

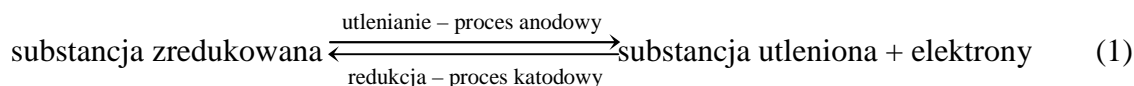
ĆWICZENIE 16

Potencjały równowagowe elektrod – siła elektromotoryczna ogniw.

Wprowadzenie:

Przewodnik elektronowy (np. metal, grafit) zanurzony w elektrolicie (np. wodne roztwory soli, kwasów, zasad; stopiona sól; elektrolit stały) nazywa się *elektrodą* (półogniwem). Przykładem elektrody może być blaszka miedziana zanurzona w roztworze siarczanu miedzi lub płytka platynowa zanurzona w roztworze kwasu solnego i omywana gazowym chlorem. Schematyczny zapis elektrody zawiera symbole chemiczne stykających się faz; dla powyższych przykładów: Cu/Cu^{2+} , $\text{Pt}(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$.

Procesy zachodzące na granicy faz metal-elektrolit można przedstawić jako odwracalną reakcję elektrochemiczną, w której zawsze można wyróżnić dwie składowe: reakcję anodową (utlenianie) i reakcję katodową (redukcja):

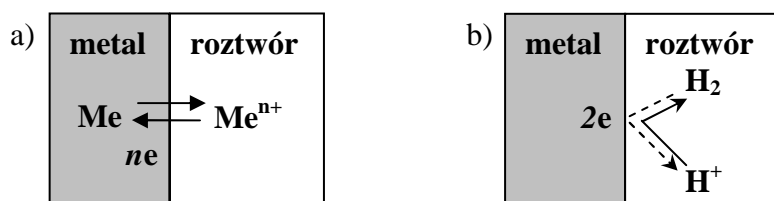


Na przykład:



Cechą wspólną wszystkich reakcji elektrodowych jest wymiana ładunku elektrycznego na granicy faz: przewodnik elektronowy-przewodnik jonowy. Nośnikami ładunku przez granicę faz mogą być: jony (reakcja 2a) lub elektrony (reakcje 2b – 2d).

W wyniku przepływu ładunku elektrycznego przez granicę faz ustala się stan równowagi kinetycznej pomiędzy jonami znajdującymi się w roztworze a elektronami fazy metalicznej (rys. 1).



Rys.1. Ustalanie się stanu równowagi na granicy faz:

a) elektroda metaliczna

b) elektroda gazowa (wodorowa)

W tych warunkach szybkości procesów anodowego i katodowego są równe (w skali makroskopowej na elektrodzie nie zachodzą żadne zmiany). Różnica potencjałów pomiędzy metalem a roztworem, która wówczas powstaje nosi nazwę *potencjału równowagowego elektrody*. Należy podkreślić, że w przypadku potencjału równowagowego przez elektrodę nie może płynąć żaden prąd z zewnętrznego źródła, a na granicy faz zachodzi tylko jedna reakcja potencjałotwórcza.

Na podstawie rozważań termodynamicznych można ustalić równanie określające zależność potencjału równowagowego E_o [V] od aktywności substancji utlenionej a_{utl} i

substancji zredukowanej a_{red} , liczby elektronów n biorących udział w elementarnej reakcji elektrodowej oraz temperatury T [K]. Zależność tę opisuje równanie Nernsta:

$$E_o = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{utl}}{a_{red}} \quad (3)$$

gdzie: E^o – potencjał elektrody w przypadku równych aktywności substancji w stanie utlenionym a_{utl} i zredukowanym a_{red} (tzw. *potencjał standardowy*);

R – stała gazowa (8,31 J/K·mol);

F – stała Faradaya (96500 C).

