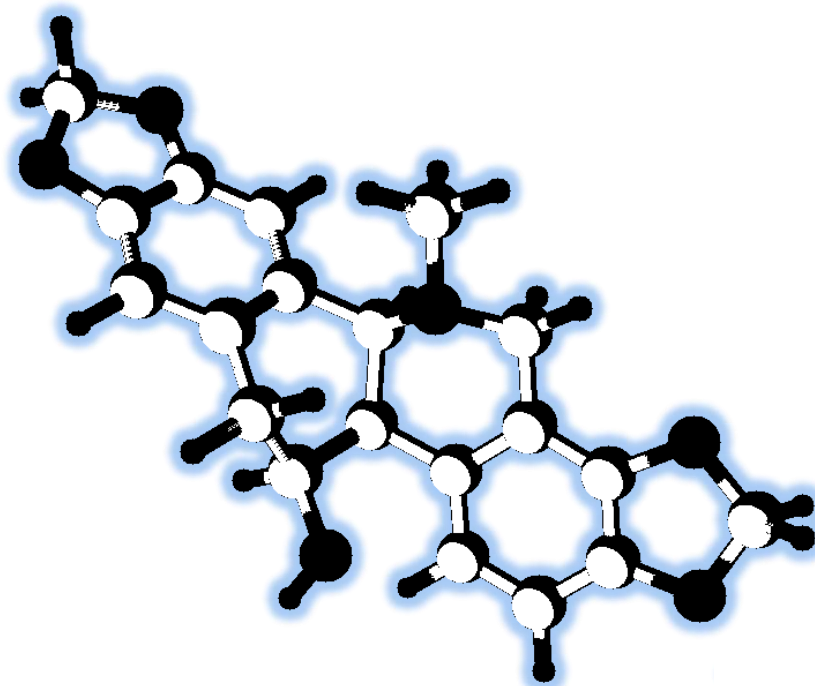


CHEMIA ANALITYCZNA



ELEKTROCHEMIA

Etap 0. i 1.

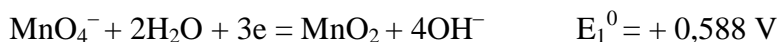
ZADANIE 1.

Trwałość roztworu KMnO_4

- Na podstawie zestawionych niżej danych wykaż, że wodny roztwór manganianu(VII) potasu, np. o stężeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $\text{pH} = 7$ jest termodynamicznie nietrwały; napisz równanie reakcji rozkładu.
- Podaj ogólną przyczynę, dla której mimo tego możliwe jest sporządzenie i przechowywanie wodnych roztworów KMnO_4 przez dłuższy czas.
- Sprecyzuj warunki, w których powinny być przechowywane wodne roztwory KMnO_4 , aby spowolnić zmianę ich stężenia (co ma szczególne znaczenie w chemii analitycznej ilościowej, jeśli roztwór KMnO_4 jest używany jako titrant do oznaczeń manganometrycznych).

Dane:

- potencjały standardowe dla następujących reakcji półkowych:



- całkowite ciśnienie atmosferyczne $p_c = 10^5 \text{ Pa}$
- ułamek molowy tlenu w powietrzu $x = 0,21$.
- temperatura $T = 298 \text{ K}$

ZADANIE 2.

Akumulator ołowiowy

Wartości standardowych potencjałów odwracalnych półogniw: $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$ (półogniwo I) i $\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4, \text{Pb}$ (półogniwo II) wynoszą odpowiednio $\pi_{\text{I}}^0 = -126 \text{ mV}$ i $\pi_{\text{II}}^0 = -356 \text{ mV}$ (298 K).

Polecenia:

- Napisz równania reakcji potencjałotwórczych i wyrażenia na potencjał każdego z półogniw.
- Oblicz iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 w temperaturze 298 K.

ZADANIE 3.

Równowaga redoks

Po włożeniu blaszki miedzianej do roztworu zawierającego jony Cu^{2+} przebiega reakcja redoks i ustala się równowaga: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. Oblicz stałą równowagi tej reakcji oraz stężenie jonów Cu^+ w roztworze zawierającym kationy Cu^{2+} w stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$, do którego wprowadzono blaszkę miedzianą. Jakie minimalne stężenie jonów Cl^- jest potrzebne, aby w tych warunkach wytrącił się osad CuCl ?

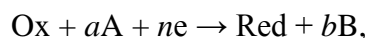
Potencjały standardowe: $E^0(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$

$E^0(\text{Cu}^+ | \text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$

Iloczyn rozpuszczalności CuCl , $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-7}$

ZADANIE 4.**Wpływ różnych reakcji na równowagę utleniania - redukcji**

Równowagi reakcji utleniania i redukcji wygodnie opisywać jest za pomocą potencjałów redoks reakcji połówkowych. Dla reakcji o ogólnym zapisie:



gdzie a i b są współczynnikami stechiometrycznymi reakcji, potencjał redoks opisywany jest równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{A}]^a}{[\text{Red}][\text{B}]^b}$$

gdzie E^0 jest potencjałem standardowym układu redoks, R jest stałą gazową, T – temperaturą (w K), F – stałą Faraday'a (96500 C/mol).

