

Laboratorium Chemii Fizycznej II

Ćwiczenie nr 4:

Badanie potencjału dyfuzyjnego i wyznaczenie liczb przenoszenia.

Ćwiczenie nr 5:

Potencjał membranowy.

Ćwiczenie nr 6:

Adsorpcja anionu fosfododekanomolibdenowego na elektrodzie grafitowej.

I. Potencjał dyfuzyjny

Na granicy fazowej dwóch roztworów elektrolitów różniących się składem (tzn. różne elektrolity i/lub różne ich stężenia) zachodzi proces dyfuzji. Jest to proces samorzutny zachodzący tak długo jak długo występują gradienty stężeń. Skutkiem dyfuzji jonów, a więc cząsteczek obdarzonych ładunkiem wytwarza się różnica potencjałów między tymi oboma roztworami, którą określamy mianem potencjału dyfuzyjnego.

Potencjał dyfuzyjny nie odpowiada stanowi równowagi układu i dlatego aby móc wyznaczać wartości funkcji termodynamicznych np. reakcji na podstawie pomiarów siły elektromotorycznej ogniw galwanicznych musimy wyeliminować występujący w nich potencjał dyfuzyjny.

Z reguły mechanizm wytwarzania się potencjału dyfuzyjnego jest prezentowany na przypadkach prostych układów zawierających ten sam elektrolit 1:1 o różnych stężeniach lub elektrolity 1:1 o tych samych stężeniach różniące się jednak rodzajem jednego z jonów. W przypadku elektrolitów zawierających kilka elektrolitów, o różnych stężeniach analiza zachodzącego procesu jest dość złożona, lecz istota zjawiska pozostaje taka sama jak w przypadku prostych układów.

Rozpatrzmy granicę fazową:



Jeśli $c_1 < c_2$ to dyfuzja w tym układzie będzie zachodziła od roztworu prawego do lewego. Dyfundować będą zarówno kationy jak i aniony i to w tym samym kierunku. W procesie tym jony wodorowe będą wyprzedzały jony chlorkowe ze względu na ich większą ruchliwość. W rezultacie wytworzy się pewne rozwarstwienie ładunków elektrycznych, przy czym warstewka naładowana dodatnio pojawi się po stronie roztworu lewego (bardziej rozcieńzonego). Wytwarzający się w konsekwencji gradient potencjału spowoduje pojawienie się siły hamującej jony poruszające się szybciej (wodorowe) i przyspieszającej jony wolniejsze (chlorkowe). Szybkości dyfuzji anionów i kationów będą jednakowe, osiągnięty zostanie zatem stan stacjonarny (ale nie równowagowy!) z określoną wartością różnicy potencjałów między stykającymi się roztworami. Ta różnica potencjałów to potencjał dyfuzyjny. Potencjał dyfuzyjny będzie w rozpatrywanym przypadku miał znak ujemny, gdyż tak jak przy obliczaniu siły elektromotorycznej ogniwa od potencjału warstewki w roztworze prawym odejmujemy potencjał w warstewce roztworu lewego.

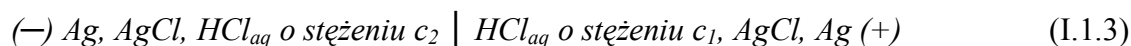
Zauważmy, że w omawianym przykładzie gdyby ruchliwości obu jonów były takie same, to potencjał dyfuzyjny by nie wystąpił.

Potencjał dyfuzyjny dodaje się do siły elektromotorycznej ogniwa tak jak by to były dwa szeregowo połączone ogniwa.

Jeśli układ (I.1.1), $[c_1 < c_2]$ jest elementem składowym ogniwa:



to potencjał dyfuzyjny będzie obniżał wartość siły elektromotorycznej ogniwa natomiast w ogniwie:



podwyższał.

Warto tu zaznaczyć, że sam proces dyfuzji biegnący w czasie doprowadzi do wyrównania się stężeń i zaniku sił elektromotorycznych rozpatrywanych ogniw.

Uzupełniając powyższe rozważania rozpatrzmy układ:



Tu dyfundują tylko kationy i to w przeciwnych kierunkach (nie występuje gradient stężenia jonów chlorkowych). Oczywiście ruchliwość jonów wodorowych jest większa od ruchliwości jonów potasowych i w rezultacie warstwa naładowana dodatnio pojawi się po stronie roztworu prawego, do którego w danym momencie przedyfunduje większa ilość jonów wodorowych w stosunku do ilości jonów potasowych, które przedyfundują do roztworu lewego. Zatem wytworzony potencjał dyfuzyjny będzie tu miał znak dodatni.

Ilościowe powiązanie wartości potencjału dyfuzyjnego z wielkościami charakteryzującymi stykające się ze sobą roztwory wyprowadza się dla konkretnych przypadków struktury warstwy granicznej. Najczęściej stosowane równanie pozwalające obliczyć potencjał dyfuzyjny na granicy faz dwóch roztworów elektrolitów w tym samym rozpuszczalniku wyprowadził Henderson. W swych rozważaniach założył, że stężenia w warstwie granicznej na granicy faz zmieniają się w sposób ciągły, liniowo. Henderson otrzymał następujące wyrażenie:

$$E_d = - \frac{RT}{F} \cdot \frac{D''-D'}{S''-S'} \cdot \ln \frac{S''}{S'} \quad (I.1.5)$$

gdzie indeks " " dotyczy roztworu prawego, indeks ' roztworu lewego

$$D = \sum (c_i | z_i | \lambda_i) / z_i \quad (I.1.6)$$

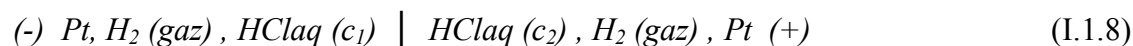
$$S = \sum (c_i | z_i | \lambda_i) \quad (I.1.7)$$

Wyrażenia (I.1.6) i (I.1.7) są to sumy po wszystkich jonach danego roztworu iloczynów: c – stężenia (zastępujące aktywność występującą w ścisłych rozważaniach), z – wartościowości

oraz λ – przewodnictwa poszczególnych jonów (do obliczeń przybliżonych, o które zwykle chodzi stosuje się przewodnictwa graniczne jonów zamiast przewodnictw rzeczywistych tych jonów w danym roztworze), $\frac{|z_i|}{z_i}$ - wyróżnik znaku. R , T , F – odpowiednio stała gazowa, temperatura w stopniach Kelvina, stała Faradaya.

W literaturze przedmiotu rozważany jest szczególny przypadek jakim jest ogniwo stężeniowe z przenoszeniem zawierające w obu obszarach elektrodowych te same elektrolity różniące się tylko stężeniem. Przypadek ten rozważmy na przykładzie ogniwa zbudowanego z elektrod wodorowych z HCl_{aq} , przy czym ciśnienie wodoru przy obu elektrodach wynosi $1,013 \cdot 10^5$ Pa, a roztwory są na tyle rozcieńczone, że aktywności jonów możemy przybliżyć stężeniami.

Schemat elektrochemiczny ogniwa przedstawia się następująco:



oczywiście $c_1 < c_2$

Jeśli z ogniwa pobierzemy ładunek 1 Farada to w wyniku zajścia reakcji elektrodowych i transportu ładunku wewnątrz ogniwa zajdą następujące zmiany stężeń:

W obszarze anody w wyniku reakcji elektrodowej $\Delta[\text{H}^+] = I \text{ gjon}$ (przybędzie), a w wyniku transportu $\Delta[\text{H}^+] = -t_+$ (ubędzie), gdzie t_+ jest to liczba przenoszenia jonów wodorowych oraz $\Delta[\text{Cl}^-] = +t$ (przybędzie), t to liczba przenoszenia jonów chlorkowych.

Zatem bilans materiałowy dla roztworu w obszarze anodowym wynosi:

$$\Delta[\text{H}^+] = I - t_+ = t. \quad (\text{I.1.9})$$

$$\Delta[\text{Cl}^-] = t. \quad (\text{I.1.10})$$

Natomiast w obszarze katody w wyniku reakcji elektrodowej $\Delta[\text{H}^+] = -I \text{ gjon}$ (ubędzie) a w wyniku transportu $\Delta[\text{H}^+] = +t_+$ (przybędzie), oraz $\Delta[\text{Cl}^-] = -t$ (ubędzie).

Zatem bilans materiałowy dla roztworu w obszarze katodowym wynosi:

$$\Delta[\text{H}^+] = -I + t_+ = -t. \quad (\text{I.1.11})$$

$$\Delta[\text{Cl}^-] = -t. \quad (\text{I.1.12})$$

A więc w roztworze anodowym przybyło t jonów H^+ i t jonów Cl^- , a w roztworze katodowym ubyło t jonów H^+ i t jonów Cl^- , czyli sumaryczne procesy, które zaszły w ogniwie są równoważne transportowi t gjonów HCl z roztworu katodowego (K) do roztworu (A) anodowego:



Zatem siła elektromotoryczna (SEM) tego ogniwa dana jest wyrażeniem:

$$SEM = t_- \frac{RT}{F} \bullet \ln \frac{[H_K^+] \bullet [Cl_K^-]}{[H_A^+] \bullet [Cl_A^-]} \quad (I.1.14)$$

ponieważ $[H^+] = [Cl]$

$$SEM = 2t_- \frac{RT}{F} \bullet \ln \frac{[HCl_K]}{[HCl_A]} \quad (I.1.15)$$

Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy także przedstawić wyrażeniem:

$$SEM = E_K - E_A + E_d \quad (I.1.16)$$

w naszym przypadku:

$$E_K - E_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_K^+]}{[H_A^+]} \quad (I.1.17)$$

zatem z równań (I.1.14), (I.1.16) i (I.1.17) oraz uwzględniając że $[H^+] = [Cl] = [HCl]$ otrzymamy wyrażenie wiążące potencjał dyfuzyjny z liczbami przenoszenia:

$$E_d = (2t_- - 1) \bullet \frac{RT}{F} \ln \frac{[HCl_K]}{[HCl_A]} \quad (I.1.18)$$

oraz

$$E_d = (t_- - t_+) \bullet \frac{RT}{F} \ln \frac{[HCl_K]}{[HCl_A]} \quad (I.1.19)$$

Szersze rozważania na temat potencjału dyfuzyjnego i wzorów pozwalających obliczyć jego wartość w szczególnych przypadkach, np. dla ogniw stężeniowych z przenoszeniem można znaleźć w literaturze podanej przy ćwiczeniu nr 4, natomiast zagadnienia związane z liczbami przenoszenia zawarte są w rozdziale II.