W przypadku reakcji potencjałotwórczej typu: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$ (np. reakcja 2a), równanie (3) przyjmuje postać:

$$E_{o,Me|Me^{n+}} = E^o_{Me|Me^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} \quad (4)$$

Dla roztworów niezbyt stężonych aktywność jonów metalu $a_{Me^{n+}}$ można zastąpić ich stężeniem $c_{Me^{n+}}$. Aktywność czystego metalu a_{Me} jest równa 1¹. Wówczas równanie (4) stosuje się w formie uproszczonej:

$$E_{o,Me|Me^{n+}} = E^o_{Me|Me^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{n+}} \quad (5)$$

Wartości bezwzględnej różnicy potencjałów na granicy metal-roztwór nie można zmierzyć. W tym celu należałoby bowiem połączyć elektrolit z miernikiem napięcia w taki sposób, aby pomiędzy nimi nie wystąpił żaden nieznaną skok potencjału. Jest to niewykonalne, gdyż jakkolwiek przewodnik wprowadzony do elektrolitu utworzy nową elektrodę (o nieznaną różnicę potencjałów na granicy faz). W praktyce pomiar potencjału elektrody sprowadza się do wyznaczenia różnicy potencjałów dwóch elektrod (E_+ , E_-) połączonych ze sobą, czyli do zmierzenia siły elektromotorycznej *SEM* ogniwa galwanicznego²:

$$SEM = E_+ - E_- \quad (6)$$

Fakt ten spowodował konieczność przyjęcia umownej elektrody wzorcowej, której potencjał (nieznany) wynosi 0 V. Jako elektrodę wzorcową przyjęto tzw. *normalną elektrodę wodorową*. Jest to płytka platynowa pokryta czernią platynową (sprasowany proszek platyny) zanurzona w roztworze kwasu, w którym aktywność jonów wodorowych jest równa 1, i omywana gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 atm. Na takiej elektrodzie ustala się stan równowagi opisany równaniem (2b). Schemat elektrody wodorowej przedstawiono na rys. 2a. Potencjał równowagowy elektrody wodorowej wynosi wg równania Nernsta:

$$E_{o,H^+|H_2} = E^o_{H^+|H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (7)$$

Zgodnie z powyższą uwagą $E^o_{H^+|H_2}$ jest równe 0.

W praktyce jako elektrody porównawcze stosuje się wygodniejsze w użyciu elektrody: kalomelową ($Hg/Hg_2Cl_2(s)/Cl^-(aq)$) lub chlorosrebrową ($Ag/AgCl(s)/Cl^-(aq)$). Obie elektrody

¹ W przypadku elektrody wykonanej ze stopu metali a_{Me} jest mniejsza od 1 i należy ją uwzględnić w równaniu Nernsta.

² Należy pamiętać, że w momencie pomiaru w badanym ogniwie nie może płynąć prąd, gdyż w przeciwnym wypadku mierzona wartość różnicy potencjałów będzie mniejsza od SEM (w wyniku polaryzacji elektrod). Warunek bezprądowego pomiaru można zrealizować stosując układ kompensacyjny lub woltomierz o dużym oporze wewnętrznym (ok. 20 MΩ).

charakteryzuje duża stabilność i odtwarzalność potencjału, którego wartość względem NEW jest dokładnie wyznaczona. Dla elektrody kalomelowej zależność potencjału od temperatury t [°C] i stężenia jonów Cl^- podają poniższe równania:

$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/0,01\text{M KCl}_{(\text{aq})} : E_o = 333,8 - 0,07 (t-25) \text{ [mV]} \quad (8a)$$

$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/0,1\text{M KCl}_{(\text{aq})} : E_o = 280,0 - 0,24 (t-25) \text{ [mV]} \quad (8b)$$