Prześledzimy teraz, jak różne typy reakcji (równowag) mogą wpływać na potencjały redoks i w rezultacie na równowagę reakcji utleniania i redukcji.

1. Wpływ reakcji wytrącania osadu

Porównaj potencjały redoks dla elektrod z drutu srebrnego:

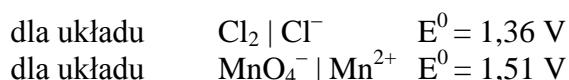
- zanurzonego w roztworze AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$,
- będącego w kontakcie z chlorkiem srebra, zanurzonego w roztworze NaCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Iloczyn rozpuszczalności AgCl : $K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-10}$

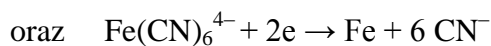
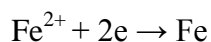
Dla układu $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$: $E^0 = 0,80 \text{ V}$

2. Wpływ kwasowości roztworu

Jak zmieni się potencjał redoks układu $\text{MnO}_4^- (0,05 \text{ mol/dm}^3) | \text{Mn}^{2+} (0,05 \text{ mol/dm}^3)$ przy zmianie $\text{pH} = 0$ do $\text{pH} = 3$? Czy w obu przypadkach jony MnO_4^- są w stanie utleniać jony Cl^- do Cl_2 w warunkach standardowych (gdzie potencjał redoks układu $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ jest równy E^0 tego układu)?

**3. Wpływ kompleksowania**

Oblicz sumaryczną stałą trwałości β_6 dla kompleksu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, jeżeli wartości E_1^0 i E_2^0 dla reakcji :



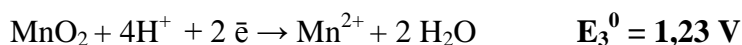
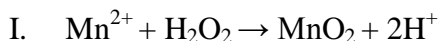
wynoszą odpowiednio: $-0,44 \text{ V}$ i $-1,15 \text{ V}$.

ZADANIE 5.**Nadtlenek wodoru - utleniacz czy reduktor?**

Nadtlenek wodoru jest substancją o powszechnie znanych i wykorzystywanych właściwościach utleniających. Niemniej jednak, potencjalnie, może także ulegać utlenieniu z wydzieleniem tlenu cząsteczkowego.

Polecenia:

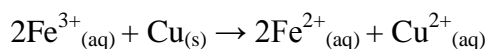
1. Na podstawie podanych poniżej wartości potencjałów standardowych wskaż czy powinny przebiegać następujące reakcje:



2. Nadtlenek wodoru jest w normalnych warunkach substancją nietrwałą termodynamicznie. Napisz równanie reakcji rozkładu. Korzystając z danych i wyników obliczeń w punkcie 1. oblicz jej entalpię swobodną ΔG (w kJ/mol H_2O_2) i skomentuj otrzymany wynik.

ZADANIE 6.**Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej**

1. Kierunek reakcji redoks opisanej równaniem:



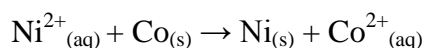
dla reagentów w stanach standardowych, można określić na podstawie podanych niżej wartości standardowych potencjałów półogniw:

Polecenia:

a) Udowodnij, że reakcja ta przebiega samorzutnie zgodnie z zapisem, tj. ze strony lewej na prawą (zakładając, że reagenty występują w stanach standardowych).

b) Podaj wartość standardowego napięcia ogniwa E_0 i standardowej entalpii swobodnej reakcji.

2. Rozważ reakcję redoks przebiegającą w temperaturze $T = 298 \text{ K}$:

Polecenia:

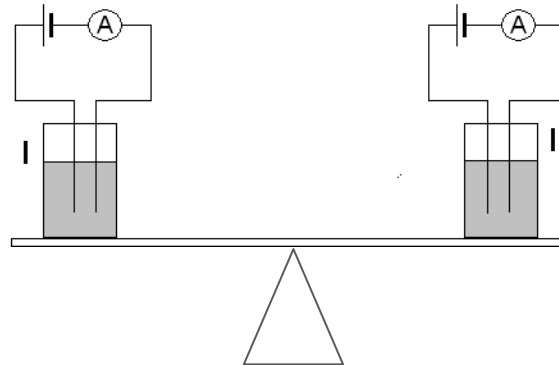
a) Korzystając z podanych wartości standardowych potencjałów półogniw ($T = 298 \text{ K}$), oblicz wartość entalpii swobodnej reakcji, a następnie odpowiedz, czy reakcja ta przebiega samorzutnie zgodnie z zapisem, tj. ze strony lewej na prawą, jeżeli stężenia jonów wynoszą $c_{\text{Ni}^{2+}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{Co}^{2+}} = 0,20 \text{ mol/dm}^3$.



b) Określ dla jakiego zakresu stężeń jonów Ni^{2+} w badanym układzie jest możliwa reakcja odwrotna, tj. utleniania $\text{Ni}_{(\text{s})}$, jeśli $c_{\text{Co}^{2+}} = 2,0 \text{ mol/dm}^3$.

