciągły podczas pracy ogniwa. Ogniwa paliwowe są stosowane w załogowych statkach kosmicznych, a firmy rozprowadzające gaz opałowy liczą, że w przyszłości ogniwa paliwowe staną się wygodnym i poręcznym źródłem elektryczności w domach. Węgorz elektryczny i sum elektryczny stanowią biologiczną wersję ogniwa paliwowego, w której paliwem jest pokarm, a ogniwami zmodyfikowane komórki mięśni.

3. Reakcje utlenienia i redukcji (reakcje na elektrotach)

W wielu procesach, takich jak np.: spalanie, oddychanie, fotosynteza czy korozja następuje przekazanie elektronu (czasem z grupą atomów) pomiędzy dwoma związkami. Reakcje, w których następuje przeniesienie elektronu związane są z przebiegiem procesów utlenienia i redukcji. Utratę elektronów nazywamy utlenianiem i utożsamiamy ją ze zwiększeniem stopnia utleniania któregoś z pierwiastków. Przyłączenie elektronów oznacza

zmniejszenie stopnia utlenienia (redukcja) któregoś z pierwiastków. Reakcje utlenienia i redukcji zawsze przebiegają równocześnie dlatego też często określa się je wspólną nazwą **reakcji redoks (redukcyjno-oksydacyjnych)**.

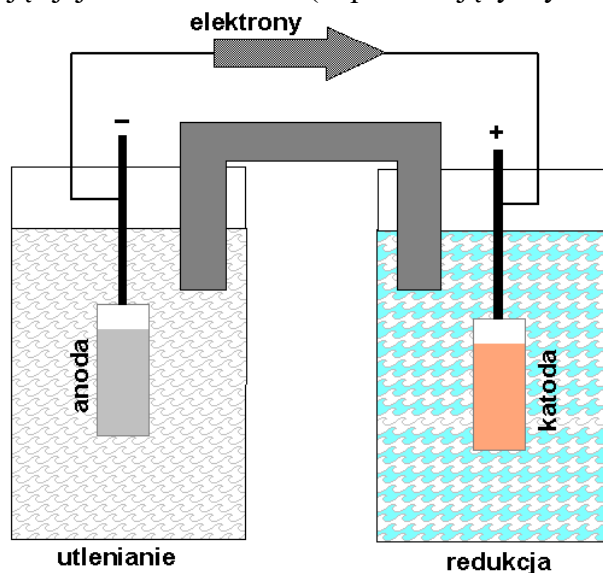
Związek (lub pierwiastek) działający jako donor elektronu nazywamy reduktorem lub czynnikiem redukującym. Oddanie elektronu (elektronów) powoduje zwiększenie stopnia utlenienia co najmniej jednego pierwiastka wchodzącego w skład reduktora. Utleniaczem lub czynnikiem utleniającym nazywamy związek działający jako akceptor elektronu (elektronów). Stopień utlenienia przynajmniej jednego pierwiastka wchodzącego w skład akceptora ulega przy tym obniżeniu. Przykładem reakcji redoks może być spalanie magnezu w tlenie:



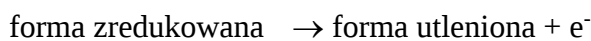
w którym magnez gra rolę reduktora (utleniając się do jonu Mg^{2+}), a tlen – utleniacza (redukuje się od O^{2-}).

W ogniwie na jednej elektrodzie zachodzi cząstkowa reakcja utleniania, na drugiej elektrodzie – cząstkowa reakcja redukcji. Elektrode, na której zachodzi utlenianie, nazywamy **anodą**, a tę na której zachodzi redukcja – **katodą**. (Rys. 3 przedstawia anodę i katodę z zaznaczonym kierunkiem przepływu elektronów).

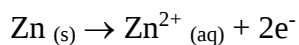
W podanym przykładzie elektroda cynkowa jest anodą (zachodzi na niej utlenienie), a elektroda miedziowa – katodą (zachodzi na niej redukcja). W ogniwie galwanicznym katoda wykazuje wyższy potencjał niż anoda, gdyż substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody (katody), nadając jej ładunek dodatni (odpowiadający wyższej wartości potencjału).



