

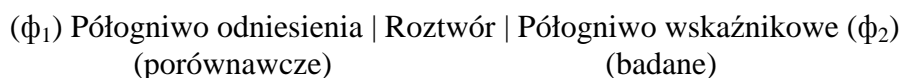
## ĆWICZENIE NR 10

### Wyznaczanie potencjału standardowego półogniwa

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie standardowego potencjału badanego półogniwa  $\phi_2^\circ$ .

Potencjał standardowy półogniwa jest to jego potencjał, gdy aktywność jonów jest równa 1. W celu jego wyznaczenia należy zbudować ogniwo:



którego standardowa SEM wynosi:

$$E^\circ = \phi_2^\circ - \phi_1^\circ$$

przy czym potencjał ( $\phi_1 = \text{const.}$ ) półogniwa odniesienia jest stały (niezależny od stężenia roztworu). Gdy roztwór stosowany zawiera jony chlorkowe  $\text{Cl}^-$ , jako półogniwo porównawcze stosuje się na półogniwo chlorosrebrowe (Ag)  $\text{AgCl} | \text{Cl}^-$  (półogniwo II rodzaju), którego potencjał  $\phi$  wyraża się wzorem:

$$\phi_1 = \phi_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{Cl}^-)}$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna, F – stała Faraday'a.

W rezultacie SEM omawianego ogniwa opisana jest linią prostą i ma postać:

$$E^\circ = \phi_2^\circ - \phi_1 - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{Cl}^-)}$$

Jak widać funkcja  $E^\circ = f[\ln a_{(\text{Cl}^-)}]$  jest liniowa, a rzędna zerowa [ $\ln a_{(\text{Cl}^-)} = 0$ ] jest równa  $\phi_2^\circ - \phi_1$ . Mierząc więc SEM w zależności od stężenia roztworu (aktywności), po dokonaniu odpowiednich obliczeń można wyznaczyć  $\phi_2^\circ - \phi_1$ , a znając wartość  $\phi_1$  - obliczyć potencjał  $\phi_2^\circ$ .

Aktywność anionu  $a_-$  jest równa:

$$a_- = f_- m_-$$

gdzie  $f_-$  - współczynnik aktywności jonowej dla jonów jednowartościowych w rozcieńczonych roztworach oblicza się ze wzorów:

$$\lg f_- = -0,509 \sqrt{J}$$

$$J = 0,5[m_-(z_-)^2 + m_+(z_+)^2]$$

J – siła jonowa,  $m_-$  i  $m_+$  - stężenia molalne anionów i kationów,  $z_-$  i  $z_+$  - ich wartościowości

### Sposób wykonania ćwiczenia

- 1) W kolbach miarowych 100 cm<sup>3</sup> przygotować roztwory o stężeniach: m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub>, itd. podanych przez prowadzącego zajęcia.

**Uwaga! Roztwory należy sporządzić metodą kolejnych rozcieńczeń: z roztworu 1 (wyjściowego) sporządza się bardziej rozcieńczony 2, z roztworu 2 sporządza się roztwór 3 itd.**

- 2) Zmierzyć SEM ogniwa napełniając go kolejno roztworami od najbardziej rozcieńzonego do stężonego. Każdy pomiar wykonać co najmniej trzykrotnie w kilkuminutowych odstępach. Wyniki zestawzić w tabelce.

m	E <sub>1</sub> <sup>o</sup>	E <sub>2</sub> <sup>o</sup>	E <sub>3</sub> <sup>o</sup>	E <sup>o</sup> średnie	m <sub>-</sub>	J	f <sub>-</sub>	a <sub>-</sub>	ln a <sub>-</sub>

- 3) Obliczyć wartości m<sub>-</sub>, f<sub>-</sub>, a<sub>-</sub>.
- 4) Sporządzić wykres funkcji E<sup>o</sup> = f (ln a<sub>-</sub>). Odczytać z wykresu wartość (φ<sub>2</sub><sup>o</sup> - φ<sub>1</sub>) i obliczyć φ<sub>2</sub><sup>o</sup>.
- 5) Obliczyć wartość (φ<sub>2</sub><sup>o</sup> - φ<sub>1</sub>) ze wzoru korelacyjnego:

$$\phi_2^{\circ} - \phi_1 = \frac{(\sum E) \left[ \sum (\ln a_{-})^2 \right] - (\sum \ln a_{-}) [\sum (E \times \ln a_{-})]}{n \left[ \sum (\ln a_{-})^2 \right] - (\sum \ln a_{-})^2}$$

gdzie: n – liczba par wartości E i ln a<sub>-</sub> uwzględnionych w obliczeniach

- 6) Znając potencjał półogniwa odniesienia (porównawczego) φ<sub>1</sub> (wynoszący dla półogniwa kalomelowego φ<sub>1</sub> = 244,4 mV dla półogniwa chlorosrebrowego nasyconego φ<sub>1</sub> = 197 mV), obliczyć potencjał standardowy badanego półogniwa.
- 7) Wynik porównać z danymi tabelarycznymi i zidentyfikować badane półogniwo.