ZADANIE 9.**Elektroliza**

Dwa identyczne naczynia elektrolityczne I i II, z taką samą ilością wody, ustawiono na szalkach wagi tak jak na schemacie.



Po dodaniu do naczyń próbek różnych substancji, ale o takich samych masach, zanurzone w roztworach (na taką samą głębokość) elektrody grafitowe o identycznej powierzchni. Elektrody nie opierają się na naczyniach elektrolitycznych, podłączone są do źródeł prądu stałego o takim samym napięciu i regulowanym natężeniu. Przeprowadzono cztery takie eksperymenty:

- do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) K_2SO_4 , natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A.
- do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) K_2SO_4 , natężenie prądu w pierwszym elektrolizerze wynosiło 1 A a w drugim 2A.
- do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) $CuSO_4$, natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A.
- do naczynia I (lewego) dodano $Cu(NO_3)_2$, a do II (prawego) $Pb(NO_3)_2$, natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A.

Polecenia:

- Podaj równania reakcji zachodzących na elektrodach obu elektrolizerów we wszystkich czterech eksperymentach.
- Oblicz masy produktów wydzielonych na elektrodach po przepływie 1 milimola elektronów.
- Określ, jak zmieni się położenie wagi (które z naczyń opadnie) w kolejnych, opisanych wyżej eksperymentach.
- Oblicz, jak długo w każdym eksperymencie należy prowadzić elektrolizę, by zaobserwować zmianę położenia naczyń, zakładając 100% wydajność prądową, jeśli czułość wagi wynosi 0,002 g.

Uwaga! Odpowiedź przedstaw w formie tabeli przygotowanej zgodnie z poniższym wzorem:

Nr eksperymentu	Nr elektrolizera	Elektrolit	Natężenie prądu	Polecenie a) Reakcje elektrodowe	Polecenie b) Masy produktów na elektrodach	Polecenie c) Wskazanie, które naczynie opadnie	Polecenie d) Minimalny czas obserwacji
1.	I.	NaCl	1A	K:			
			A:				
	II.	K_2SO_4	1A	K:			
			A:				

ZADANIE 10.**Elektroliza**

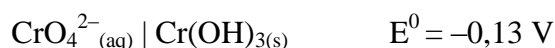
Dwa elektrolizery z identycznymi elektrodami platynowymi połączono szeregowo. Objętość roztworów w obydwu elektrolizerach była jednakowa i wynosiła 100 cm^3 . W elektrolizerze I prowadzono elektrolizę obojętnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II), w II zakwaszonego kwasem azotowym(V) roztworu azotan(V) miedzi(II). Stężenie jonów metalu w drugim elektrolizerze było dwukrotnie mniejsze niż w elektrolizerze I. Elektrolizę prowadzono do całkowitego wydzielenia miedzi w elektrolizerze I.

Polecenia:

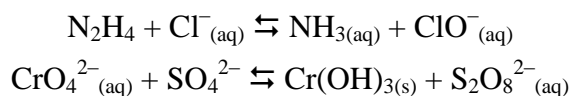
- Zapisz równania reakcji przebiegających na elektrodach w obydwu elektrolizerach w czasie procesu elektrolizy. Załóż redukcję jonów do minimalnego stopnia utlenienia oraz, że z uwagi na nad napięcie, nie wydziela się wodór.
- Oblicz całkowitą objętość gazów (w warunkach normalnych) wydzielających się podczas elektrolizy trwającej 2 minuty dłużej ponad czas wymagany do pełnego wydzielenia $63,5 \text{ mg}$ miedzi w I elektrolizerze prądem o natężeniu 1 A .
- Oblicz, jakie będzie stężenie jonów wodorowych w obydwu elektrolizerach po zakończeniu procesu opisanego w punkcie b., skoro wiadomo, że wyjściowe stężenie kwasu w elektrolizerze II wynosiło $0,025 \text{ mol/dm}^3$.
- Zaproponuj oznaczenie stężenia roztworu NaOH mając do dyspozycji roztwór siarczanu miedzi, elektrolizer z elektrodami platynowymi, wagę analityczną oraz odpowiedni wskaźnik.

ZADANIE 11.**Równowagi chemiczne**

Dysponujesz następującymi normalnymi potencjałami standardowymi:

Polecenia:

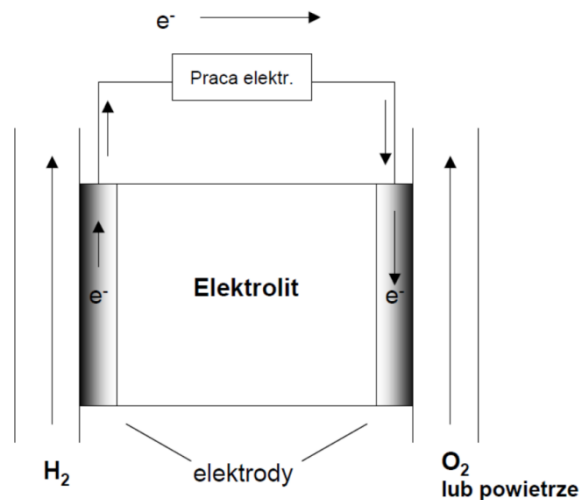
- Określ, w którą stronę będą przesunięte równowagi poniższych reakcji. Odpowiedzi uzasadnij.
- Uzgodnij współczynniki stechiometryczne tych reakcji. Podaj odpowiednie równania półkowe.