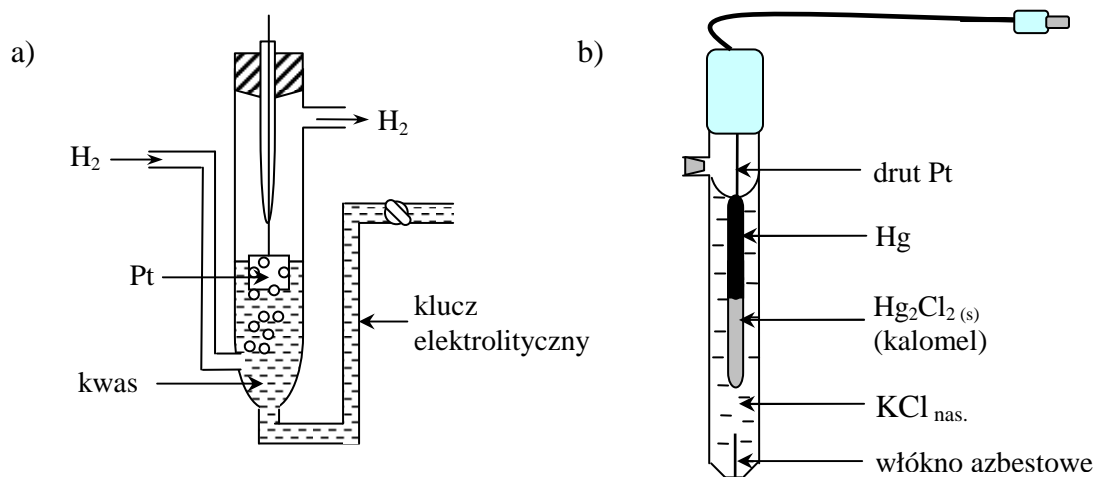
$$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{nasyc. KCl}_{(\text{aq})} : E_o = 241,5 - 0,76 (t-25) \text{ [mV]} \quad (8c)$$

Zależność potencjału obu w/w elektrod porównawczych od stężenia jonów Cl^- (np. w postaci KCl) wiąże się z wpływem jonów chlorkowych na stężenie jonów metalu (iloczyn rozpuszczalności):

$$E_{o, \text{Me}|\text{MeCl}_n|\text{Cl}^-} = E_{\text{Me}|\text{Me}^{n+}}^o + \frac{RT}{nF} \ln L_{\text{MeCl}_n} \quad (9)$$

gdzie: $L_{\text{MeCl}_n} = c_{\text{Me}^{n+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}$ - iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego chlorku MeCl_n .

Schemat elektrody kalomelowej przedstawiono na rys. 2b.



Rys.2. Schemat budowy elektrody (przykładowe rozwiązania konstrukcyjne):

- a) wodorowej
- b) kalomelowej

Drugą wielkością, obok potencjału równowagowego, charakteryzującą elektrodę w stanie równowagi jest *prąd wymiany* I_o . W stanie równowagi, jak wcześniej wspomniano, przez elektrodę nie płynie prąd zewnętrzny, ale zachodzi ciągła wymiana ładunku przez granicę faz. Szybkość przepływu ładunku można przedstawić w postaci natężenia prądu. Prąd związany z reakcją utleniania nosi nazwę *prądu anodowego* I_A (przyjęto, że I_A przyjmuje wartości dodatnie), natomiast szybkość reakcji redukcji wyraża się przez natężenie *prądu katodowego* I_K (umownie: I_K przyjmuje wartości ujemne). W stanie równowagi:

$$I_A = |I_K| = I_o \quad (10)$$

Wartości prądu wymiany nie można wyznaczyć w pomiarze bezpośrednim. Wielkość tę określa się pośrednio na podstawie krzywych polaryzacyjnych odpowiednich elektrod.

Powyżej omawiano elektrody, na których biegnie tylko jedna reakcja potencjałotwórcza. W rzeczywistości możliwy jest równoczesny przebieg dwóch lub więcej reakcji, np.: Zn/HCl :



Elektroda taka nie znajduje się w stanie równowagi, granicę faz przekraczają dwa różne nośniki ładunku: jon Zn^{2+} (reakcja 11a) i elektron (reakcja 11b). Mierzony potencjał nosi wówczas nazwę *potencjału mieszanego*. Potencjał ten nie jest potencjałem równowagowym.

