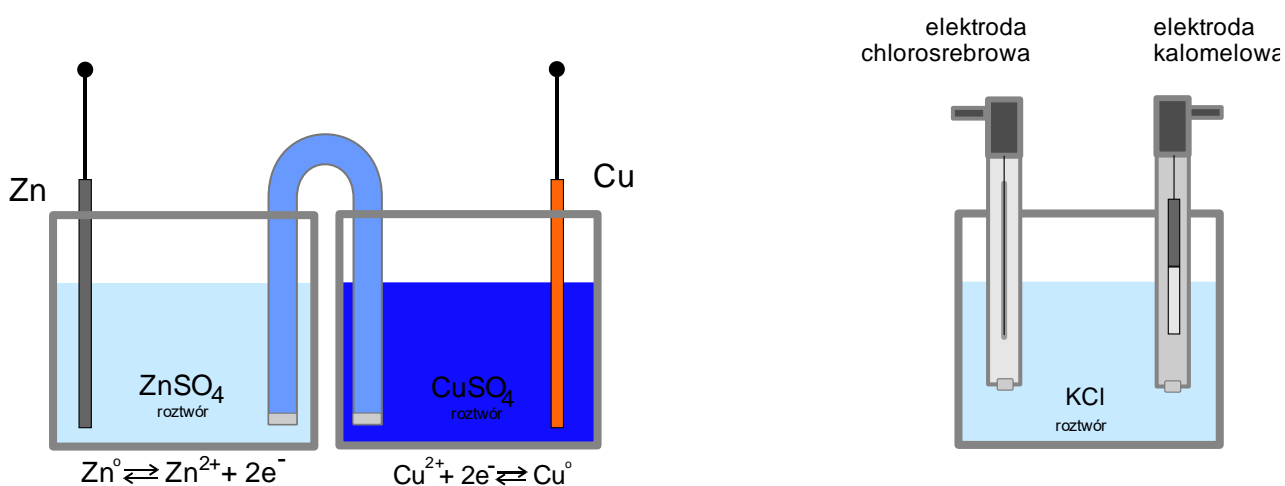


WYZNACZANIE FUNKCJI TERMODYNOMICZNYCH REAKCJI ZACHODZĄCEJ W OGNIWIE

WSTĘP

Ogniwa to urządzenia składające się z dwóch półogniw (elektrod) połączonych przewodnikiem umożliwiającym przepływ elektronów i zanurzonych w elektrolicie. Gdy elektrody posiadają różne elektrolity, połączone są one za pomocą mostka solnego tzw. klucza elektrolitycznego uniemożliwiającego mieszanie się elektrolitów oraz zapewniającego przenoszenie ładunku pomiędzy tymi elektrolitami.



Rysunek 1. Schemat ogniwa cynkowo-miedziowego (tzw. ogniwo Daniella) oraz schemat ogniw badanego w niniejszym ćwiczeniu.

Siła elektromotoryczna ogniwa (*SEM*, na potrzeby tego ćwiczenia oznaczona symbolem *E*) jest to różnica potencjałów pomiędzy elektrodami w warunkach gdy przez ogniwo nie płynie prąd.

Na sumaryczną reakcję zachodzącą w ogniwie składają się reakcje zachodzące w półogniwach. Zgodnie z konwencją IUPAC schemat ogniwa zapisujemy tak, by elektroda o niższym potencjale zapisana była po lewej stronie schematu, a elektroda o wyższym potencjale po prawej. Schemat ogniwa Daniella zapisujemy więc :



Po zwarceniu obwodu zajdzie reakcja elektrochemiczna której siłą napędową jest różnica potencjałów pomiędzy elektrodami. Na elektrodzie o wyższym potencjale, zachodzi reakcja redukcji, a na elektrodzie o niższym potencjale reakcja utleniania. Reakcję sumaryczną zachodzącą w ogniwie przedstawia równanie:



Każdą reakcję chemiczną można opisać za pomocą funkcji termodynamicznych. Do opisu termodynamicznego pracy ogniwa galwanicznego posłużyć się można związkiem pomiędzy zmianą potencjału termodynamicznego ΔG dla procesów elektrodowych, a siłą elektromotoryczną ogniwa *E*:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$
 (3)

Zmiana entropii procesu zachodzącego w ogniwie związana jest z zależnością temperaturową siły elektromotorycznej $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ ogniwa następująco:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \quad (4)$$