ZADANIE 12.**Ogniwo paliwowe**

Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi źródłami prądu, które mogą mieć w przyszłości duże znaczenie praktyczne, np. do zasilania silników samochodowych lub jako lokalne źródła energii elektrycznej. Dzięki temu, że nie wytwarzają szkodliwych odpadów, nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego.

W porównaniu z typowymi bateriami, reagenty nie są tu zmagazynowane wewnątrz ogniwa, lecz są doprowadzane z zewnątrz, a produkty reakcji odprowadzane. Substancja utleniająca się na anodzie jest „paliwem”, natomiast substancją redukującą się na katodzie jest zwykle tlen (czysty lub jako składnik powietrza). Najbardziej rozpowszechnionym typem ogniwa paliwowego jest ogniwo wodorowo-tlenowe (zilustrowane na poniższym rysunku), wykorzystujące wodór jako paliwo. Elektrolitem może być np. wodorotlenek potasu lub kwas fosforowy rozpuszczony w wodzie.

Polecenia:

1. Zapisz jonowo-połówkowe równania reakcji utleniania i redukcji przebiegających na elektrodach, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Zapisz równania reakcji sumarycznych w tych środowiskach.
2. Jakie jony odpowiedzialne są za przewodzenie prądu wewnątrz ogniwa i w którym kierunku przepływają (od anody do katody czy od katody do anody)?

Energia uzyskiwana z ogniwa może być obliczona z równania:

$$\text{energia} = q \cdot U$$

gdzie q jest przepływającym ładunkiem, U jest różnicą potencjałów obu elektrod.

3. Przyjmując, że $U = 1 \text{ V}$ (wynika to z różnicy potencjałów redoks obu elektrod i obniżenia napięcia wskutek przepływu prądu) oblicz, jaka objętość wodoru, w warunkach normalnych, jest potrzebna do uzyskania 1 kilowatogodziny energii elektrycznej. Ile gramów ciepłej wody powstanie w tym procesie?
4. Porównaj otrzymaną objętość z objętością wodoru (również w warunkach normalnych) potrzebną do uzyskania tej samej ilości energii cieplnej, w wyniku spalania wodoru w tlenie.

Standardowa entalpia tworzenia wody: $-285,83 \text{ kJ/mol}$ wody

Stała Faraday'a (ładunek 1 mola elektronów) $F = 96484 \text{ C/mol}$

ZADANIE 13.**Zastosowanie pomiarów przewodnictwa elektrycznego**

Wodne roztwory substancji dysocjujących na jony przewodzą prąd elektryczny dzięki temu, że jony te mogą z właściwą sobie szybkością poruszać się w polu elektrycznym między elektrodami pomiarowymi. Roztwory elektrolitów, podobnie jak przewodniki metaliczne, spełniają prawo Ohma. Porównując przewodnictwa różnych roztworów wygodnie jest odnieść je do jednostkowego stężenia (np. $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), jednostkowej powierzchni elektrod pomiarowych ($A = 1 \text{ cm}^2$) i jednostkowej odległości między nimi ($l = 1 \text{ cm}$). W ten sposób definiuje się przewodnictwo molowe Λ_m . W praktyce tablicuje się graniczne wartości tego przewodnictwa, przewidywane (ekstrapolowane) dla nieskończonego rozcieńczenia roztworu, tzn. dla roztworu, w którym stopień dysocjacji substancji rozpadającej się na jony wyniósłby 100%.

Polecenia:

1. Na podstawie podanych informacji wyprowadź miano przewodnictwa molowego Λ_m jeśli jednostki długości wyraża się w cm (jedna z typowych konwencji).
2. Graniczne przewodnictwo molowe Λ_m^∞ wodnego roztworu pewnego słabego kwasu organicznego wynosi $402,0 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Roztwór tego kwasu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wykazuje przewodnictwo molowe $15,1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) oblicz stopień dysocjacji słabego kwasu
 - b) oblicz wartość stałej dysocjacji K tego kwasu.
3. Pomiary przewodnictwa roztworów związków kompleksowych mogą pomóc w ustaleniu ich struktury. W procesie syntezy chlorkowego kompleksu chromu(III) o (typowej dla tego jonu) liczbie koordynacyjnej 6 otrzymano krystaliczną substancję o sumarycznym wzorze $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wodny roztwór próbki tych kryształów wykazywał przewodnictwo molowe takie, jakie typowe jest dla substancji dysocjującej na jeden dwudodatni kation i dwa jednoujemne aniony. Na podstawie tej informacji określ strukturę związku kompleksowego.

