

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego

Wyznaczanie funkcji termodynamicznych reakcji zachodzącej w ogniwie

ćwiczenie nr 9

opracował dr Dariusz Waliszewski

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia:

1. Rodzaje elektrod. Potencjały elektrod. Równanie Nernsta.
3. Ogniwa galwaniczne. Typy ogniw.
4. Siła elektromotoryczna ogniwa. Wyznaczanie funkcji termodynamicznych z pomiarów siły elektromotorycznej.
6. Budowa elektrody chlorosrebrowej i nasyconej elektrody kalomelowej. Elektrody odniesienia.

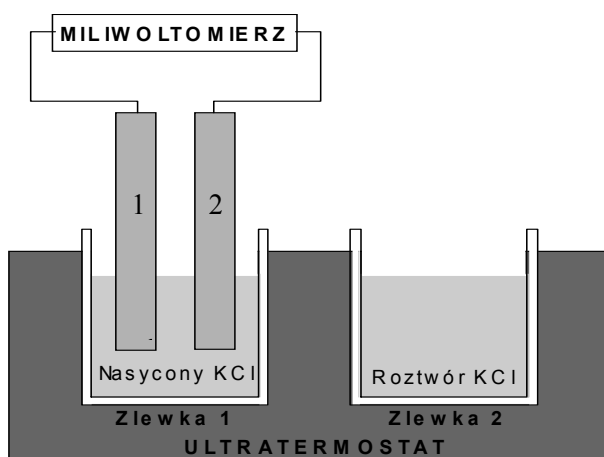
Literatura:

1. W. Libuś, Z. Libuś, *Elektrochemia*, PWN, Warszawa
2. A. Kiszka, *Elektrochemia. Jonika*, WNT, Warszawa
3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa
4. J. Woźnicka, H. Piekarski (red.), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie funkcji termodynamicznych reakcji zachodzącej w ogniwie złożonym z elektrody chlorosrebrowej i nasyconej elektrody kalomelowej na podstawie pomiaru jego siły elektromotorycznej w kilku temperaturach.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Układ pomiarowy:



Rys. 2. Schemat blokowy układu do pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa.

Układ pomiarowy (rys. 2) składa się z elektrody chlorosrebrowej (1), nasyconej elektrody kalomelowej (2), ultratermostatu zapewniającego stałą temperaturę pomiaru oraz miliwoltomierza umożliwiającego bezpośredni odczyt siły elektromotorycznej ogniwa.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

stały KCl, wodny nasycony roztwór KCl.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Elektrody wchodzące w skład badanego ogniwa (chlorosrebrowa i kalomelowa), umieszczone są w zlewce wypełnionej do 2/3 swojej objętości nasyconym wodnym roztworem KCl. Widoczne na dnie zlewki kryształy KCl mają na celu zapewnienie nasycenia roztworu podczas wzrostu jego temperatury.

1. Zmierzyć siłę elektromotoryczną ogniwa w pięciu temperaturach w zakresie 25°C – 45°C. W każdej temperaturze układ termostatować ok. 25 minut.
2. Wyniki pomiarów zamieścić w poniższej tabeli:

Tabela wyników pomiarów

t [°C]	T [K]	E [V]
25		
30		
35		
40		
45		

UWAGA!

W celu wydłużenia żywotności elektrod, po wykonaniu pomiaru w najwyższej temperaturze należy schłodzić wodę w termostacie do temperatury pokojowej (obniżając temperaturę na termometrze kontaktowym do 22°C) i dopiero wtedy wyłączyć termostat.

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

W badanym ogniwie

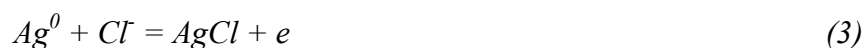


nie występuje potencjał dyfuzyjny, ponieważ nasycony roztwór KCl jest elektrolitem wspólnym dla obu elektrod.

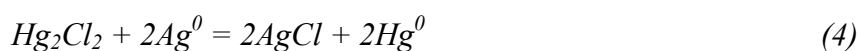
Na elektrodzie kalomelowej (katodzie) zachodzi reakcja redukcji:



natomiast na elektrodzie chlorosrebrowej (anodzie) – utleniania:



Sumaryczną reakcję zachodzącą w tym ogniwie można przedstawić za pomocą równania:



1. Wykreślić zależność siły elektromotorycznej od temperatury $E = f(T)$ ogniwa, w którym przebiega reakcja opisana równaniem (4). W badanym zakresie temperatur jest to zależność liniowa.
2. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć współczynnik kierunkowy $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ prostej $E = f(T)$.
3. Wykorzystując zależności:

$$\Delta G = -nFE \quad (5)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (6)$$

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

(n – liczba moli elektronów biorących udział w pracy ogniwa, F – stała Faradaya, E – siła elektromotoryczna ogniwa), obliczyć entalpię swobodną ΔG , entropię ΔS i entalpię ΔH reakcji (4) przebiegającej w badanym ogniwie w temperaturze **298 K**.

4. Wyniki obliczeń przedstawić w poniższej tabeli:

Tabela wyników obliczeń

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ [V K ⁻¹]	ΔG [J mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH [J mol ⁻¹]

5. Omówić otrzymane wyniki pomiarów. Do sprawozdania dołączyć wykres zależności $E = f(T)$.