II. Wyznaczanie liczb przenoszenia

II.1. Liczby przenoszenia

Podczas elektrolizy, prowadzonej przy natężeniu prądu I , ładunek Q , jaki przepływa przez roztwór w czasie t , jest sumą ładunków Q_i , przeniesionych przez wszystkie jony obecne w roztworze.

$$Q = \sum Q_i = It \quad (\text{II.1.1})$$

Ładunek Q_i , jaki jest przenoszony przez jony i -tego rodzaju między elektrodami o powierzchni A , jest proporcjonalny do liczby jonów w jednostce objętości (stężenia c_i , przy założeniu całkowitej dysocjacji elektrolitu), do ładunku jonu z_i oraz ruchliwości u_i , (tj. prędkości jonu w polu elektrycznym o jednostkowym natężeniu) zgodnie z zależnością:

$$Q_i = F c_i z_i u_i E A t \quad (\text{II.1.2})$$

gdzie E jest natężeniem pola elektrycznego.

Stosunek ładunku elektrycznego przeniesionego przez dany rodzaj jonów, do sumarycznego ładunku, jaki przepłynął przez roztwór nosi nazwę liczby przenoszenia jonu, t_i :

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{c_i |z_i| u_i}{\sum_i c_i |z_i| u_i} \quad (\text{II.1.3})$$

Suma liczb przenoszenia wszystkich jonów obecnych w roztworze jest równa jedności.

Korzystając z zależności między ruchliwością jonu a jego przewodnictwem (λ_i):

$$\lambda_i = F |z_i| u_i \quad (\text{II.1.4})$$

gdzie F jest stałą Faradaya,

wyrażenie na liczbę przenoszenia można również przedstawić w sposób następujący:

$$t_i = \frac{c_i |z_i| \lambda_i}{\sum_i c_i |z_i| \lambda_i} \quad (\text{II.1.5})$$

Wartości liczb przenoszenia poszczególnych jonów są funkcją ruchliwości jonów, które zależą przede wszystkim od solwatacji, stężenia, temperatury oraz rozmiaru jonu.

Na ogół liczby przenoszenia zależą w niewielkim stopniu od stężenia, pod warunkiem, że elektrolit jest całkowicie zdysocjowany. Niekiedy obserwuje się jednak anormalnie silną zależność liczb przenoszenia od stężenia. W takich przypadkach z reguły występuje tworzenie się kompleksów kationów soli z anionami. Kiedy np. w stężonym roztworze NiCl_2 powstają kompleksy NiCl^+ , wówczas część anionów chlorkowych wędruje łącznie z kationami do przestrzeni katodowej, w związku z czym efektywna liczba przenoszenia jonów chlorkowych

ulega obniżeniu. Niekiedy obserwuje się szybki spadek liczby przenoszenia kationu w miarę wzrostu stężenia soli, a przy odpowiednio wysokim stężeniu soli nawet ujemne wartości liczb przenoszenia. W takim przypadku kation tworzy z anionami kompleksy naładowane ujemnie, w postaci których wędruje w kierunku anody. Zjawisko takie obserwuje się np. przy elektrolizie stężonego roztworu $ZnCl_2$.

Przykładową zależność liczb przenoszenia od temperatury dla kationów niektórych chlorków w roztworach o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ podaje poniższa tabela.

Tabela II.1.1. Wpływ temperatury na liczby przenoszenia kationów niektórych chlorków.

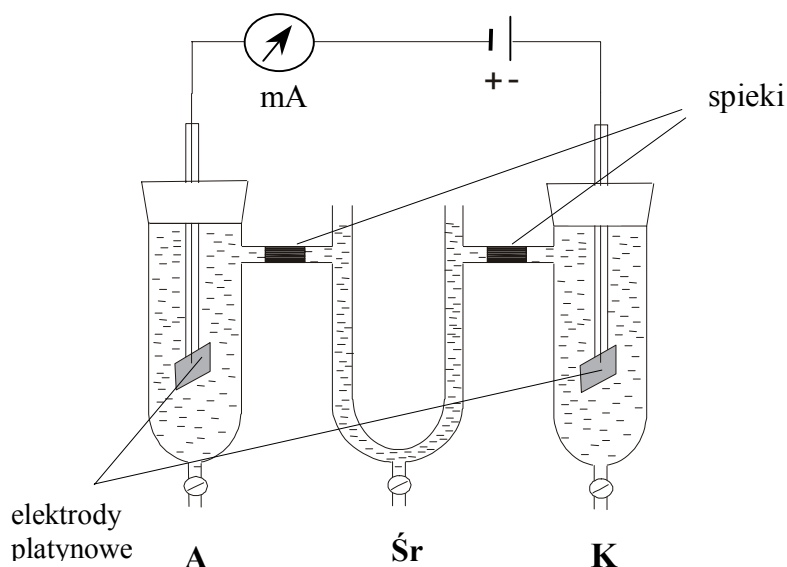
temperatura, °C	HCl, c=0,01 mol/dm ³	NaCl, c=0,01 mol/dm ³	KCl, c=0,01 mol/dm ³	BaCl ₂ , c=0,005 mol/dm ³
0	0,846	0,387	0,493	0,437
18	0,833	0,397	0,496	
30	0,822	0,404	0,498	0,444
50	0,801			0,475

Jak wynika z powyższej tabeli liczby przenoszenia jonów chlorku potasu zmieniają się niewiele wskutek zmiany temperatury, jednak dla roztworów chlorku sodu, a szczególnie kwasu solnego występują widoczne zmiany. Stwierdzono, zwłaszcza dla jednojednowartościowych elektrolitów, że jeżeli liczba przenoszenia jonu jest większa od 0,5, jak to ma miejsce np. dla jonu wodorowego, to maleje ona w miarę wzrostu temperatury. Liczby przenoszenia mierzone w roztworach o znacznych stężeniach zbliżają się zatem do 0,5 w miarę wzrostu temperatury, czyli podczas wzrostu temperatury prędkości jonów dążą do wyrównania.

Do wyznaczania liczb przenoszenia stosuje się różne metody, m. in. metodę Hittorfa i metodę ruchomej granicy faz.

II.2. Metoda Hittorfa

Metoda ta polega na określeniu zmian stężenia elektrolitu w przestrzeniach przyelektrodowych, wywołanych przepływem przez elektrolizer określonej ilości ładunku elektrycznego. Schemat elektrolizera przedstawiono na Rys.II.2.1.



Rys. II.2.1. Schemat naczynia pomiarowego do wyznaczania liczb przenoszenia metodą Hittorfa,

A-przestrzeń anodowa, **Śr**- przestrzeń środkowa, **K**- przestrzeń katodowa.

Liczby przenoszenia podają względny udział danego rodzaju jonów w przenoszeniu ładunku przez roztwór elektrolitu. Źródłem błędów przy oznaczaniu liczb przenoszenia może być dyfuzja powodująca mieszanie roztworu. Aby temu zapobiec poszczególne przestrzenie elektrolizera (Rys. II.2.1), oddzielono spiekami szklanymi.

Rozpatrzmy przypadek, gdy naczynie jest napelnione elektrolitem dysocjującym na dwa rodzaje jonów o ładunkach z_+ i z_- , np. roztwór HCl. Liczby przenoszenia jonów można wtedy zdefiniować następująco:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} \quad (\text{II.2.1})$$

gdzie $Q = Q_+ + Q_-$.

Jeżeli zaniedbamy chwilowo procesy na elektrodach, to zmiany liczby moli kationów w przestrzeni katodowej ΔK_+ i liczby moli anionów w przestrzeni anodowej ΔA_- , wywołane ruchem jonów pod wpływem pola elektrycznego, wynoszą:

$$\Delta K_+ = \frac{Q_+}{z_+ F} \quad (\text{II.2.2})$$

$$\Delta A_- = \frac{Q_-}{|z_-| F} \quad (\text{II.2.3})$$

Liczba moli jonów w przestrzeni środkowej nie ulega zmianie, gdyż każdemu przejściu jonu z tej przestrzeni do warstwy przyelektrodowej towarzyszy automatyczne przejście jonu tego samego znaku z drugiej warstwy przyelektrodowej do przestrzeni środkowej.

A zatem: zmiany liczby moli anionów w przestrzeni katodowej ΔK_- i liczby moli kationów w przestrzeni anodowej ΔA_+ , wynoszą:

$$\Delta K_- = -\frac{Q_-}{|z_-|F} \quad (\text{II.2.4})$$

$$\Delta A_+ = -\frac{Q_+}{z_+F} \quad (\text{II.2.5})$$

Należy teraz uwzględnić, że jony reagują na elektrodach, co wpływa na zmianę ich liczby w roztworze. I tak w przypadku elektrolizy HCl, na katodzie wydzielą się wodór, a na anodzie chlor, wg reakcji:



Wobec tego wzory (II.2.2) i (II.2.3) przybiorą postać:

$$\Delta K_+ = \frac{Q_+}{z_+F} - \frac{Q}{z_+F} \quad (\text{II.2.8})$$

$$\Delta A_- = \frac{Q_-}{|z_-|F} - \frac{Q}{|z_-|F} \quad (\text{II.2.9})$$

gdzie 2 ostatnie człony w tych wzorach odpowiadają zmianom związanym z reakcjami elektrodowymi.

Uwzględniając równanie (II.2.1), można zapisać następujące zależności pomiędzy ΔA_+ i ΔA_- oraz ΔK_+ i ΔK_- :

$$\Delta A_+ \cdot z_+ = \Delta A_- \cdot |z_-| \quad \Delta K_+ \cdot z_+ = \Delta K_- \cdot |z_-| \quad (\text{II.2.10})$$

Zależności te pokazują, że w przestrzeniach anodowej i katodowej zostaje spełniony warunek elektroobojętności roztworu. W rozpatrywanym przykładzie, elektrolizie HCl, zależności (II.2.9) przybierają postać:

$$\Delta A_+ = \Delta A_- \quad \Delta K_+ = \Delta K_- \quad (\text{II.2.11})$$

Zmiany liczby kationów i anionów w przestrzeniach przyelektrodowych są więc jednakowe.