ZADANIE 14.**Wyznaczanie stałej dysocjacji na podstawie pomiaru przewodności**

Przewodność jest wielkością fizykochemiczną, której pomiar umożliwia określenie szeregu parametrów charakteryzujących dany elektrolit. Istotne są też zastosowania praktyczne, czego przykładem jest analiza wody destylowanej pod kątem obecności śladów elektrolitów. Jednym z najważniejszych praw w teorii przewodności jest prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrausch'a, które, mówi, że graniczna przewodność molowa zdefiniowana jako $\lambda = \kappa/c$ (κ – przewodność właściwa, c – stężenie molowe), czyli przewodność odniesiona do jednego mola elektrolitu w nieskończenie rozcieńczonym roztworze, jest sumą przewodności molowych jonów pochodzących z dysocjacji tego elektrolitu.

W poniższej tabeli podano wartości przewodności właściwej kwasu mrówkowego dla różnych stężeń wodnych roztworów:

c_{HCOOH} [mol·dm ⁻³]	κ [S·dm ⁻¹]
0.08	1,497
0,04	1,049
0,02	0,732
0,01	0,507

Ponadto znane są wartości λ_{∞} następujących mocnych elektrolitów ($T = 298 \text{ K}$).

elektrolit	λ_{∞} [S·dm ² ·mol ⁻¹]
HCOOK	128,1
KCl	149,9
HCl	426,0

Wykorzystując poniższe dane:

1. Oblicz wartość λ_{∞} kwasu mrówkowego w roztworze wodnym.
2. Oblicz wartości stopnia dysocjacji dla podanych stężeń.
3. Wyprowadź odpowiednią zależność i oblicz wartości stałej dysocjacji dla podanych stężeń. Podaj wartość pK_a kwasu mrówkowego. Co można powiedzieć o jego mocy?

Uwaga! W rozważaniach należy pominąć udział jonów pochodzących z dysocjacji wody.

Etap 2.

ZADANIE 15.

Cynk w ogniach alkalicznych

Powszechnie stosowane baterie jednorazowego użytku zawierają ogniwa cynkowo-manganowe (tzw. ogniwa Leclanchego), gdzie składniki ogniwa umieszczone są w pojemniku cynkowym stanowiącym anodę. W nowszej wersji tych źródeł prądu, czyli bateriach alkalicznych, stosowanym elektrolitem jest wodorotlenek potasu w roztworze o stężeniu $c_p = 30\%$. Dlatego w takich bateriach pojemniki cynkowe zostały zastąpione przez stalowe, a cynk jako materiał elektrodowy (elektroda ujemna, anoda) występuje w postaci sproszkowanej z odpowiednimi dodatkami stabilizującymi.

Polecenia:

- Oblicz, jakie jest stężenie molowe roztworu KOH stosowanego jako elektrolit w bateriach alkalicznych, jeżeli jego gęstość wynosi $1,29 \text{ g/cm}^3$.
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji rozpuszczania cynku w roztworze wodorotlenku potasu, z wytworzeniem jonów Zn(OH)_4^{2-} .
- Napisz równanie reakcji półokwowej (w stanie równowagi) oraz równanie Nernsta dla elektrody cynkowej w ogniwie alkalicznym, zakładając, że formą utlenioną jest Zn(OH)_4^{2-} . Oceń, czy wzrost stężenia KOH w roztworze, wywołałby zmianę potencjału w kierunku korzystnym z punktu widzenia zastosowania tej elektrody w ogniwie alkalicznym.
- Dla reakcji rozpuszczania cynku w roztworze mocnego kwasu: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ stała równowagi, obliczona formalnie na podstawie potencjałów redoks, jest bardzo duża. Korzystając z podanych niżej wartości stałych równowagi, oblicz stosunek stałych równowagi rozpuszczania cynku w roztworze mocnej zasady (reakcja, której dotyczyło polecenie b) i mocnego kwasu.
- W roztworze wodorotlenku potasu zawierającym jony cynku(II), oprócz kompleksu Zn(OH)_4^{2-} występują również jony Zn(OH)_3^- . Oblicz stosunek stężeń obu kompleksów w 30% roztworze KOH i oceń, czy udział formy Zn(OH)_3^- jest znaczący, tzn., czy stanowi powyżej 5% całkowitej zawartości kompleksów cynku.
- Oblicz, jakie może być maksymalne stężenie uwodnionych jonów cynku, Zn^{2+} , w 30% roztworze KOH, aby nie wytrącił się osad Zn(OH)_2 . Jakie mogłoby być wtedy teoretycznie maksymalne całkowite stężenie Zn(II), czyli sumaryczne stężenie form Zn^{2+} , Zn(OH)_3^- i Zn(OH)_4^{2-} ?
- Wyjaśnij krótko, w jakim celu do roztworu elektrolitu w ogniwie alkalicznym dodaje się pewną ilość tlenku cynku.

Iloczyn jonowy wody: $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$

Iloczyn rozpuszczalności Zn(OH)_2 : $K_{s0} = 2,0 \cdot 10^{-16}$

Stała trwałości kompleksu Zn(OH)_4^{2-} : $\beta_4 = 3,0 \cdot 10^{15}$

Stała trwałości kompleksu Zn(OH)_3^- : $\beta_3 = 2,0 \cdot 10^{14}$

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych [g/mol]:

K – 39,10 O – 16,00 H – 1,01

ZADANIE 16.**Ogniwo Daniella**

Ogniwo Daniella składa się z elektrody miedzianej zanurzonej w roztworze zawierającym jony miedzi(II) (CuSO_4), membrany (lub klucza elektrolitycznego zawierającego np. siarczan(VI) sodu) oraz elektrody cynkowej zanurzonej w roztworze zawierającym jony cynku(II) (ZnSO_4).