Zależność SEM ogniwa od temperatury, w małym zakresie temperatur, można opisać w przybliżeniu za pomocą zależności liniowej:

$$E = a + bT \quad (5)$$

Szukana wartość współczynnika temperaturowego wyraża się więc wzorem:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = b \quad (6)$$

Pomiar siły elektromotorycznej E oraz współczynnika temperaturowego $\frac{\partial E}{\partial T}$, pozwala na obliczenie funkcji termodynamicznych ΔG° , ΔS° oraz ΔH° reakcji zachodzącej w ogniwie zgodnie z równaniami (3), (4) i (7).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie funkcji termodynamicznych (ΔG° , ΔS° i ΔH°) opisujących proces zachodzący w ogniwie galwanicznym zbudowanym z dwóch elektrod: chlorosrebrowej i kalomelowej

Elektroda chlorosrebrowa zbudowana jest z metalicznego srebra pokrytego chlorkiem srebra i zanurzona w roztworze np. KCl. Reakcja równowagowa zachodząca na elektrodzie przedstawia równanie:



Elektroda kalomelowa zbudowana jest z rtęci pokrytej chlorkiem rtęci (I) i zanurzona w roztworze jonów chlorkowych np. KCl w którym jest realizowana reakcja:



Schemat badanego ogniwa zapisujemy w następujący sposób:



APARATURA, SZKŁO LABORATORYJNE

1. Elektroda chlorosrebrowa (Hydromet, RL-100).
2. Elektroda kalomelowa.
3. Naczynie termostatowane.
4. Miliwoltomierz cyfrowy V 541.

5. Termostat IKA HBC-5 BASIC.
6. Komplet przewodów (2 szt.).
7. Termometr cyfrowy (dokładność 0,1°C).
8. Zlewka 50 cm³.
9. Mieszadło magnetyczne IKA topolino.
10. Pinceta.

ODCZYNNIKI

Roztwór KCl 3M.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zbudować ogniwo $(-)\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-||\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}(+)$. W tym celu należy zanurzyć elektrody chlorosrebrową i kalomelową w termostatowanym naczynku w roztworze KCl 3M.
2. Podłączyć elektrody do miliwoltomierza tak, aby mierzona siła elektromotoryczna miała wartość dodatnią.
3. Uruchomić termostat, (**Obsługę termostatu wyjaśni prowadzący**), pomiary rozpocząć od temperatury 25°C, zmierzyć siłę elektromotoryczną, pomiary powtarzać do 46°C co 3°C, za każdym razem czekać na ustabilizowanie się temperatury (zwykle trwa to 8-10 min.).
4. Po zakończeniu pomiarów ochłodzić układ do temp 25°C.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Wyniki pomiarów oraz obliczeń należy przedstawić w formie tabelarycznej.
2. Napisać równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.
3. Na papierze milimetrowym narysować wykres zależności siły elektromotorycznej od temperatury (w skali bezwzględnej).
4. Za pomocą dowolnej aplikacji lub kalkulatora wyliczyć współczynnik nachylenia prostej (współczynnik temperaturowy) oraz siłę elektromotoryczną w temp. 298K.
5. Obliczyć wartości (ΔG° , ΔS° i ΔH°).
6. Na podstawie danych tabelarycznych, korzystając z poradnika fizykochemicznego, tablic termodynamicznych, (podać źródła), obliczyć funkcje termodynamiczne reakcji zachodzącej w ogniwie i porównać z wartościami obliczonymi na podstawie pomiarów.

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ

ĆWICZENIA PRACOWNI CHEMII FIZYCZNEJ

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... <i>Wydział</i> <i>Kierunek</i> <i>Studia stacjonarne/niestacjonarne</i> <i>Imię i Nazwisko studenta</i> <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i>
<i>Nr grupy:</i> <i>Nr zespołu:</i> <i>Nr ćwiczenia:</i> <i>Nazwisko Prowadzącego:</i>

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template

<p>..... <i>Wydział</i></p> <p>..... <i>Kierunek</i> <i>Studia stacjonarne/niestacjonarne</i></p>	<p>..... <i>Imię i Nazwisko studenta</i></p>	<p>..... <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i></p>
<p><i>Nr grupy:</i></p> <p><i>Nr zespołu:</i></p>	<p>..... <i>Nr ćwiczenia:</i></p>	<p>..... <i>Nazwisko Prowadzącego:</i></p>