Rozpatrzmy teraz przypadek elektrolizy kwasu siarkowego (VI). Równania reakcji elektrodowych są następujące:



a więc na katodzie wydziela się wodór, na anodzie tlen oraz jony wodorowe. Aniony SO_4^{2-} nie uczestniczą w reakcjach elektrodowych.

W tym przypadku dla przestrzeni katodowej:

$$\Delta K_+ = \frac{Q_+}{z_+ F} - \frac{Q}{z_+ F} \quad \Delta K_- = -\frac{Q_-}{|z_-| F} \quad (\text{II.2.14})$$

a dla przestrzeni anodowej:

$$\Delta A_+ = -\frac{Q_+}{z_+ F} + \frac{Q}{z_+ F} \quad \Delta A_- = \frac{Q_-}{|z_-| F} \quad (\text{II.2.15})$$

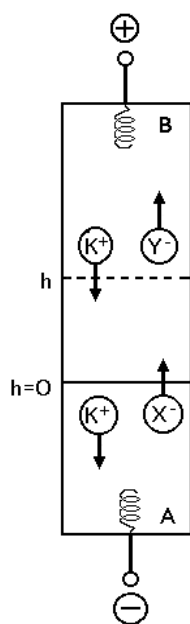
Natomiast zależność (II.2.9) pokazująca warunek elektroobojętności roztworu, wygląda tutaj następująco:

$$\Delta A_+ = 2 \cdot \Delta A \quad \Delta K_+ = 2 \cdot \Delta K \quad (\text{II.2.16})$$

Podczas wyznaczania liczb przenoszenia metodą Hittorfa, zakłada się, że woda podczas elektrolizy jest nieruchoma. Jednakże jony są w roztworach solwatowane, a zatem podczas wędrówki w roztworze przenoszą ze sobą cząsteczki wody. Zjawisko to prowadzi do zmiany stężeń i wpływa na wartość mierzonych „pozornych” liczb przenoszenia. Wprowadzając odpowiednie poprawki można uzyskać tzw. prawdziwe liczby przenoszenia.

II.3. Metoda ruchomej granicy faz

W metodzie tej obserwuje się przesuwanie granicy zetknięcia roztworów, wędrującej w polu elektrycznym (Rys. II.3.1).



Rys. II.3.1. Ilustracja metody ruchomej granicy faz.

Wyobraźmy sobie, że udało nam się, (np. wykorzystując różnicę gęstości) wytworzyć granicę zetknięcia dwóch roztworów A i B, i że w chwili $t=0$ granica ta znajdowała się na wysokości rurki $h=0$. Kation elektrolitów A i B niech będzie wspólny, zaś aniony różne. Po przyłożeniu na dwie niepolaryzowalne i niegazujące elektrody stałego napięcia, rozpocznie się migracja jonów, kationy poruszają się w kierunku katody, aniony w kierunku anody. Granica zetknięcia przesunie się więc w stronę anody, a jej trwałość będzie tym większa im bardziej zbliżona jest szybkość poruszania się anionów X i Y.

Jeśli po czasie t granica zetknięcia przesunie się na wysokość h , to w objętości v , zawartej pomiędzy tymi dwoma poziomami elektrolit B zostanie zastąpiony przez A. Jeżeli stężenie elektrolitu A wynosi c , to przepływ prądu spowoduje przeniesienie $z \cdot c \cdot v$ moli jonów X, czyli $z \cdot c \cdot v \cdot F$ moli ładunku. Jeżeli natężenie prądu wynosiło I , to liczba przenoszenia anionu X jest równa:

$$t = \frac{z \cdot c \cdot v \cdot F}{Q} = \frac{z \cdot c \cdot v \cdot F}{I \cdot t} \quad (\text{II.3.1})$$

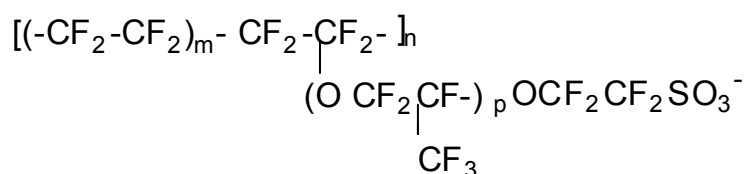
III. Potencjał membranowy

III.1. Membrany jonowymienne

Membrany jonowymienne umożliwiają selektywny transport jonów jednego znaku. Otrzymuje się je z polimerów takich jak: polistyren, polichlorek winylu, poliwęglany, octan celulozy, nafion, itp. W strukturę tych polimerów wprowadza się grupy jonowe. Membrany kationowymienne zawierają zwykle zjonizowane grupy naładowane ujemnie, na przykład SO_3^- lub -COO^- . Membrany anionowymienne posiadają najczęściej czwartorzędowe lub trzeciorzędowe grupy aminowe, na przykład -NR_4^+ .

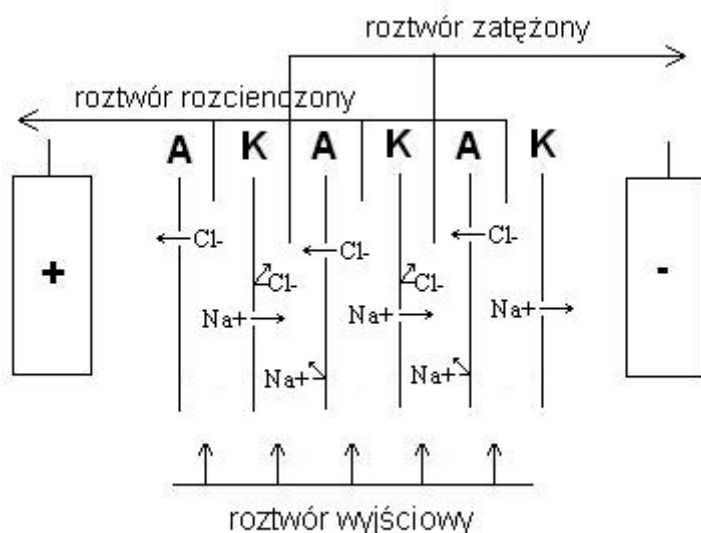
Właściwości jonowymienne wykazują także polimery przewodzące elektonowo. Na przykład formy utlenione polipirołu lub polianiliny wykazują właściwości anionowymienne ze względu na obecność dodatnio naładowanych nośników ładunku oraz protonowanych grup aminowych w wypadku polianiliny.

Rysunek III.1.1. przedstawia wzór nafionu – polimeru, który jest często wykorzystywany jako materiał membran jonowymiennych.



Rys. III.1.1. Struktura nafionu.

Membrany jonoselektywne znajdują zastosowanie w procesach oczyszczania wody, odzyskiwania niektórych chemikaliów ze ścieków przemysłowych lub produkcji kwasów i zasad z roztworów soli. Najbardziej znanym procesem wykorzystującym membrany kationo- i anionowymienne jest odsalanie wody morskiej za pomocą elektrodializy (patrz Rys. III.1.2). Ruch jonów w tym procesie odbywa się dzięki przyłożonemu polu elektrycznemu. Pomiędzy naprzemiennie ułożonymi membranami kationo- i anionowymiennymi otrzymuje się rozcieńczony i zateżony roztwór solanki.



Rys. III.1.2. Schemat elektrodializy.

Przydatność membrany do prowadzenia elektrodializy (lub innych procesów) zależy w dużym stopniu od jej selektywności, szybkości transportu jonów przez membranę oraz oporu elektrycznego membrany. Duża szybkość transportu oraz mały opór elektryczny membrany często wiążą się z względnie dużą porowatością membrany. Duży rozmiar porów obniża niestety selektywność membrany.

III.1. Potencjał membranowy

Selektywny transport jonów jednego znaku powoduje powstanie różnicy potencjałów po obu stronach membrany. W stanie równowagi stężenia jonów po obu stronach membrany będą różne, natomiast potencjały chemiczne dla poszczególnych składników układu muszą być jednakowe. Dlatego dla kationu zdolnego do dyfuzji przez membranę, możemy zapisać:

$$RT \ln(a_{+,2}/a_{+,1}) + z_+ F(\varphi_2 - \varphi_1) = 0 \quad (\text{III.1.1})$$

i analogicznie dla anionu:

$$RT \ln(a_{-,2}/a_{-,1}) + z_- F(\varphi_2 - \varphi_1) = 0 \quad (\text{III.1.2})$$

Symbole $a_{+,2}$ i $a_{-,2}$ oznaczają odpowiednio aktywności kationu i anionu po prawej stronie membrany. Natomiast $a_{+,1}$ i $a_{-,1}$ odnoszą się do aktywności kationu i anionu po lewej stronie membrany. Różnica potencjałów z prawej i lewej strony membrany ($\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi_D$) nazywa się potencjałem Donnana.