Polecenia:

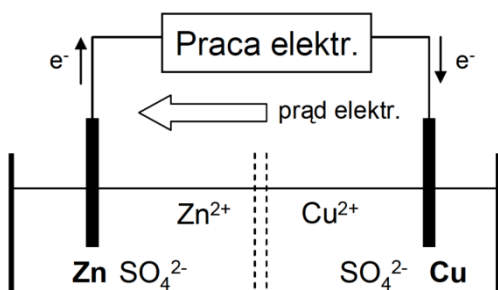
- a) Jak należy zapisać schemat ogniwa Daniella?
 b) Jaka jest siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa Daniella, w którym stężenia jonów miedzi(II) i cynku są równe $0,05 \text{ mol/dm}^3$ (warunki standardowe)?

$$E^0(\text{Cu(II)} | \text{Cu}) = 0,337 \text{ V} \quad E^0(\text{Zn(II)} | \text{Zn}) = -0,763 \text{ V} \quad \text{Stała Faradaya } F = 96\,500 \text{ C/mol.}$$

- c) Jak zmieni się SEM tego układu jeśli (w wyniku podłączenia do układu elektrycznego odpowiedniego układu oporników zapewniającego przepływ prądu o stałym w czasie natężeniu) z ogniwa przepłynie prąd o natężeniu 100 mA w czasie 1 godziny , a objętości roztworów katolitu i anolitu są takie same i równe po 100 ml ? Katolit to roztwór znajdujący się w sąsiedztwie katody, a anolit – w sąsiedztwie anody.
 d) Jaka będzie SEM ogniwa jeśli – po wykonaniu eksperymentu omówionego w punkcie c) – przez ogniwo przepłynie prąd o takim samym natężeniu i w tym samym czasie jak poprzednio, ale w przeciwnym kierunku (z zewnętrznego układu zasilającego), a wydajność procesu katodowego wynosi 80% , zaś procesu anodowego 100% ? Zaniedbać zmianę kwasowości roztworu.
 e) Jakie będzie stężenie jonów siarczanowych(VI) w obu częściach ogniwa po zakończeniu eksperymentów opisanych w punktach c) i d)?

ZADANIE 17.**Ogniwa elektrochemiczne**

W ogniwie elektrochemicznym można teoretycznie wykorzystać dowolną reakcję utleniania-redukcji, o ile reakcje półwkowe są rozdzielone przestrzennie. Jednak z praktycznego punktu widzenia muszą być spełnione jeszcze inne warunki i jednym z nich jest niewiele zmieniające się napięcie ogniwa w czasie pracy (rozładowywania).



Jednym z modelowych układów, opisywanych w podręcznikach chemii, jest ogniwo Daniella (rys.) składające się z prętów (blaszek) miedzianej i cynkowej, zanurzonych w roztworach soli tych metali, tzn. miedź w roztworze CuSO_4 a cynk w roztworze ZnSO_4 . Roztwory te są rozdzielone przegrodą, która utrudnia wnikanie jonów Cu^{2+} do półogniwa cynkowego i jonów Zn^{2+} do półogniwa miedzianego.

Polecenia:

- Zapisz półkowe równania reakcji elektrodowych oraz sumaryczne równanie reakcji redo przebiegającej podczas pracy (rozładowywania) ogniwa Daniela. Uzasadnij jej kierunek porównując wartości odpowiednich potencjałów standardowych.
- Zapisz równanie Nernsta dla każdego z półogniw oraz równanie opisujące różnicę potencjałów obu elektrod.
- Oblicz różnicę potencjałów dla ogniwa, które zawiera po 100 cm³ roztworów CuSO₄ i ZnSO₄ o jednakowym stężeniu, równym 0,100 mol/dm³ (w temperaturze 25°C).
- Zakładając, że w wyniku częściowego rozładowania ogniwa stężenie CuSO₄ obniżyło się do 1% swej początkowej wartości, oblicz jak zmieniło się stężenie ZnSO₄ w drugim półogniwie (przyjmujemy, że żaden z metali nie uległ całkowitemu zużyciu). Oblicz zmianę napięcia ogniwa towarzyszącą temu rozładowaniu.
- Oblicz wartość ładunku, jaki przepłynął przez obwód zewnętrzny podczas opisanego procesu rozładowania.

Układami o dużym znaczeniu praktycznym są ogniwa stosowane w akumulatorze ołowio-wym. Jedną z elektrod to ołów pokryty siarczanem(VI) ołowiu(II), a druga to tlenek ołowiu(IV) pokryty siarczanem(VI) ołowiu(II). Przyjmujemy, że w modelowym akumulatorze elektrody zanurzone są w 100 cm³ 30,0 % roztworu H₂SO₄ o gęstości 1,22 g/cm³.