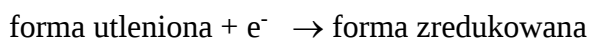
Reakcja anodowa:



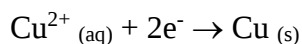
np.:



Reakcja katodowa:

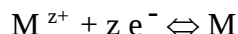


np.:



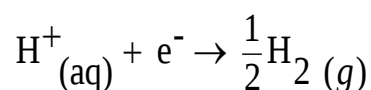
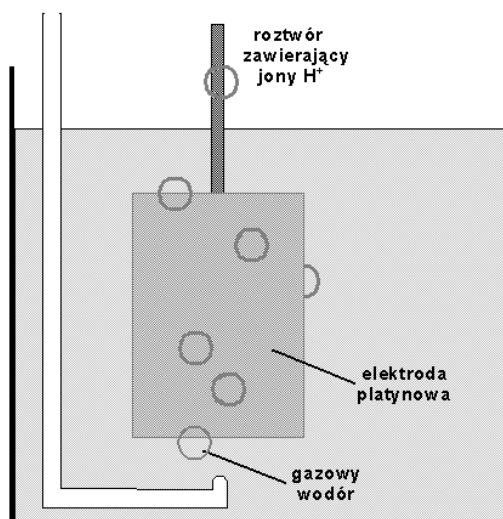
4. Rodzaje półogniw (elektrod)

Najprostsze półogniwa (nazywane często elektrodami) powstają przez wprowadzenie elektrody metalicznej (M) do roztworu soli zawierającej kationy tego metalu ($+zM$) metalu (np. Zn^{2+}/Zn ; Cu^{2+}/Cu). Określa się je nazwą **półogniw (elektrod) I rodzaju**. Na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu w półogniwach I rodzaju ustala się dynamiczna równowaga w reakcji:



Ponieważ na powierzchni elektrody ustala się równowaga w reakcji z udziałem kationu, półogniwa takie często określa się mianem **odwracalnych względem kationu**.

Do grupy **półogniw I rodzaju** zaliczane są też półogniwa gazowe, w których zapewniająca kontakt elektryczny blaszka z metalu szlachetnego (Pt pokryta czernią platynową) omywana jest przez gaz ulegający elektrootlenieniu lub elektroredukcji do odpowiedniej formy jonowej obecnej w roztworze elektrolitu. Metal (np. platyna), działa jako dostawca lub odbiorca elektronów, lecz nie jest reagentem w reakcji (choć może działać w niej jako katalizator). Szczególnie ważnym przykładem takiego półogniwa jest półogniwo wodorowe (rys. 4), w którym strumień banieczek wodoru przechodzi przez wodny roztwór zawierający jony wodorowe, odpływając elektrodę platynową. Parą redoks jest tutaj para H^{+}/H_2 .



Półogniwo to zapisujemy symbolicznym schematem: $Pt | H_2(g) | H^{+}_{(aq)}$. Linie pionowe w tym zapisie oznaczają granice faz (w tym przypadku granicę między metalem a gazem oraz między gazem a roztworem jonów). Należy zwrócić uwagę, że kolejność zapisu reagentów na schemacie: Red | Ox jest przeciwna niż w zapisie pary redoks.

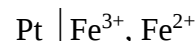
Elektroda wodorowa jest odwracalna względem kationu. W przypadku innych elektrod gazowych, np.: $Cl_{2(g)} | Cl^{-}_{(c)}$, $OH^{-}_{(c)} | O_{2(g)}$ równowaga ustala się względem anionu dlatego też określa się je jako elektrody pierwszego rodzaju, odwracalne względem anionu.

Jako półogniwa odniesienia stosowane są najczęściej odwracalne względem anionów **półogniwa II rodzaju**, zbudowane z metalu (M) pokrytego jego trudno rozpuszczalną solą

(MX) i zanurzonego do roztworu elektrolitu o anionie wspólnym z solą trudno rozpuszczalną (X^-), co możemy zapisać schematem: $M | MX | X^-$.