Cel ćwiczenia:

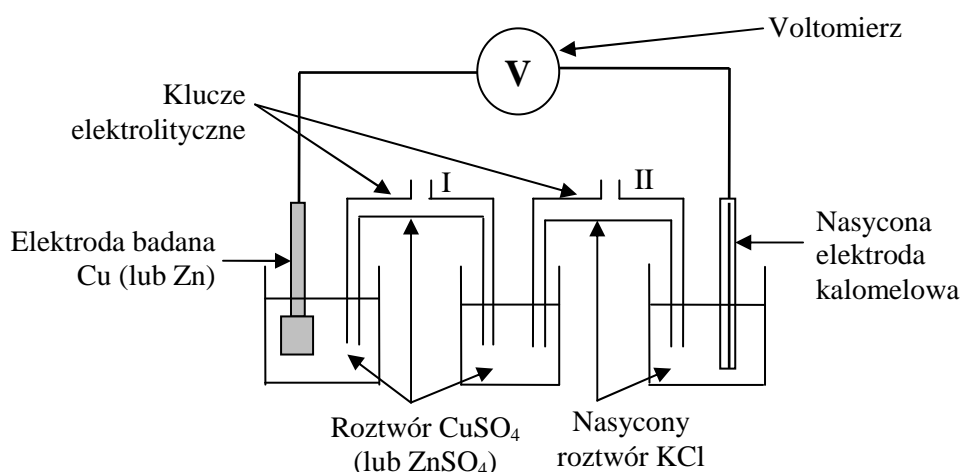
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zależności potencjałów równowagowych elektrod: Cu/CuSO₄ oraz Zn/ZnSO₄ od stężenia jonów potencjałotwórczych.

Aparatura i odczynniki:

elektroda miedziova	1 M roztwór CuSO ₄
elektroda cynkowa	1 M roztwór ZnSO ₄
elektroda kalomelowa nasycona	nasycony roztwór KCl
woltomierz cyfrowy	0,5 M roztwór Na ₂ SO ₄
2 klucze elektrolityczne	
4 zlewki 100 cm ³	
kolba miarowa 100 cm ³	
pipeta 25 cm ³	
papier ścierny	

Wykonanie ćwiczenia:

1. Elektrody: miedziową i cynkową należy wyczyścić papierem ściernym (nie można tym samym kawałkiem papieru ściernego czyścić różnych metali).
2. Zestawić ogniwo: elektroda miedziova – nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Schemat ogniwa przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Schemat układu pomiarowego.

Elektrody połączone są za pomocą kluczy elektrolitycznych (rurka szklana napełniona elektrolitem) poprzez naczynko pośrednie, które utrudnia dyfuzję jonów chlorkowych do roztworu siarczanowego.

3. Elektrody badaną i kalomelową podłączyć do woltomierza cyfrowego i zmierzyć SEM ogniwa.
4. Po zakończeniu pomiaru odpipetować 50 cm³ badanego roztworu do kolby miarowej na 100 cm³, uzupełniając do kreski 0,5 M roztworem Na₂SO₄³. Wymienić roztwór CuSO₄ w naczynku pomiarowym, kluczu elektrolitycznym I i naczynku pośrednim. Zmierzyć SEM ogniwa.
5. Postępując dalej w sposób opisany w punkcie 4 otrzymuje się kolejno roztwory o stężeniach podanych w Tabeli 1 i mierzy SEM ogniw. Wyniki należy zanotować w Tabeli 1.
6. Zestawić ogniwo: elektroda cynkowa-elektroda kalomelowa, stosując 1 M roztwór siarczanu cynku. Zmierzyć SEM ogniwa.
7. Postępując kolejno jak w punktach 3 i 4 zmierzyć SEM ogniw w zależności od stężenia jonów Zn²⁺ w roztworze. Wyniki zanotować w Tabeli 1.

UWAGA! W czasie pracy należy zachować dużą staranność, gdyż obecność śladów obcych soli (niedokładne wymycie zlewek i kluczy elektrolitycznych) może być przyczyną dużych błędów. W przypadku pomiarów z zastosowaniem elektrody cynkowej należy zanurzyć metal do elektrolitu natychmiast po oczyszczeniu powierzchni papierem ściernym.

