WYZNACZANIE POTENCJAŁU DYFUZYJNEGO

WSTĘP

Gdy dwa różniące się stężeniem roztwory tego samego elektrolitu oddzieli się przeponą uniemożliwiającą mechaniczne mieszanie się roztworów, to na granicy ich zetknięcia powstaje dodatkowy potencjał elektryczny. Jego tworzenie związane jest z nieodwracalną dyfuzją elektrolitu z roztworu bardziej stężonego do roztworu o mniejszym stężeniu. Pomiędzy roztworami powstaje więc potencjał dyfuzyjny zawarty bezpośrednio w mierzonej sile elektromotorycznej (SEM). Ogniwa stężeniowe, w których powstaje potencjał dyfuzyjny pomiędzy stykającymi się ze sobą roztworami, noszą nazwę **ogniw stężeniowych z przenoszeniem**, np.:

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{HCl}\ (c_1)\ \vdots\ \mathrm{HCl}\ (c_2) \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag} \qquad (1)$$

Przerywana linia ⋮ w schemacie elektrochemicznym (1) oznacza miejsce styku dwóch roztworów, w odróżnieniu od lini ciągłych | oznaczających styk faz: ciekła-stała, gazowa-stała. Powstający w tym miejscu potencjał dyfuzyjny, E_d, jest niemierzalny. Jedną z prób oszacowania wielkości potencjału dyfuzyjnego jest przybliżenie Hendersona:

$$E_d = (t_+ - t_-)\frac{RT}{nF}\ln\frac{c_2}{c_1} \qquad (2)$$

Występująca w równaniu Hendersona różnica liczb przenoszenia $(t_+ - t_-)$ wyznacza, obok stosunku stężeń c_2/c_1, wartość powstającego potencjału dyfuzyjnego. Gdyby jony na które dysocjuje elektrolit posiadały takie same liczby przenoszenia, to potencjał dyfuzyjny wynosiłby zero. Nasunęło to pomysł stosowania tzw. **klucza elektrolitycznego** (zwanego też **mostkiem elektrolitycznym**). Istota tego pomysłu polega na wprowadzeniu pomiędzy dwa półogniwa, na styku których wytwarza się potencjał dyfuzyjny, roztworu zawierającego elektrolit dysocjujący na jony o zbliżonych liczbach przenoszenia. Własność tę posiadają elektrolity takie jak KCl, KNO_3 czy NH_4NO_3 . Ważne jest również stężenie soli w kluczu elektrolitycznym, gdyż zbyt mała jego wartość w porównaniu ze stężeniem elektrolitu w obu półogniwach nie zapewnia skutecznego zmniejszania potencjału dyfuzyjnego. W zapisie elektrochemicznym klucz elektrolityczny zaznacza się podwójną linią przerywaną. Np. ogniwo (1) po wstawieniu klucza elektrolitycznego będzie zapisane następująco:

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{HCl}\ (c_1)\ \vdots\vdots\ \mathrm{HCl}\ (c_2) \mid \mathrm{AgCl} \mid \mathrm{Ag} \qquad (3)$$

Potencjał dyfuzyjny, E_d, można zmierzyć metodą potencjometryczną, budując ogniwa stężeniowe z kluczem elektrolitycznym, takie jak na schemacie (3), i bez klucza (schemat 1). Jeżeli SEM ogniwa (1) oraz (3) oznaczymy się odpowiednio symbolami E_1 oraz E_3, to wartość potencjału dyfuzyjnego między roztworami HCl o stężeniu c_1 oraz c_2 dana jest równaniem:

$$E_d = E_1 - E_3 \qquad (4)$$

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wartości potencjału dyfuzyjnego na granicy roztworów HCl różniących się stężeniami.

APARATURA

Miliwoltomierz cyfrowy o wysokiej oporności wejściowej.
Elementy klucza elektrolitycznego.
Statyw, uchwyt do klucza elektrolitycznego.
Elektrody: Ag|AgCl - 2 szt., identyczne.
Przewody.

SZKŁO

Zlewki 75 cm^3 (wąskie) - 2 szt.
Kolbki miarowe 50 cm^3 - 3 szt.
Pipeta miarowa 5 cm^3 - 1 szt.
Zlewki 150 cm^3 - 2 szt.
Piknometr 10 cm^3
Szalki Petriego – 2 szt.

ODCZYNNIKI

Roztwór KCl 3 M.
Roztwór NH_4NO_3 3 M.
Roztwór HCl 0.1 M.
Roztwór nasycony KCl.
Roztwór nasycony NH_4NO_3.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zmierzyć SEM ogniwa (1) dla stężeń HCl w obu poszczególnych półogniwach wynoszących: c_1 = 0.01 oraz c_2 = 0.1 mol dm^{-3}. W tym celu oba półogniwa należy połączyć kluczem napełnionym jednym z roztworów przyelektrodowych.
2. Zmierzyć SEM ogniwa (3) z takimi samymi roztworami HCl, tym razem z kluczem elektrolitycznym napełnionym roztworami KCl, a następnie NH_4NO_3 o stężeniach: 0.03 mol dm^{-3}, 0.3 mol dm^{-3}, 3 mol dm^{-3} oraz roztworem nasyconym.
3. Wartości SEM należy mierzyć przez 10 - 20 minut, do chwili ustabilizowania się wskazań miliwoltomierza.
4. Wyznaczyć gęstość nasyconych roztworów KCl oraz NH_4NO_3. Zważyć suchy, pusty piknometr, a następnie piknometr napełniany nasyconymi roztworami elektrolitów (KCl, NH_4NO_3).

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć stężenia roztworów nasyconych na podstawie pomiarów masy piknometru.

2. Wykreślić zależność SEM ogniwa (3) od stężenia soli w kluczu elektrolitycznym. Określić stężenie, przy którym SEM nie ulega dalszej zmianie (czyli stężenie, dla którego E_d osiąga wartość minimalną).

3. Obliczyć potencjał dyfuzyjny na granicy zetknięcia się badanych roztworów HCl.

Wzór tabeli i schematu opracowania

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

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

template

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