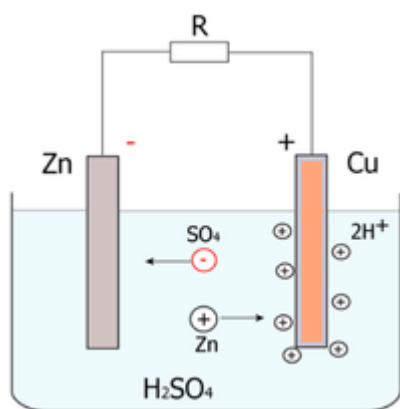
Przykładem może być półogniwo chlorosrebrowe $Ag/AgCl/Cl^-$, czy półogniwo kalomelowe $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$. Elektrody te charakteryzują się stałym (stabilnym) potencjałem i dlatego służą jako punkt odniesienia przy bezprądowym pomiarze potencjału innych elektrod.

Jakkolwiek w każdym półogniwie ustala się równowaga w reakcji red-oks, to nazwa **półogniwa red-oks** (oksydacyjno-redukcyjne) zarezerwowana jest dla takich układów, w których metal szlachetny (Pt) pozostaje w kontakcie z roztworem zawierającym cząsteczki organiczne lub jony danego pierwiastka na dwóch różnych stopniach utlenienia (ale różnych od zera). Przykładem takiej pary redoks, w której składniki różnią się stopniem utlenienia pierwiastka, jest Fe^{3+}/Fe^{2+} . Półogniwo zapisuje się schematem $M|Red, Ox$, gdzie M jest chemicznie biernym metalem (zwykle platyną) w kontakcie z roztworem:

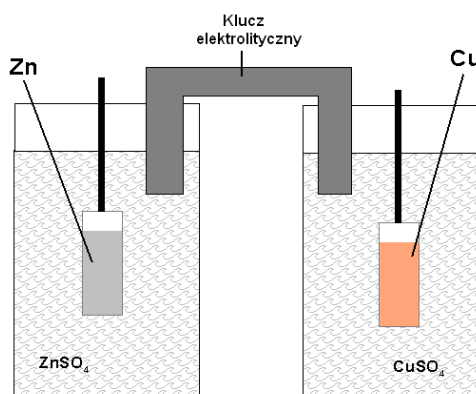


5. Rodzaje ogniw

Ogniwo galwaniczne powstaje z dwóch różnych półogniw, po zapewnieniu kontaktu między właściwymi dla nich roztworami elektrolitów. Najprościej jest zbudować ogniwo wtedy, kiedy w obu półogniwach występuje taki sam roztwór elektrolitu, jak np. w ogniwie Volty. Składa się ono z dwóch płytek, wykonanych z różnych metali (np. cynk i miedź), zanurzonych w roztworze elektrolitu (roztwór kwasu siarkowego (VI)). Natomiast w przypadku półogniw z różnymi elektrolitami stosowana jest membrana lub klucz elektrolityczny (np. w ogniwie Daniella). Każdy elektrolit zawiera jony lub cząsteczki niezbędne dla przebiegu odpowiednich reakcji red-oks



Ogniwo Volty



Ogniwo Daniella

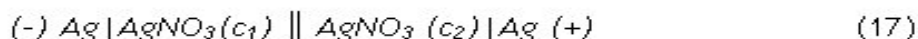
Ogniwo galwaniczne jest układem zdolnym do wykonania pracy elektrycznej w obwodzie zewnętrznym kosztem zmiany energii układu w wyniku przemian chemicznych. Siła elektromotoryczna (SEM) takiego ogniw wynika z różnicy potencjałów dwóch półogniw.

Przykładowo dla ogniwa Daniela możemy ją obliczyć mając dane potencjały standardowe oraz stężenia ZnSO_4 i CuSO_4 :

$$SEM = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log c_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log c_{\text{Zn}^{2+}} \quad (16)$$

Zakładając, że stężenia ZnSO_4 i CuSO_4 są równe 1, to SEM takiego ogniwa zależy tylko od potencjałów standardowych elektrod Zn/Zn^{2+} ($E^0 = -0,763\text{V}$) i Cu/Cu^{2+} ($E^0 = +0,342\text{V}$) i wynosi ok. 1,1 V.