- Zapisz półkowe równania reakcji elektrodowych oraz sumaryczne równanie reakcji redoks przebiegającej w czasie pracy (rozładowywania) akumulatora ołowio-wego. Uzasadnij jej kierunek porównując wartości odpowiednich potencjałów standardowych. (Załóż, że dla warunków podanych w zadaniu kwas siarkowy(VI) ulega całkowitej dysocjacji wyłącznie na jony H⁺ i HSO₄⁻).
- Podaj równanie Nernsta dla każdego z półogniw oraz równanie opisujące różnicę potencjałów obu elektrod.
- Oblicz stężenie molowe jonów H⁺ i HSO₄⁻ oraz różnicę potencjałów dla rozpatrywanego ogniwa.
- Oblicz, jak zmienią się stężenia jonów H⁺ i HSO₄⁻ po przepłynięciu ładunku o takiej wartości, jaka była obliczona wcześniej dla ogniwa Daniella.
- Oblicz, jak zmieni się napięcie ogniwa w trakcie wspomnianego procesu rozładowania. Porównaj otrzymany wynik ze zmianą wyznaczoną dla ogniwa Daniella i wyjaśnij różnicę.

Dla uproszczenia, w obliczeniach należy posługiwać się stężeniami molowymi, a nie aktywnościami. W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

Masa molowa:	Potencjał standardowy(E ⁰):	Stała:
H 1,01 g/mol	Cu ²⁺ Cu +0,337 V	Faraday'a (F) 96484 C/mol
O 16,00 g/mol	Zn ²⁺ Zn -0,763 V	gazowa (R) 8,314 J/(mol K)
S 32,07 g/mol	PbSO ₄ Pb -0,294 V	
	PbO ₂ PbSO ₄ +1,624 V	

ZADANIE 18.**Akumulator ołowiowy**

Akumulator ołowiowy wynaleziony w 1859 r. przez Plantego, mimo swych oczywistych wad (duży ciężar, toksyczność, mała pojemność) w dalszym ciągu znajduje szerokie zastosowania praktyczne. Jedną z elektrod tego akumulatora jest metaliczny ołów, a drugą ołów pokryty ditlenkiem ołowiu (PbO_2). W czasie rozładowania akumulatora na elektrodach wytwarza się trudno rozpuszczalny PbSO_4 . Elektrolitem jest roztwór kwasu siarkowego(VI).

Polecenia:

1. Zapisz jonowo równania reakcji półkowych przebiegających w czasie rozładowania akumulatora i wskaż anodę oraz katodę. Zapisz jonowo równanie sumarycznej reakcji rozładowania i ładowania. Załóż, że H_2SO_4 ulega całkowitej dysocjacji na jony H^+ i SO_4^{2-} .
2. Zakładając, że elektrolitem jest kwas siarkowy(VI) o stężeniu 40% wag., o gęstości $1,30 \text{ g/cm}^3$, oblicz różnicę potencjałów obu elektrod ogniwa (załóż, że aktywności są równe stężeniom).
3. Oblicz końcowe stężenie kwasu siarkowego(VI) po rozładowaniu akumulatora o pojemności 40 Ah, jeżeli elektrolit stanowi 1 dm^3 tego kwasu, a jego stężenie przed rozpoczęciem rozładowania wynosiło 40% wag. (gęstość wynosiła wówczas $1,30 \text{ g/cm}^3$).
4. Istotnym problemem związanym z utylizacją zużytych akumulatorów jest niebezpieczeństwo przedostania się do środowiska toksycznych związków ołowiu. Oblicz, ile razy może zostać przekroczona dopuszczalna zawartość ołowiu, jeżeli PbSO_4 z akumulatora przedostanie się do zbiornika wodnego, gdzie ulegnie częściowemu rozpuszczeniu. W obliczeniach możesz zaniedbać korozję metalicznego ołowiu. Dopuszczalna zawartość ołowiu w wodzie pitnej wynosi $0,05 \text{ mg/dm}^3$.

Potencjały standardowe, E^0 : dla układu $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$: $-0,126 \text{ V}$

dla układu $\text{PbO}_2 | \text{Pb}^{2+}$: $+1,45 \text{ V}$

Iloczyn rozpuszczalności PbSO_4 : $K_{\text{so}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$

Stała Faradaya: $F = 96500 \text{ C/mol}$

Masy atomowe (g/mol): H: 1 O: 16 S: 32 Pb: 207

Etap 3.

ZADANIE 19.

Ogniwo galwaniczne

Metoda pośredniego wyznaczania standardowego efektu cieplnego reakcji (ΔH°), na podstawie zależności stałej równowagi od temperatury ma ograniczone zastosowanie, zawodzi bowiem, gdy stałej równowagi reakcji (z różnych powodów) bezpośrednio wyznaczyć nie można. Rozwiązując poniższe zadanie poznasz inną metodę wyznaczania ΔH° .