Równania (III.1.1) i (III.1.2) można przekształcić do postaci:

$$\ln(a_{+,2}/a_{+,1})^{1/z_+} = \ln(a_{-,2}/a_{-,1})^{1/z_-} = \frac{-F(\varphi_2 - \varphi_1)}{RT} \quad (\text{III.1.3})$$

i dalej:

$$(a_{+,2}/a_{+,1})^{1/z_+} = (a_{-,2}/a_{-,1})^{1/z_-} = \lambda \quad (\text{III.1.4})$$

Stała λ nazywa się współczynnikiem podziału Donnana. Wstawiając współczynnik Donnana do równań (III.1.1) i (III.1.2), otrzymujemy równanie na potencjał Donnana w postaci:

$$\Delta\varphi_D = -(RT/F) \ln \lambda \quad (\text{III.1.5})$$

Równanie (III.1.5) opisuje potencjał membranowy w przypadku, gdy membrana jest doskonale selektywna dla jednego rodzaju jonów. Jednak nawet membrany kationo-wymienne mogą być częściowo przepuszczalne dla anionów, mimo odpychania przez ujemnie naładowane grupy polimeru. Dzieje się tak, gdy pory membrany są znacznie większe od rozmiaru kationu z otoczką hydratacyjną. W takim przypadku transport ładunku przez membranę odbywa się przy udziale kationów i anionów, a potencjał mierzony po obu stronach membrany nie ma już charakteru równowagowego. Potencjał membranowy dla „niedoskonale selektywnej” membrany wynika z niejednakowej szybkości dyfuzji kationu i anionu, czyli jest potencjałem dyfuzyjnym. Jego wartość liczbową jest mniejsza od potencjału Donnana. Wartość liczbowa potencjału dyfuzyjnego można obliczyć korzystając z równania Hendersona, które w przypadku pojedynczego elektrolitu - jednakowego po obu stronach membrany przyjmuje postać:

$$\Delta\varphi_m = -(RT/F)[(t_+/z_+) - (t_-/z_-)] \ln(c_2/c_1) \quad (\text{III.1.6})$$

czyli dla jednowartościowych jonów:

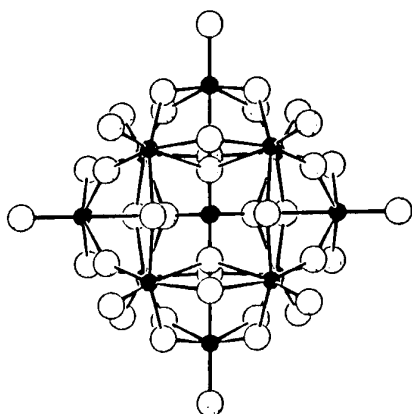
$$\Delta\varphi_m = -(RT/F)(t_+ - t_-) \ln(c_2/c_1) \quad (\text{III.1.7})$$

Symbole t_+ oraz t_- oznaczają odpowiednio liczby przenoszenia dla kationu i anionu. Równanie (III.1.7) przechodzi w równanie (III.1.5), jeśli membrana jest przepuszczalna jedynie dla kationów, to znaczy wtedy, gdy $t_+ = 1$, a $t_- = 0$. Należy zauważyć, że omawiane liczby przenoszenia odnoszą się do dyfuzji przez membranę, a nie przez roztwór, a ich wartości różnią się zwykle od wartości wyznaczonych dla roztworów.

IV. Elektrochemia heteropolianionów

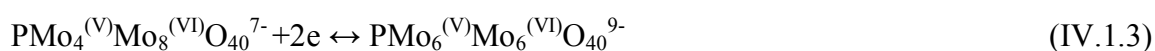
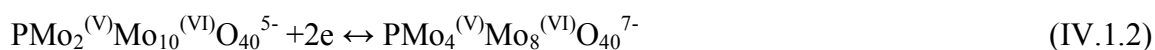
IV.1. Heteropolianiony

Heteropolianiony (HPA) (poliokso-metalany) są układami o bardzo dużej stabilności i dobrze zdefiniowanej strukturze, zaproponowanej przez Keggina i Dawsona. Przykładem tego typu związków, o strukturze przedstawionej na Rys. IV.1.1, jest anion fosfododekamolibdenowy $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, który można sobie wyobrazić jako produkt powstały w wyniku zastąpienia atomów tlenu w tetraedrycznym anionie PO_4^{3-} anionami kwasu trójmolibdenowego $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Atom molibdenu zachowuje liczbę koordynacyjną 6, a atom fosforu liczbę koordynacyjną 4. Centralny atom fosforu (heteroatom) jest nieaktywny elektrochemicznie i ma działanie stabilizujące wobec całej struktury.



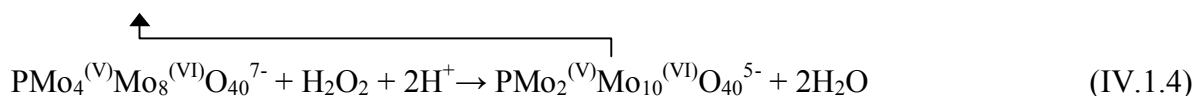
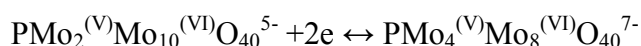
Rys. IV.1.1. Struktura anionu $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Atom fosforu znajduje się w środku.

Aniony $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ są nietrwałe w środowisku wodnym obojętnym lub zasadowym i podlegają procesom hydrolizy. Stabilizację heteropolianionu można uzyskać przez dodanie do wodnego roztworu stosunkowo dużej ilości rozpuszczalnika organicznego (np. 15% acetonu) i zakwaszenie roztworu. Do zakwaszenia na ogół stosuje się H_2SO_4 . Anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ może być zredukowany elektrochemicznie. Reakcja przebiega poprzez trzy dwu-elektronowe etapy, których potencjały redoks zależą od pH roztworu:

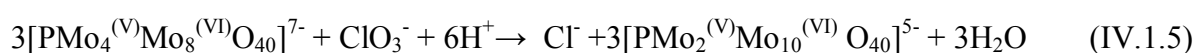
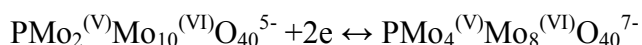


Aniony kwasu fosfododekamolibdenowego wykazują właściwości katalityczne wobec reakcji redukcji jonów ClO_3^- , BrO_3^- i H_2O_2 .

Katalityczna redukcja nadtlenu wodoru przebiega w kilku etapach, a sumaryczną reakcję można zapisać w postaci:



natomiast sumaryczna reakcja katalityczna redukcji chloranu przebiega prawdopodobnie według schematu [patrz Literatura do ćw. 6, pozycja 2]:

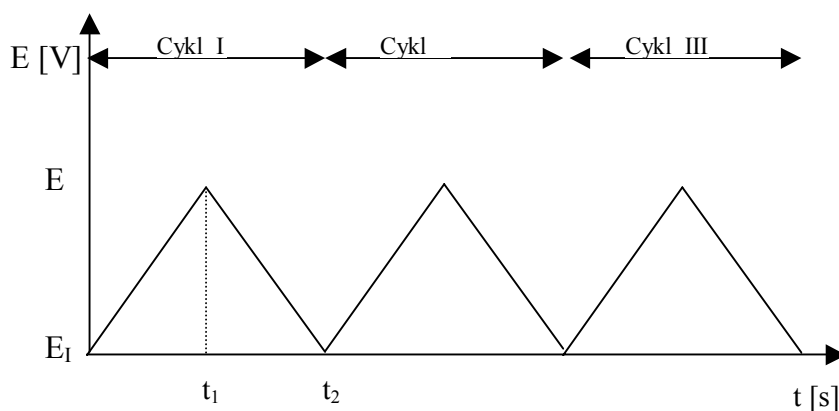


Heteropolianiony łatwo i nieodwracalnie adsorbują się na złocie i na powierzchni węgla, zachowując przy tym swoje właściwości elektrochemiczne. Inne sposoby modyfikacji powierzchni elektrod heteropolianionami polegają na ich elektrochemicznym osadzeniu lub unieruchamianiu w matrycy polimeru przewodzącego.

IV.2. Wyznaczanie stężenia powierzchniowego adsorbatu metodą woltamperometrii cyklicznej.

Woltamperometria cykliczna jest metodą elektrochemiczną szeroko stosowaną do badania procesów zachodzących na granicy faz elektroda/roztwór zarówno w przypadku, gdy substancja elektroaktywna transportowana jest do powierzchni elektrody z głębi roztworu jak i wtedy, gdy jest ona zaadsorbowana na elektrodzie.

Potencjał elektrody badanej zmieniany jest liniowo w czasie, z szybkością v (mV/s), zwaną szybkością przemiatań, według schematu pokazanego na Rys. IV.2.1.



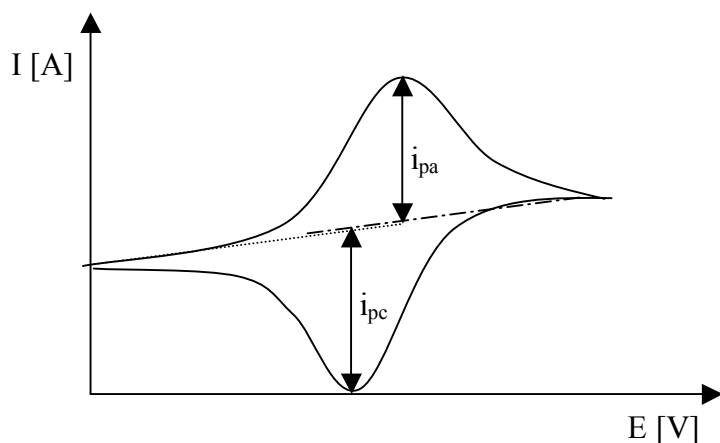
Rys. VI.2.1. Piłozębny przebieg zmian potencjału w czasie w metodzie chronowoltamperometrii cyklicznej.

Polaryzację rozpoczyna się od wartości E_L , przy której nie przebiega żadna reakcja elektrodowa, a mierzony prąd jest wyłącznie prądem pojemnościowym, I_{poj} . Następnie, potencjał zmieniany jest do wartości, przy których zachodzą procesy utleniania lub redukcji, a przy wybranym potencjale E_k następuje odwrócenie kierunku polaryzacji. Po czasie t_2 potencjał powraca do wartości początkowej E_L .

Przebieg zależności prądu przepływającego w obwodzie elektrycznym od potencjału polaryzacji zależy, między innymi, od szybkości procesu przeniesienia ładunku i szybkości dyfuzji substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody. W przypadku procesu odwracalnego (według kryteriów kinetyki elektrodowej) czyli takiego, w którym szybkość przeniesienia ładunku przez granice faz jest dużo większa od szybkości dyfuzji, na krzywej woltamperometrycznej powinny wykształcić się piki utleniania i redukcji, tak jak przedstawiono na Rys. IV.2.2.

Wartość prądu w pikie katodowym lub anodowym zależy od stężenia substancji elektroaktywnej w roztworze, c (mol cm^{-3}), jej współczynnika dyfuzji, D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], powierzchni elektrody A (cm^2), liczby przenoszonych elektronów, n , oraz szybkości przemiatania, ν (V s^{-1}), zgodnie z równaniem Randlesa-Sevcika:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (\text{IV.2.1})$$



Rys. IV.2.2. Przykładowy chronowoltamperogram cykliczny dla procesu odwracalnego.

Na podstawie różnicy potencjałów pików anodowego (E_{pa}) i katodowego (E_{pk}) oraz stosunku prądu pików anodowego i katodowego można określić czy badany proces jest odwracalny, quasi-odwracalny, czy też nieodwracalny.