Można też skonstruować tzw. **ogniwo stężeniowe**, w którym obie elektrody zawierają te same reagenty, ale w różnych stężeniach. Różnica potencjałów (w ogniwie stężeniowym) między elektrodami jest wyłącznie wynikiem różnicy stężenia elektrolitu. Jako przykład może posłużyć ogniwo zbudowane z dwóch elektrod srebrnych (Ag), zanurzonych w roztworach AgNO_3 o różnych stężeniach ($c_1 < c_2$). Schematycznie ogniwo to można przedstawić następująco:



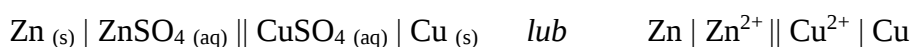
Elektroda srebrna (Ag) zanurzona w roztworze bardziej rozcieńczonym oddaje jony srebra do roztworu ładując się ujemnie (pełni rolę anody- zachodzi na niej proces utleniania). Na elektrodzie Ag zanurzonej w roztworze bardziej stężonym (c_2) redukują się jony srebra z roztworu (katoda-proces redukcji). Po połączeniu obu elektrod przewodnikiem metalowym następuje przepływ elektronów w kierunku od anody do katody. Jony NO_3^- wędrują w kierunku od katody do anody. W wyniku pracy tego ogniwa roztwór bardziej stężony ulegnie rozcieńczeniu (obszar przykatodowy), a w bardziej stężonym obszarze będzie wzrastało stężenie AgNO_3 . Siłę elektromotoryczną (SEM) w tym ogniwie stężeniowym można obliczyć ze wzoru:

$$SEM = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_2}{c_1} \quad (19)$$

Zgodnie z powszechnie przyjętą konwencją sztokholmską (1953 r.) budowę ogniwa przedstawia się za pomocą schematów. Po lewej stronie schematu umieszczane jest półogniwo o niższej (tzn. bardziej ujemnej lub mniej dodatniej) wartości potencjału, którego elektroda stanowi biegun ujemny w ogniwie. Natomiast po prawej stronie znajduje się półogniwo o wyższym (bardziej dodatnim lub mniej ujemnym) potencjale, którego elektroda jest biegunem dodatnim w ogniwie. Zapisując schemat ogniwa, zaznaczamy każdą granicę faz pionową kreską. Tak więc ogniwo Volty zapisać możemy jako:



a ogniwo Daniella:



Podwójną pionową linią zaznaczamy granicę faz, na której został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (czyli zastosowano klucz elektrolityczny).

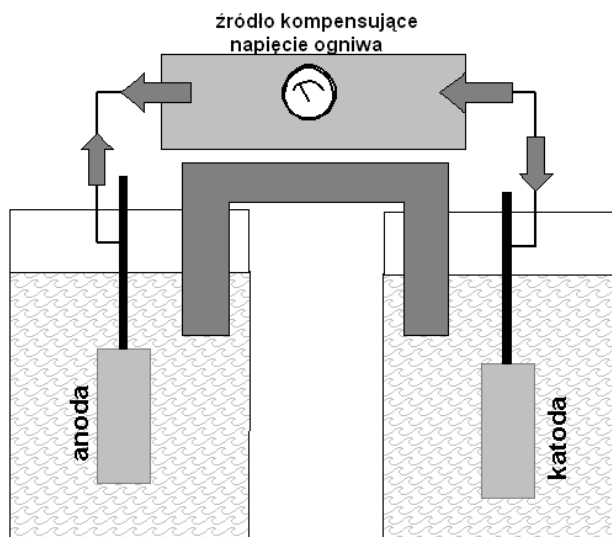
Potencjał dyfuzyjny wynika z różnych szybkości dyfundujących jonów dodatnich i ujemnych. Wyraża on różnicę potencjałów powstającą na granicy zetknięcia roztworów o różnych aktywnościach jonów. Podczas dyfuzji jony o większej ruchliwości wyprzedzają jony o ruchliwości mniejszej, wskutek czego wytwarza się pewne rozwarstwienie jonów na dodatnie i ujemne. Powstały w ten sposób gradient pola elektrycznego hamuje dalszą wędrówkę jonów ruchliwszych, a przyspiesza ruch jonów powolnych, wyrównując w końcu ich prędkość. Na granicy zetknięcia roztworów ustala się stan stacjonarny o charakterystycznej wartości różnicy potencjałów. Granica faz po stronie roztworu o niższej aktywności ma wtedy ładunek o znaku jonów bardziej ruchliwych