Tabela 1

Wyniki pomiarów potencjałów równowagowych elektrod.

Temperatura.....[K] Potencjał NEK.....[V]

Stężenie jonów potencjałotwórczych $c_{Me^{2+}}$, [M]	$\ln c_{Me^{2+}}$	Cu/CuSO ₄ //KCl/NEK		Zn/ZnSO ₄ //KCl/NEK	
		SEM ogniwa, [V]	$E_{o,Cu/Cu^{2+}}$ wzgl. NEW, [V]	SEM ogniwa, [V]	$E_{o,Zn/Zn^{2+}}$ wzgl. NEW, [V]
1,000					
0,500					
0,250					
0,125					
0,062					

Opracowanie wyników:

1. Obliczyć potencjały równowagowe elektrod miedziowej i cynkowej, wyniki zapisać w Tabeli 1.
2. Postępując się danymi z Tabeli 1 sporządzić wykresy zależności potencjału równowagowego elektrod od logarytmu stężenia jonów potencjałotwórczych w roztworze:
 - a) $E_{o,Cu/Cu^{2+}} = f(\ln c_{Cu^{2+}})$
 - b) $E_{o,Zn/Zn^{2+}} = f(\ln c_{Zn^{2+}})$

³ Potencjał elektrody metalicznej zależy od aktywności jonów metalu $a_{Me^{n+}}$ (równanie 4). Aktywność jest proporcjonalna do stężenia jonów metalu: $a_{Me^{n+}} = f_{Me^{n+}} \cdot c_{Me^{n+}}$, przy czym współczynnik aktywności $f_{Me^{n+}}$ zależy od stężeń i wartościowości wszystkich jonów obecnych w roztworze. Stosując roztwory o dużym, stałym stężeniu soli (jonów) nie biorących udziału w reakcji elektrodowej (np. Na₂SO₄) uzyskuje się roztwory o stałej sile jonowej, a tym samym o stałym współczynniku aktywności $f_{Me^{n+}}$.

3. W oparciu o powyższe wykresy wypowiedzieć się na temat stosowalności równania Nernsta w badanych układach.
4. Wyznaczyć elektronowość reakcji.

Znaczenie praktyczne:

Pomiar potencjału równowagowego wykorzystuje się w *metodach potencjometrycznych* do oznaczenia aktywności (stężenia) jonów w roztworze. Metody te dzielą się na dwie grupy:

1. *metody bezpośrednie* – polegają na wyznaczeniu stężenia oznaczanego składnika na podstawie wartości SEM ogniwa, którego kalibracji dokonano za pomocą próbek wzorcowych. Przykładem może być pomiar pH (za pomocą elektrody wodorowej, szklanej lub chinhydronowej, których potencjał zależy od aktywności jonów wodorowych) lub oznaczanie stężeń jonów (za pomocą tzw. jonoselektywnych elektrod wskaźnikowych).
2. *miareczkowanie potencjometryczne* – polega na wyznaczeniu zmian SEM odpowiedniego ogniwa (elektroda wskaźnikowa-elektroda porównawcza) spowodowanych dodawaniem mianowanego roztworu odczynnika miareczkującego. Przykładem może być tu miareczkowanie kwasu zasadą przy zastosowaniu elektrody pH-metrycznej lub miareczkowanie roztworu soli srebra mianowanym roztworem chlorkowym w obecności elektrody srebrnej. W pobliżu punktu równoważnikowego stężenie oznaczanego jonu zmienia się gwałtownie o rzędy wielkości. Przejawia się to skokiem potencjału elektrody wskaźnikowej, który wskazuje punkt końcowy miareczkowania.

Literatura:

1. Kortüm G., „Elektrochemia”, PWN, Warszawa, 1970
2. „Chemia fizyczna”, Basiński A. (red.), PWN, Warszawa, 1966
3. Chudoba S., Kubas Z., Pytel K., „Elementy chemii fizycznej”, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2000