Dla procesów odwracalnych:

$$1) \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.22RT/nF, \text{ czyli } 59 \text{ mV}/n \text{ w temperaturze } 298 \text{ K}$$

ΔE_p – różnica potencjałów pików prądu anodowego i katodowego

2) $i_{pa}/i_{pc} = I$ (dla jednakowych współczynników dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej)

i_{pa} - prąd piku anodowego

i_{pc} - prąd piku katodowego

3) $i_p \sim \nu^{1/2}$

i_p - prąd piku

ν - szybkość zmian potencjału

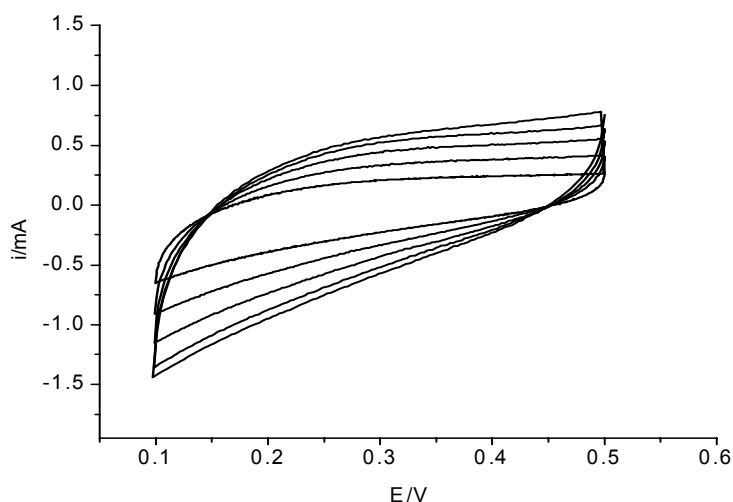
4) E_p nie zależy od ν

Gdy w roztworze i na powierzchni elektrody nie ma substancji elektroaktywnej, to prąd płynący w obwodzie ma bardzo małą wartość i jest prądem pojemnościowym. Ponieważ w roztworze istnieje również pewien spadek omowy związany z oporem elektrolitu, to granicę faz elektroda-roztwór można opisać schematem zastępczym składającym się z kondensatora połączonego szeregowo z oporem, i wobec tego krzywa woltamperometryczna powinna mieć przebieg przedstawiony na Rys. IV.2.3.

Mierzony prąd pojemnościowy jest wprost proporcjonalny do szybkości przemiatania i do pojemności warstwy podwójnej na granicy faz elektroda-roztwór, C_d :

$$I_{poj} = \nu C_d \quad (IV.2.2)$$

Z nachylenia zależności I_{poj} vs. ν można więc wyznaczyć pojemność warstwy podwójnej wytworzonej na granicy faz elektroda-roztwór.



Rys. IV.2.3. Przykładowy przebieg zależności prąd-potencjał zarejestrowanych dla elektrody Pt w roztworze elektrolitu podstawowego przy różnych szybkościach przemiatania

W przypadku, gdy elektroda pokryta jest warstwą substancji elektroaktywnej, a roztwór jej nie zawiera, to proces redoks przebiega jedynie w tej warstwie, a na krzywej

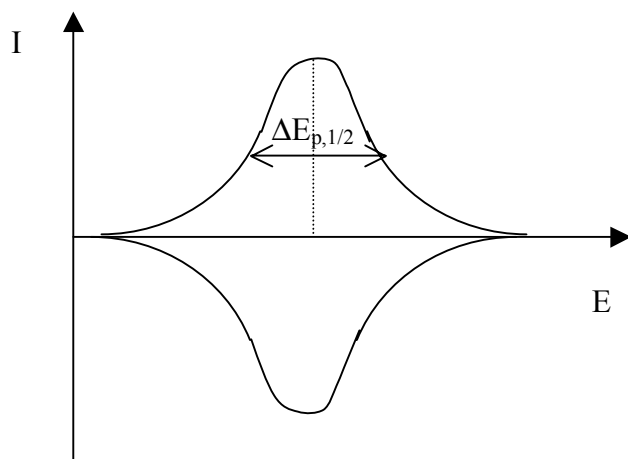
woltamperometrycznej powinny wykształcić się idealnie symetryczne piki utleniania i redukcji (Rys. IV.2.4). Z ładunku biorącego udział w procesie elektrodowym (Q), wyznaczonego poprzez scałkowanie krzywych woltamperometrycznych, można wyznaczyć stężenie powierzchniowe, Γ , substancji zaadsorbowanej, wyrażone w molach na cm^2 :

$$\Gamma = Q/nFA \quad (\text{IV.2.3})$$

Liczbę elektronów biorących udział w procesie elektrodowym można wyznaczyć z połówkowej szerokości piku $\Delta E_{p,1/2} = 90.6/n \text{ mV}$. (dlaczego właśnie tyle?)

Natężenie prądu w pikie zależy od szybkości przemiatania zgodnie z teoretyczną zależnością:

$$I_p = n^2 F^2 \nu A \Gamma (4RT)^{-1} \quad (\text{IV.2.4})$$



Rys. IV.2.4. Przykładowy przebieg zależności prąd-potencjał w przypadku pokrycia powierzchni elektrody warstwą substancji elektroaktywnej.

IV.3. Wyznaczanie stężenia powierzchniowego adsorbantu metodą chronoamperometrii i chronokulometrii.

Do wyznaczania stężenia powierzchniowego substancji zaadsorbowanej na elektrodzie można również zastosować chronoamperometrię lub chronokulometrię.

W przypadku, gdy substancja elektroaktywna znajduje się w roztworze, prąd płynący w obwodzie jest sumą prądu pojemnościowego (i_{poj}), związanego z ładowaniem warstwy podwójnej, która zawsze tworzy się na granicy faz elektroda/roztwór oraz prądu faradajowskiego (prądu Cottrella), i_{Cot} . Natężenie prądu Cottrella opiswane jest równaniem:

$$i_{Cot} = \frac{nFD^{1/2} AC}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{IV.3.1})$$

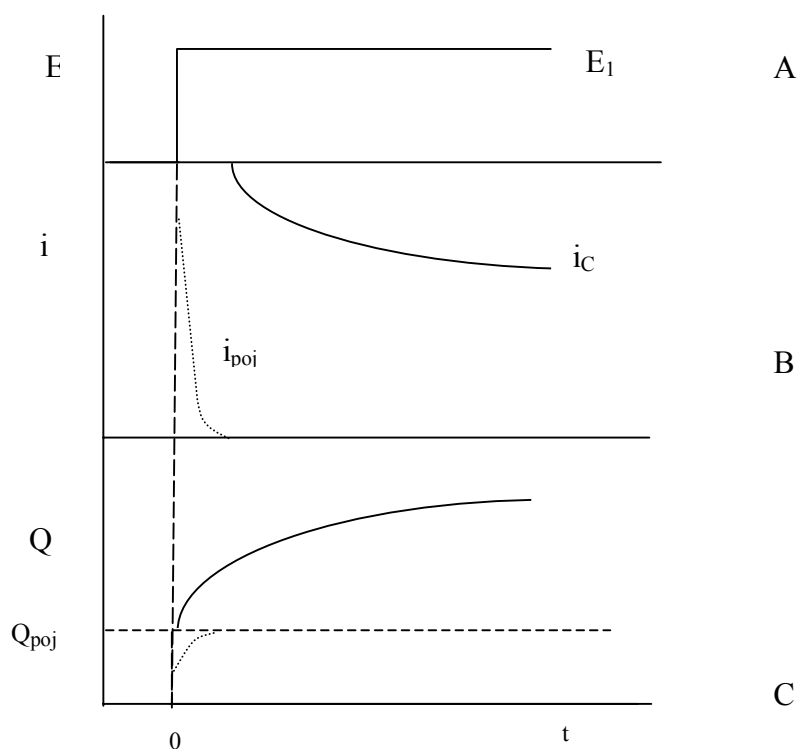
- n - liczba elektronów wymienianych w procesie elektrodowym
- F - stała Faraday'a
- D - współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- A - powierzchnia elektrody (cm^2)
- C - stężenie substancji elektroaktywnej w głębi roztworu (mol cm^{-3})
- t - czas trwania pulsu potencjału (s)

Prąd ładowania, który można również obserwować po nałożeniu pulsu potencjałowego w nieobecności substancji elektroaktywnej, maleje bardzo szybko do zera w chwili naładowania warstwy podwójnej, i jego zmiany są dużo szybsze niż zmiany prądu Cottrella (Rys. IV.3.1). Całkowity ładunek przepływający przez granicę faz w czasie t jest więc sumą dwóch składowych:

$$Q = \int_0^t FnAC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} dt + \int_0^t i_{\text{poj}} dt \quad (\text{IV.3.2})$$

$$Q = 2FnAC \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} + Q_{\text{poj}} \quad (\text{IV.3.3}).$$

Jak wynika z równania (IV.2.3), wykres Q vs $t^{1/2}$ powinien być liniowy, o nachyleniu proporcjonalnym do stężenia reagenta w objętości, a z przecięcia wykresu z osią rzędnych można odczytać pojemność ładowania warstwy podwójnej, Q_{poj} .

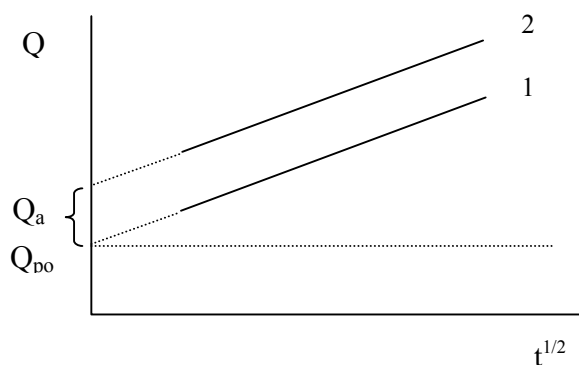


Rys. IV.3.1. Sygnał potencjałowy (A), odpowiedź prądowa (B) oraz zmiana ładunku (C) w funkcji czasu w roztworze elektrolitu podstawowego (krzywa przerywana) oraz w obecności substancji elektroaktywnej ulegającej reakcji elektrodowej przy potencjale E_1 (krzywa ciągła)

W przypadku, gdy substancja elektroaktywna ulega adsorpcji na elektrodzie, to po nałożeniu pulsu potencjałowego adsorbat ulega natychmiastowej reakcji ponieważ nie musi dyfundować do powierzchni elektrody z głębi roztworu. Adsorpcja spowoduje więc przepływ dodatkowego ładunku w chwili, gdy elektroda zostanie spolaryzowana do potencjału E . Po jej przereagowaniu odpowiedź chronokulometryczna układu będzie uzależniona od dyfuzji substancji elektroaktywnej z roztworu. W takim przypadku całkowity ładunek będzie sumą:

$$Q = 2FnAC \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} + Q_{poj} + Q_{ads} \quad (IV.3.4)$$

a wykres Q vs. $t^{1/2}$ będzie przecinał oś rzędnych w punkcie Q_{ads} leżącym powyżej punktu Q_{poj} , tak jak pokazano na Rys. IV.3.2.