Wartość potencjału dyfuzyjnego można zmniejszyć (do ok. 1-2 mV), łącząc oba półogniwa za pomocą klucza elektrolitycznego utworzonego z żelu agarowego zawierającego nasycony roztwór soli (zazwyczaj KCl, NH_4NO_3 – wybiera się elektrolity, którego kation i anion mają identyczne lub bardzo zbliżone liczby przenoszenia). Skuteczność klucza elektrolitycznego w eliminacji potencjału dyfuzyjnego opiera się na fakcie, że potencjały dyfuzyjne na obu końcach klucza prawie nie zależą od wartości stężenia roztworów półogniw, znacznie bardziej rozcieńczonych niż elektrolit w kluczu, dzięki czemu prawie znoszą się wzajemnie.

6. Napięcie ogniwa

Ogniwo galwaniczne pracuje w taki sposób, że elektrony uwalniane w cząstkowej reakcji utleniania w lewym półogniwie są oddawane elektrodzie, a następnie zużywane w cząstkowej reakcji redukcji zachodzącej na elektrodzie półogniwa prawego. Dopóki reakcja sumaryczna nie osiągnie stanu równowagi, dopóty cząstkowa reakcja utleniania „pcha” elektrony do obwodu zewnętrznego, a cząstkowa reakcja redukcji „wyciąga je z niego. Jeżeli reakcja nie jest w stanie równowagi, to ogniwo może wykonywać pracę elektryczną związaną z napędzanym przez reakcję przepływem elektronów w obwodzie zewnętrznym. Praca, jakiej dostarcza przepływ danej liczby elektronów, zależy od różnicy potencjałów panującej między elektrodami ogniwa. Tę różnicę potencjałów nazywamy **napięciem ogniwa** i mierzymy w woltach, V. Jeżeli napięcie ogniwa jest duże (np. 1-2 V), to duża jest też praca elektryczna, jaką może wykonywać przepływ określonej liczby elektronów między biegunami ogniwa; jeżeli napięcie ogniwa jest małe (np. 2 mV), to przepływ tej samej liczby elektronów spowoduje wykonanie jedynie niewielkiej pracy. Ogniwo w którym reakcja osiągnęła stan równowagi, nie może wykonać pracy i jego napięcie jest równe zeru.

Różnica potencjałów zmierzona w warunkach zrównoważenia napięcia ogniwa zewnętrznym źródłem napięcia nosi nazwę **napięcia ogniwa w warunkach bezprądowych (E)**. Dawniejszą nazwą tej wielkości (wciąż szeroko stosowaną) jest **siła elektromotoryczna ogniwa (SEM)**. Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzy się, równoważąc ją przyłożoną z zewnątrz różnicą potencjałów przeciwstawiającą się reakcji ogniwa. Gdy w obwodzie zewnętrznym nie ma przepływu prądu, różnica potencjałów równa jest SEM.



Po połączeniu odpowiednio ujemnego bieguna ogniwa z ujemnym zaciskiem woltomierza, a dodatniego bieguna z dodatnim zaciskiem woltomierza wyświetlona wartość SEM jest zawsze dodatnia.

Wykonanie ćwiczenia:

Ogniwo Daniella

Przygotować dwie jednakowe zlewki. Jedną napełnić 1 M roztworem CuSO_4 i zanurzyć w niej blaszkę miedzianą, a drugą 1 M roztworem ZnSO_4 i zanurzyć w niej blaszkę cynkową. Roztwory połączyć kluczem elektrolitycznym. Określić, która blaszka jest dodatnim, a która ujemnym biegunem ogniwa Daniella. Każdą z blaszek połączyć z zaciskiem woltomierza i zmierzyć napięcie. Zanotować wartość i zapisać schemat ogniwa.