Rys. IV.3.2. Zależność chronokulometryczna w przypadku braku adsorpcji (krzywa 1) i z adsorpcją (krzywa 2) substancji elektroaktywnej na elektrodzie po spolaryzowaniu elektrody do potencjału E_1

Po odczytaniu wartości Q_{ads} , stosując prawo Faradaya można wyznaczyć stężenie powierzchniowe zaadsorbowanej substancji:

$$\Gamma = Q_{ads} / nFA \quad (IV.3.5)$$

Polecenie: Zastanów się, jak należy przeprowadzić doświadczenie w celu wyznaczenia stężenia powierzchniowego adsorbatu stosując metodę chronoamperometryczną w przypadku, gdy adsorbat został wcześniej zaadsorbowany na powierzchni elektrody, a następnie elektroda została przeniesiona do roztworu czystego elektrolitu podstawowego.

Instrukcje wykonania ćwiczeń

Ćwiczenie nr 4

Badanie potencjału dyfuzyjnego i wyznaczanie liczb przenoszenia.

Wymagania kolokwialne

Pojęcie ruchliwości jonu, zależność ruchliwości od budowy jonu. Definicja pojęć: liczby przenoszenia, jonowe przewodnictwo molowe. Równanie Nernsta dla ogniwa i półogniwa (elektrody). Potencjał dyfuzyjny, określenie pojęcia i źródła jego występowania. Wielkość i znak potencjału dyfuzyjnego, jego zależność od ruchliwości, ładunku i gradientu stężeń jonów. Ogólne równanie Hendersona, równanie Hendersona wyrażające potencjał dyfuzyjny w ogniwie stężeniowym. Wpływ potencjału dyfuzyjnego na wartość SEM ogniwa. Metody praktycznej eliminacji potencjału dyfuzyjnego. Interpretacja potencjałów dyfuzyjnych występujących w ogniwach stosowanych w ćwiczeniu. Dlaczego staramy się wyeliminować potencjał dyfuzyjny?

Dysocjacja elektrolityczna. Prawa Faradaya. Mechanizm przenoszenia elektryczności przez jony. Ruchliwość jonów. Schemat Hittorfa. Metody pomiaru liczb przenoszenia. Wpływ temperatury, rozpuszczalnika i stężenia na liczby przenoszenia. Pozorne i prawdziwe liczby przenoszenia. Solwatacja jonów.

Przystępując do kolokwium należy posiadać zestaw wartości przewodnictw molowych jonów występujących w ćwiczeniu dla temperatury 291 lub 293 K, w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (graniczne przewodnictwa jonowe).

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Część I.

Celem pierwszej części ćwiczenia jest zmierzenie potencjału dyfuzyjnego na granicy fazowej $\text{HCl}_{\text{aq}}/\text{LiCl}_{\text{aq}}$ oraz określenie warunków jego praktycznej eliminacji za pomocą klucza elektrolitycznego.

Ćwiczenie polega na pomiarach siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa:

(LO) $\text{NEK-1} \mid 0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}} \mid \text{K} \mid 0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}} \mid \text{NEK-2}$ (HI)

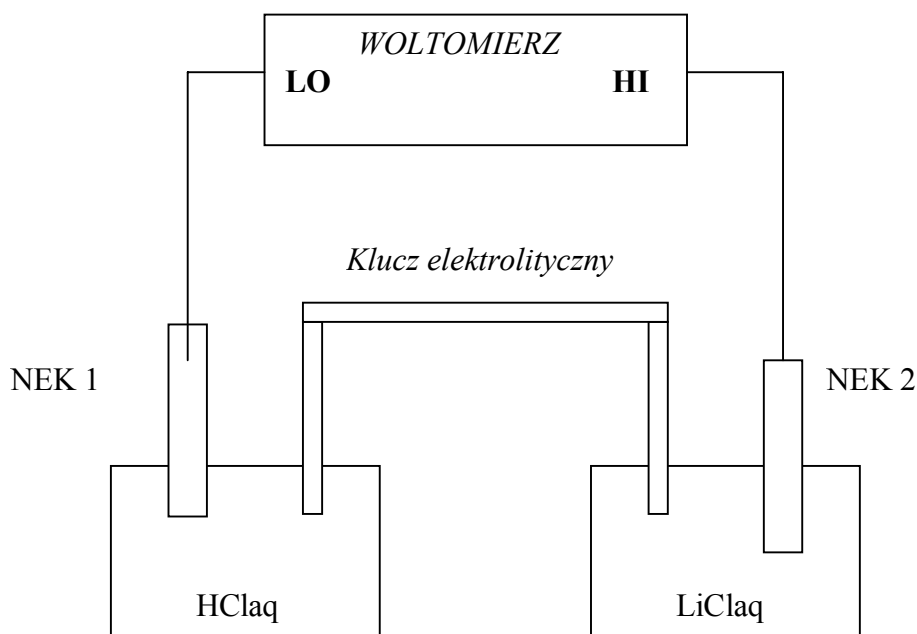
gdzie: NEK - nasycona elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa z KCl_{aq}

K - klucz elektrolityczny, którego wypełnieniem w kolejnych pomiarach są wodne roztwory LiCl, a następnie wodne roztwory KCl o różnych stężeniach

LO - LOW Level (niski poziom) (-)

HI - HIGH Level (wysoki poziom) (+)

Zarówno lewa jak i prawa elektroda tego ogniwa, to identyczne elektrody kalomelowe (lub chlorosrebrowe), a więc źródłem SEM tego ogniwa (poza efektem asymetrii elektrod) są występujące tu potencjały dyfuzyjne.



Rys. 1. Układ pomiarowy

Przedstawiony na rysunku układ pomiarowy składa się z:

- dwóch szklanych cylindrów (zlewek), napełnionych odpowiednio: lewa roztworem 0,1 M HCl_{aq} , prawa 0,1 M LiCl_{aq} .
- szklanego klucza elektrolitycznego, którego nóżki zamknięto koreczkami z waty lub spiekanego szkła
- cyfrowego woltomierza o rezystancji wejściowej $>100 \text{ M}\Omega$.
- dwóch nasyconych elektrod kalomelowych lub chlorosrebrowych z roztworem KCl_{aq} . (NEK-1 i NEK-2)

Wykonanie pomiarów

Uwagi wstępne:

Koreczki z waty są dość ściśle dopasowane i dlatego w trakcie naciągania elektrolitu do klucza (zasysanie strzykawką) nie należy stosować zbyt dużego podciśnienia, tzn. w tym przypadku nie należy zbytnio wyciągać tłoczka strzykawki. Zbyt duże podciśnienie powoduje pojawianie się pęcherzyków pary rozpuszczalnika (przy dużym podciśnieniu rozpuszczalnik wrze w temperaturze doświadczenia!).

Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzy się za pomocą cyfrowego woltomierza prądu stałego o dużej rezystancji wejściowej umożliwiającej bezpośredni pomiar SEM badanego ogniwa. Woltomierz powinien być włączony do sieci przez ok. 15 minut przed rozpoczęciem pomiarów. W tym czasie wejście woltomierza powinno być zwarte (wciśnięty przycisk „Zero” lub zwarcie kablem), w przeciwnym przypadku woltomierz będzie się ładował (prąd niezrównoważenia) i po odłączeniu do układu pomiarowego rozładuje się przez badany układ, co spowoduje zaburzenie układu.

1. Przygotować roztwory chlorku potasu.

2. Zestawić ogniwo „V” (*Uwaga: ostatnią czynnością jest włożenie klucza elektrolitycznego!*)

Przed napełnieniem cylinderek ogniwa należy je wypłukać wodą destylowaną a następnie roztworem, którym dany cylinderek ma być napełniony. Przed wprowadzeniem elektrody kalomelowej (chlorosrebrowej) do cylindera badanego ogniwa należy jej koniec (z kontaktem cieczowym) opłukać wodą destylowaną i osuszyć bibułą. To samo dotyczy klucza elektrolitycznego. Przy zmienianiu roztworu w kluczu nie wyjmować elektrod kalomelowych z cylinderek badanego ogniwa. SEM odczytuje się po uzyskaniu w miarę stabilnego odczytu.

Ostatnią czynnością przy zestawianiu ogniwa jest włożenie klucza elektrolitycznego. Napełniając klucz nowym roztworem należy go nim uprzednio przepłukać. Przed wprowadzeniem klucza do ogniwa należy oba jego końce wytrzeć bibułą, aby nie zmieniać roztworów ogniwa.

Po ostatnim pomiarze klucz napełniony roztworem umieszcza się w naczyniu do jego przechowywania napełnionym wodą destylowaną (zabezpieczenie końcówek klucza przed wyschnięciem). Technika napełniania i opróżniania klucza : zobacz Suplement.

3. Zmierzyć SEM ogniwa „V”.

SEM ogniwa „V.” mierzy się zmieniając wypełnienie klucza w niżej podanej kolejności

0,1 M LiCl → 0,1 M KCl → 1,0 M KCl → 3,0 M KCl → nasycony KCl

Suplement

Napełnianie klucza elektrolitycznego

Klucz napełnia się za pomocą strzykawki zasysając roztwór ze szklanej rurki wygiętej w kształcie spłaszczonej litery U (U-rurka do napełnień), o rozstawie ramion równym rozstawowi nóżek klucza elektrolitycznego.

Napełnianie klucza:

- *nalać do ww. U-rurki właściwy roztwór*
- *z króćca umieszczonego w górnej części klucza wyjąć zatyczkę i włożyć końcówkę strzykawki*
- *wysać z klucza do strzykawki stary roztwór (przy tej czynności obie nóżki klucza unieść do góry)*
- *opróżnić strzykawkę*
- *umieścić obie nóżki klucza w U-rurce do napełnień*
- *zassać, za pomocą strzykawki, do klucza nowy roztwór, taką ilość, aby przez każdy koreczek przeszła objętość roztworu równa ok. dwukrotnej objętości koreczka, a następnie wysać ten roztwór do strzykawki; jest to płukanie klucza roztworem*
- *opróżnić strzykawkę*
- *zassać do klucza ponownie roztwór, wypełniając nim teraz klucz całkowicie*
- *wyjąć strzykawkę a następnie wyjąć klucz z U-rurki do napełnień i zatkać króciec klucza zatyczką*

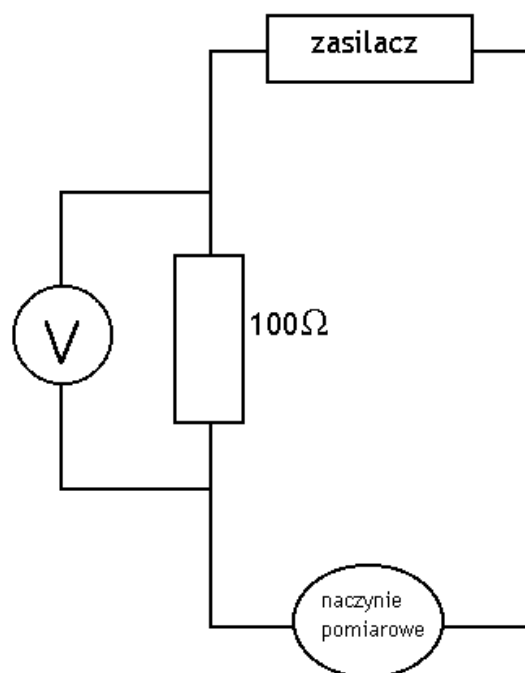
UWAGA: *Napełniając klucz roztworem należy operować tłoczkiem strzykawki powoli, gdyż roztwór w kluczu nie może zawierać pęcherzy gazu. Gdyby się jednak pojawiły to trzeba je usunąć wstrząsając kluczem, a jeśli to nie da rezultatu to trzeba powtórzyć napełnienie.*

Część II.

Celem drugiej części ćwiczenia jest wyznaczenie liczb przenoszenia jonów H^+ i SO_4^{2-} w 0,01 M roztworze H_2SO_4 metodą Hittorfa.

Wykonanie pomiaru

1. Napełnić elektrolizer 0,01 M H_2SO_4 .
2. Sprawdzić, czy wszystkie połączenia elektryczne są zgodne ze schematem na rys. 1



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego

3. Włączyć zasilacz i ustawić odpowiednią wartość natężenia prądu ($i=10$ mA). Włączyć stoper.
4. Elektrolizę prowadzić przez czas określony przez asystenta(60-90 min), korygując co 5 minut wskazania miliamperomierza.
5. Natychmiast po wyłączeniu prądu, zlać elektrolit (jednocześnie z przestrzeni anodowej, środkowej i katodowej, do uprzednio podstawionych cylindrów miarowych). Zapisać objętości roztworów w poszczególnych przestrzeniach.
6. Z każdego cylindra miarowego pobrać pipetą po dwie próbki roztworu do miareczkowania.
7. Każdą próbkę miareczkować roztworem 0,02 M NaOH, stosując jako wskaźnik fenoloftaleinę (2-3 krople).

Literatura

1. J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, Elektrochemia, PWN W-wa 1980
2. L. Sillen, P. Lange, C. Gabrielson, Zbiór zadań z chemii fizycznej, PWN Warszawa 1955, rozdział 9.
3. W. Libuś, Z. Libuś, Elektrochemia, PWN Warszawa 1975
4. G. Kortuem, Elektrochemia, PWN Warszawa 1970
5. L. Sobczyk, A. Kiswa, Chemia Fizyczna dla przyrodników, PWN W-wa 1975.
8. Chemia Fizyczna, Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1980. S. Glasstone, Podstawy elektrochemii, PWN, Warszawa 1956
9. H. D. Forsterling, H. Kuhn, Eksperymentalna chemia fizyczna, WNT, Warszawa 1976
10. P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001

Instrukcja wykonania opisu

Część I

- Podać temperaturę pomiarów
- Podać obliczone potencjały dyfuzyjne granic fazowych: $\text{NEK-1} \mid 0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$ oraz $0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}} \mid \text{NEK-2}$.
- Zmierzone i obliczone wartości zestawić w tabelce:

Roztwór w kluczu	Skorygowana SEM ogniwa „V”	Potencjał dyfuzyjny segmentu: $0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}} \mid \text{K} \mid 0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}}$	
		Obliczony	Zmierzony

Skorygowana SEM ogniwa „V” jest to zmierzona SEM danego ogniwa „V” z kluczem wypełnionym danym roztworem minus SEM ogniwa „V” zawierającego w kluczu nasycony roztwór KCl. Jak to łatwo wykazać w idealnym przypadku SEM ogniwa „V” powinna być równa 0. W praktyce ze względu na niedoskonałości techniczne poszczególnych elementów ogniwa nie jest ona równa zero i jest miarą niesymetryczności ogniwa. (*Uwaga: SEM ogniwa z nasyconym KCl_{aq} w kluczu może mieć wartość ujemną !*)

Potencjały dyfuzyjne generowane na cieczowych granicach fazowych oblicza się za pomocą wzoru Hendersona.

W obliczeniach:

- * zastosować konwencję stanowiącą, że prawą elektrodą na schemacie zapisu ogniwa jest elektroda o wyższym potencjale (elektroda „dodatnia”).
- * w równaniu Hendersona aktywności jonów przybliżyć stężeniami.

Zmierzoną wartość potencjału dyfuzyjnego segmentu: $0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}} \mid \text{K} \mid 0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}}$ otrzymuje się odejmując od skorygowanej SEM ogniwa „V” obliczone ze wzoru Hendersona potencjały dyfuzyjne granic fazowych: $\text{NEK (1)} \mid 0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$ oraz $0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}} \mid \text{NEK (2)}$.

- Na podstawie otrzymanych wartości potencjału dyfuzyjnego segmentu: $0,1 \text{ M HCl}_{\text{aq}} \mid \text{K} \mid 0,1 \text{ M LiCl}_{\text{aq}}$ oraz równania Hendersona sformułuj wymagania odnośnie roztworu kłucza elektrolitycznego, gdy stosujemy go w celu praktycznego wyeliminowania potencjału dyfuzyjnego.
- W opracowaniu proszę zamieścić obliczenia odpowiednich potencjałów dyfuzyjnych i wykorzystane dane literaturowe (z odnośnikami!).

Część II

1. Obliczyć ładunek jaki przepłynął przez roztwór. Jeśli w czasie elektrolizy wielkość prądu nie uległa zmianie, ładunek jaki przepłynął przez roztwór: $Q = I \cdot t$
2. Wyznaczyć zmianę stężenia elektrolitu w przestrzeni anodowej i katodowej przyjmując, że stężenie H_2SO_4 w obszarze środkowym nie uległo zmianie.
3. Z wyników miareczkowania obliczyć zmianę liczby kationów w przestrzeni anodowej i katodowej.
4. Wyznaczyć niezależnie od siebie t_+ i t_- .
5. Sprawdzić, czy zachodzi równość $t_+ + t_- = 1$
6. Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi (podać źródło).
7. Oszacować błąd otrzymanych wyników.

Ćwiczenie nr 5

Potencjał membranowy.

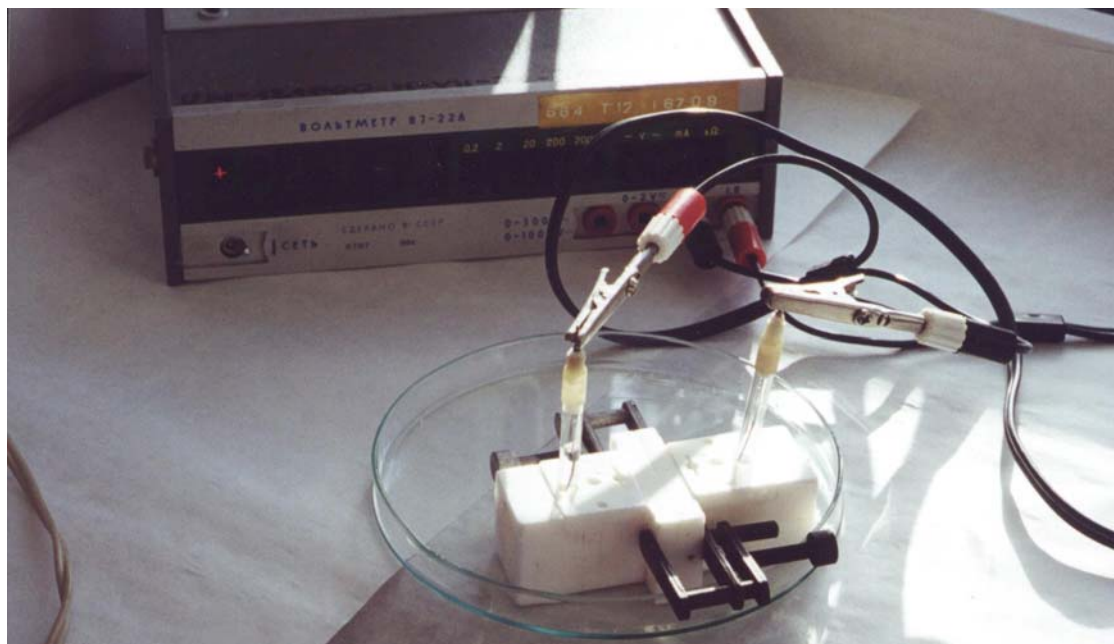
Wymagania kolokwialne

Pojęcie ruchliwości jonu, zależność ruchliwości od budowy jonu. Definicja pojęć: liczby przenoszenia, jonowe przewodnictwo molowe, dializa i osmoza. Równanie Nernsta. Typowe elektrody odniesienia wraz z równaniami reakcji elektrodowych. Elektroda szklana i inne elektrody jonowymienne – budowa i typowe zastosowania. Potencjał chemiczny, potencjał elektrochemiczny, potencjał membranowy Donnana, elektrody odniesienia. Polimerowe membrany jonowymienne – właściwości i zastosowania.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Ćwiczenie polega na pomiarze potencjału membranowego dla membrany nafionowej przy kilku wybranych stężeniach KCl i HCl oraz pomiarze oporu membrany. Następnie pomiary są powtarzane dla membrany nieselektywnej.