Wynik pomiaru: V

Obliczyć teoretyczną wartość SEM tego ogniwa i porównać z wartością zmierzoną:

$$SEM = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log c_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log c_{\text{Zn}^{2+}} \quad (16)$$

Standardowe potencjały redox w temperaturze 298K (25°C)

Elektroda	Reakcja elektrodowa	E° [V]
cynk	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}^0$	-0,761
miedź	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$	+0,339

Stężenie jonów cynkowych i miedziowych jest równe stężeniu ich soli: $C = 1 \text{ mol/dm}^3$.

Ogniwo Volty

Przygotować naczynie napełnione 1 M kwasem siarkowym. W naczyniu tym umieścić blaszki miedzianą i cynkową, połączone przewodami z woltomierzem. Obserwować zachodzące zjawiska. Określić na której blaszce wydzielą się wodór po otwarciu obwodu elektrycznego. Określić która blaszka jest biegunem dodatnim, a która ujemnym. Zanotować wartość napięcia. Zapisać schemat ogniwa.

Wynik pomiaru: V

Na podstawie pomiaru **SEM ogniwa Volty** i **SEM ogniwa Daniella** wyznaczyć przybliżoną wartość potencjału dyfuzyjnego dla ogniwa zawierającego elektrodę miedzianą i cynkową. W tym celu od zarejestrowanego potencjału w ogniwie Daniella odjąć wynik uzyskany w ogniwie Volty. Podać wynik w mV.

Wartość potencjału dyfuzyjnego: mV

Ogniwo Redox

Przygotować dwie zlewki. Do jednej z nich wlać ok. 50 ml 0,1 M roztworu FeCl_3 , natomiast do drugiej ok. 50 ml 0,1 M KI z dodatkiem 2 ml kleiku skrobiowego (kleik skrobiowy wymieszać przed dodaniem). Roztwory połączyć kluczem elektrolitycznym. W obu zlewkach zanurzyć elektrody grafitowe połączone przewodami z zaciskami woltomierza. Zanotować wartość napięcia. Doświadczenie prowadzić 20-30 minut, do pojawienia się wolnego jodu, który barwi roztwór skrobi na niebiesko. Określić zmianę napięcia po zabarwieniu próbki z wolnym jodem. Ciemnoniebieskie zabarwienie zawartości wskazuje na obecność wolnego jodu. W reakcji zapisanej równaniem: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Wynik pomiaru: V

(po 20 minutach): V

Potencjały standardowe dla układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ V}$; a dla I_2/I^- : $+0,54 \text{ V}$. Wyliczyć wartość teoretyczną wartość SEM dla utworzonego ogniwa, jeśli aktywności wszystkich jonów byłyby równe 1. Zapisać schemat utworzonego ogniwa.

Tworzymy naturalną baterię / ogniwo

Korzystając z przygotowanych elementów metalowych (blaszka/drut miedziany, mosiądz, cynk, aluminium, magnez itp.) i owoców (jabłko, ziemniak, cytryna itp.) należy przygotować układ pomiarowy. Wybieramy 2 dowolne elementy metalowe i wbijamy je w owoc. Następnie za pomocą przewodów łączymy je z woltomierzem (jeden z przewodów podłączamy do wejścia COM, drugi do wejścia oznaczonego literą „V”). Włączyć

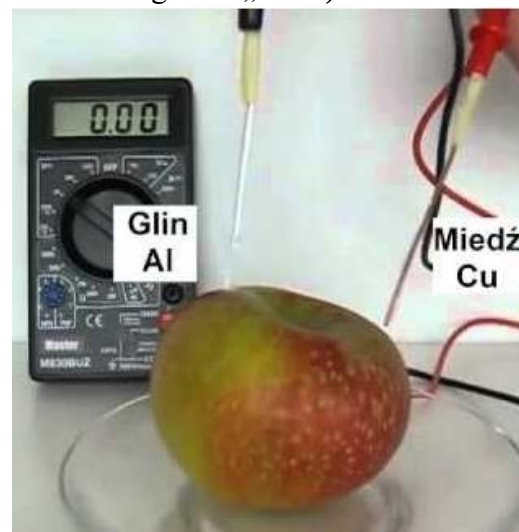
woltomierz (w przypadku woltomierza z regulowanym zakresem ustawić go na „2 V”) i odczytać wartość napięcia. Zanotować uzyskane wartości napięcia dla wybranych par metali, takich jak, np.:

- miedź (Cu) / cynk (Zn);
- aluminium - glin (Al) / miedź (Cu)
- cynk (Zn) / aluminium - glin (Al)
- magnez (Mg) / cynk (Zn)
- dwa identyczne metale (np. Zn) itd. ...

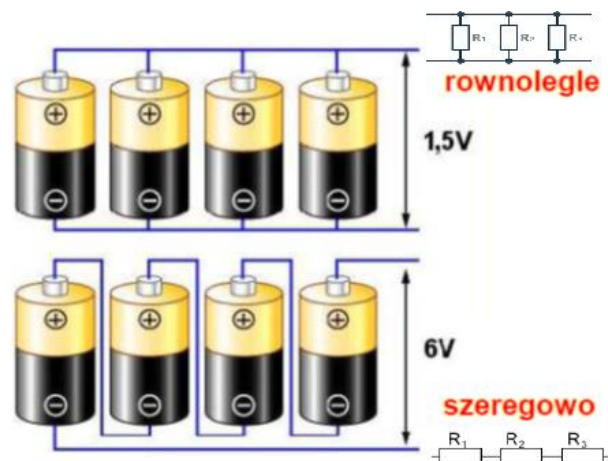
Przykładowe pary metali, dla których należy dokonać pomiaru może dokładnie określić osoba prowadząca ćwiczenia.

Wyciągnąć wnioski. Co powoduje, że w badanym układzie powstaje prąd? Czy zmieniając owoc uzyskamy inne wartości napięcia dla wybranych par metali?

Zanotować wartości dla co najmniej 2 różnych owoców i 3 kombinacji różnych metali (minimum 6 zapisanych wyników napięcia z określeniem owocu i użytych metali)



Korzystając z dostępnych owoców i elementów metalowych należy je połączyć ze sobą w taki sposób aby móc uzyskać zwiększone napięcie. Pamiętajmy że łącząc ze sobą ogniwa szeregowo uzyskamy zwiększone napięcie nominalne, a połączenie równoległe pozwala na uzyskanie większej pojemności/natężenia prądu (w przypadku woltomierza z regulowanym zakresem przestawić go na „20 V”)



Aby uzyskać zwiększone napięcie musimy też pamiętać o odpowiednim połączeniu – jeżeli użyliśmy jako jednej blaszki elementu wykonanego z miedzi, a drugiego z cynku to elektrody z sąsiednich owoców łączymy naprzemiennie (miedź z cynkiem), tak jak pokazuje to schemat poniżej.



Łącząc kilka owoców z sobą możemy uzyskać układ zdolny do zasilenia urządzeń elektrycznych. Zmierzyć potencjał uzyskany po połączeniu dwóch owoców i porównać czy wynik ten odpowiada sumie wartości jaką uzyskano dla każdego z owoców (czy sumaryczna wartość napięcia w przypadku połączonych owoców odpowiada sumie napięć dla każdego z pojedynczych owoców). Jeśli uzyskana wartość napięcia jest niższa niż 2 V można połączyć większą ilość owoców (trzy lub cztery). Po uzyskaniu napięcia większego niż 2 V można spróbować zasilić urządzenie elektroniczne, takie jak np. zegarek elektroniczny lub żarówkę/diodę (napięcie przewodzenia diody zależy od jej koloru i wynosi zwykle 2,2 – 5,8 V). W przypadku zegarka należy też pamiętać o odpowiednim podłączeniu biegunów baterii, dlatego jeśli napięcie jest wyższe niż 2 V, a zegarek nie uruchamia się proszę zamienić kolejność podłączenia elektrod (bieguny dodatnie i ujemne ogniwa!). Opisać obserwacje i podać wartość uzyskanego napięcia w utworzonym zestawie ogniw.