Rys. 1 przedstawia układ pomiarowy. Potencjał mierzymy za pomocą dwóch elektrod chlorosrebrowych umieszczonych po przeciwnych stronach membrany oraz woltomierza lub miernika uniwersalnego.



Rys. 1. Układ pomiarowy.

1. W naczyniu z lewej strony membrany umieścić 0,1 M KCl – ten roztwór zostawić w naczyniu przez cały czas trwania ćwiczenia. Prawą stronę naczynia napełnić kolejno roztworami KCl o różnym stężeniu (należy wybrać 8 stężeń z zakresu 0,01 do 1M, np.: 0,01, 0,03, 0,06, 0,1, 0,3, 0,6, 0,8, 1). Potencjał powinien ustalać się w ciągu 1-2 min.

Dla stężenia 0,1 M (to jest wtedy, gdy mamy po obu stronach membrany ten sam roztwór) zmierzyć wartość potencjału i oporu.

2. Powtórzyć punkt pierwszy zastępując roztwory KCl, roztworami HCl o kilku wybranych stężeniach.
3. Zamienić membranę nafionową na membranę poliestrową (membrana porowata o średnicy porów 0,1 μm) i powtórzyć serię pomiarów.
4. Wyjąć membranę. Napełnić obie części naczynia 0,1M roztworem KCl. Umieścić elektrody chlorosrebrowe w naczyniu tak jak w poprzednich punktach. Zmierzyć potencjał oraz opór pomiędzy elektrodami.

Literatura

1. J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, Elektrochemia, PWN W-wa 1980
2. Chemia Fizyczna, Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1980.
3. Chemia Fizyczna, P. W. Atkins, PWN Warszawa 2001

Instrukcja wykonania opisu

1. Wykreśl zależności zmierzonego potencjału ($\Delta\varphi_M$) od $\ln(c_2/c_1)$ (pamiętając, że c_1 wynosiło 0.1M) kolejno dla roztworów KCl i HCl. Oblicz liczby przenoszenia przez membranę (t_+) i (t_-), korzystając z nachylenia wykresu oraz z zależności $t_+ + t_- = 1$ – dla par K^+ i Cl^- oraz H^+ i Cl^- .

Co możesz powiedzieć o właściwościach jonoselektywnych badanej membrany? Porównaj wartości liczb przenoszenia otrzymane z pomiarów w roztworach KCl i HCl. Skomentuj ewentualne różnice.

2. Oblicz aktywności jonów w roztworach na podstawie granicznego równania Debye'a – Hückela. Wykreśl zależność $\Delta\varphi_M$ od $\ln(a_2/a_1)$. Oblicz ponownie wartości liczb przenoszenia przez membranę. Czy uwzględnienie współczynników aktywności wpływa na wyznaczone wartości liczb przenoszenia przez membranę?

3. Odczytaj z wykresów wykonanych w punktach 1 i 2 wartości punktu przecięcia z osią $\Delta\varphi_M$. Porównaj te wartości z różnicą potencjałów zmierzoną bez membrany (wykonanie ćwiczenia punkt 3).
4. Porównaj wartości oporu zmierzonego z i bez membrany. Wyjaśnij ewentualne różnice.
5. Wykreśl zależność $\Delta\varphi_M$ od $\ln(a_2/a_1)$ dla membrany poliestrowej. Co możesz powiedzieć o selektywności tej membrany?
6. Dlaczego do pomiaru potencjału membranowego stosujemy dwie elektrody chlorosrebrowe, zamiast np. dwóch elektrod platynowych, lub jednej elektrody platynowej, a drugiej chlorosrebrowej.

Ćwiczenie nr 6

Adsorpcja anionu fosfododekanomolibdenowego na elektrodzie grafitowej.

Wymagania kolokwialne

Heteropolianiony – struktura i właściwości.

Chronowoltamperometria cykliczna, chronoamperometria i chronokulometria – teoretyczne podstawy i zastosowanie tych metod do badania procesów zachodzących na granicy faz elektroda/roztwór. Podstawy kinetyki elektrodowej.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie adsorpcji anionu fosfododekamolibdenowego, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, na elektrodzie grafitowej metodami elektrochemicznymi, wyznaczenie stężenia powierzchniowego adsorbentu oraz oszacowanie pola powierzchni zajmowanej przez zaadsorbowanego anion. Zbadane zostanie również katalityczne działanie anionu fosfododekamolibdenowego wobec reakcji redukcji H_2O .

Wykonanie ćwiczenia

W badaniach będziemy stosować jednokomorowe naczynie pomiarowe z elektrodą pracującą (WE) w postaci grafitu ołówkowego, chlorosrebrową elektrodą odniesienia (RE) i drutem platynowym jako elektrodą pomocniczą (CE). Elektrode pracującą przed pomiarem należy oczyścić przez polerowanie na papierze ściernym, a następnie przemyć roztworem kwasu siarkowego. Elektrolitem podstawowym będzie 0,5 M H_2SO_4 . Adsorpcja anionu fosfododekamolibdenowego nastąpi poprzez zanurzenie elektrody pracującej na ok. 3 minuty w 5 mM roztworze $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Elektrode, po zanurzeniu w $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a przed przeniesieniem do roztworu 0,5 M H_2SO_4 należy dokładnie opłukać roztworem rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Elektrode będziemy:

- polaryzować liniowo w zakresie potencjałów od 0,5 V do -0,1 V i z powrotem do 0,5 V z różnymi szybkościami przemiatań, w roztworze 0,5 M H_2SO_4 zarówno przed, jak i po adsorpcji anionu $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$
- polaryzować stosując podwójny skok potencjału od wartości, przy której anion jest w formie utlenionej do potencjału formy zredukowanej i z powrotem.

Ponieważ w tym samym roztworze będziemy badać właściwości katalityczne adsorbentu wobec reakcji redukcji H_2O_2 i wykreślać zależność natężenia płynącego prądu od stężenia dodanego nadtlenu wodoru, należy zmierzyć dokładnie objętość kwasu, którym napełnione zostanie naczynko elektrolityczne.

Na podstawie informacji zawartych w części teoretycznej instrukcji, zaproponuj krok po kroku jak należy przeprowadzić doświadczenia, żeby uzyskane wyniki posłużyły wyznaczeniu:

1. Pojemności warstwy podwójnej utworzonej na elektrodzie grafitowej w roztworze kwasu siarkowego.
2. Liczby elektronów biorących udział w redukcji anionu $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$
3. Stężenia powierzchniowego adsorbentu i powierzchni zajmowanej przez jego jedną cząsteczkę przy założeniu, że powierzchnia elektrody pracującej pokryta jest monowarstwą.

W drugiej części ćwiczenia sprawdzimy katalityczne właściwości zaadsorbowanego anionu fosfododekamolibdenowego wobec redukcji nadtlenu wodoru. W tym celu do roztworu kwasu, w którym badany był proces redoks anionu $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ dodaj kolejno 200, 300, 400 i 500 μl roztworu 30% H_2O_2 . Po dodaniu każdej porcji i wymieszaniu roztworu, zarejestruj woltamperogramy cykliczne (po 2 kolejne cykle) w zakresie potencjałów od 0,5 V do -0,2 V przy szybkości przemiatań 40 mV/s.

Na zakończenie, dla porównania uzyskanych przebiegów z krzywymi, jakie uzyskuje się w roztworze H_2O_2 na elektrodzie niemodyfikowanej anionami fosfomolibdenowymi, oczyść dokładnie elektrodę grafitową na papierze ściernym, a następnie zarejestruj woltamperogram cykliczny przy szybkości 40 mV/s w ostatnim z badanych roztworów.

Literatura

1. Sadakane and Steckhan, Chem. Review 98 (1998) 224.
2. M.-C. Pham, S. Bouallala, L.A. Le, V.M. Dang, P.-C.Lacaze, Electrochim. Acta 42 (1996) 439.
3. M. A. Barteau, I. K. Song, M. S. Kaba, J. Phys. Chem., 100 (1996) 19577.
4. D. Martel, N. Sojic, A. Kuhn, J. Chem. Ed. 79 (2002) 349.
5. Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN, Warszawa 1977.
6. A. Kisza, Elektrochemia II. Elektrodyka, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.

Instrukcja wykonania opisu

1. Wykreślić zależność prądu pojemnościowego od szybkości przemiataania dla przypadku elektrody nie pokrytej adsorbentem i wyznaczyć pojemność warstwy podwójnej utworzonej na granicy faz elektroda/roztwór
2. Na tym samym wykresie porównać dla wybranej szybkości przemiataania przebieg woltamperogramu cyklicznego elektrody przed i po adsorpcji $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.
3. Na podstawie zależności woltamperometrycznych uzyskanych po adsorpcji anionu fosfododekamolibdenowego przy różnych szybkościach polaryzacji, dla wybranego piku redoks wykreślić zależność natężenia prądu piku katodowego i anodowego od szybkości przemiataania. Jakie wnioski można wyciągnąć na podstawie uzyskanych przebiegów?
4. Wyznaczyć liczbę elektronów biorących udział w każdym z etapów procesu redoks.
5. Wyznaczyć pole powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na podstawie wyników eksperymentów przeprowadzonych metodą woltamperometryczną i chronoamperometryczną. Porównać uzyskaną wartość z wielkością teoretyczną zakładając, że cząsteczka anionu fosfododekamolibdenowego w przekroju poprzecznym jest kwadratem o boku $10,8 \text{ \AA}$ [patrz Literatura, pozycja 3].
6. Porównać zależności woltamperometryczne zarejestrowane dla elektrody zmodyfikowanej anionem $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ w roztworze $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w obecności kolejnych stężeń H_2O_2 .
7. Dla wybranego potencjału wykreślić zależność natężenia prądu katodowego od stężenia H_2O_2 . Uzasadnić wybór potencjału.