Dla wyznaczenia entalpii reakcji rozkładu chlorku srebra: $\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)}$ (*)

w temperaturach zbliżonych do pokojowej nie można było bezpośrednio określić wartości ciśnieniowej stałej równowagi, do tego potrzebna jest bowiem znajomość prężności pary chloru nad stałym chlorkiem srebra. Jednak obecności elementarnego chloru w tych warunkach, nawet w szczelnie zatopionej ampułce z AgCl i po długim oczekiwaniu (bez dostępu światła do próbki), nie udało się wykryć. Zastosowano więc opisany poniżej sposób postępowania.

Zbudowano ogniwo galwaniczne, złożone z dwóch półogniw połączonych kluczem elektrolitycznym (rurką z roztworem KCl), w którym w założeniu miała przebiegać sumaryczna reakcja zgodna z przedstawionym powyżej równaniem. Stężenia roztworów elektrolitów i ciśnienie gazu były zbliżone do warunków standardowych (1 mol/dm³, 1013 hPa). Następnie zmierzono siły elektromotoryczne tego ogniwa w dwu temperaturach i przeliczono na dokładne warunki standardowe dla obu półogniw. W temp. $T = 285 \text{ K}$ standardowa siła elektromotoryczna wynosiła $\varepsilon_1^0 = 1,151 \text{ V}$, natomiast w temp. $T = 328 \text{ K}$, $\varepsilon_2^0 = 1,128 \text{ V}$.

Polecenia:

1. Opisz zwięźle budowę zastosowanego ogniwa galwanicznego i napisz reakcje półwkowe, przebiegające w każdym z półogniw. Określ, która z elektrod jest katodą, a która anodą. Wykaż, czy istotnie reakcje półwkowe prowadzą do sumarycznej reakcji (*), zwracając uwagę na kierunek przebiegu procesu w ogniwie.
2. Na podstawie zależności między temperaturą i siłą elektromotoryczną ogniwa wyznacz standardową entalpię reakcji (*).
3. Na podstawie tych samych danych wyznacz równowagowe ciśnienie chloru i odpowiadające mu molowe stężenie chloru nad stałym AgCl w temp. 328 K. Zinterpretuj otrzymany wynik – czy tłumaczy on, dlaczego próby pomiaru ciśnienia (stężenia) chloru nad AgCl kończyły się niepowodzeniem?

Dane:

Przybliżone potencjały standardowe w badanym zakresie temperatur:

$$E^0(\text{AgCl} | \text{Ag}) = +0,22 \text{ V} \qquad E^0(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = +1,4 \text{ V}$$

Stała Faradaya: $F = 96500 \text{ C/mol}$

Stała gazowa: $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

Liczba Avogadra: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

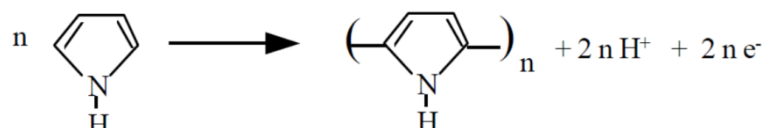
Objętość przeciętnego laboratorium: 100 m^3

Należy założyć, że ΔH° i ΔS° dla reakcji (*) nie zależą od temperatury w rozważanym w zadaniu zakresie $\Delta T = T_2 - T_1$.

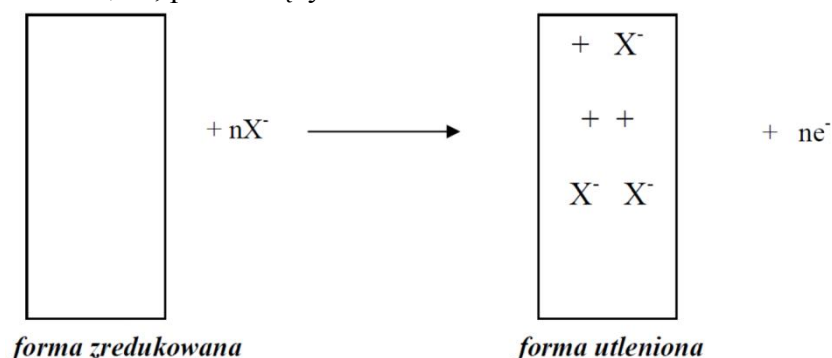
ZADANIE 20.**Polimery przewodzące**

Nagrode Nobla w dziedzinie chemii w 2000 r. przyznano za odkrycie i badania polimerów przewodzących. Związki te łączą w sobie cechy tworzyw sztucznych, wysokie przewodnictwo elektryczne i nietypowe właściwości optyczne, dzięki czemu mogą znaleźć wiele interesujących zastosowań.

Jednym z najbardziej znanych polimerów przewodzących jest polipirol. Polipirol otrzymuje się najczęściej na drodze elektrochemicznego utleniania pirolu rozpuszczonego w wodzie lub rozpuszczalniku organicznym; na elektrodzie powstaje wówczas warstwa polimeru dobrze przylegająca do podłoża:

**Polecenia:**

1. Jaka cecha budowy tego polimeru powoduje, że może on wykazywać wysokie przewodnictwo elektryczne?
2. Oblicz grubość warstwy polipirolu otrzymanego na płaskiej elektrodzie o powierzchni $0,5 \text{ cm}^2$, jeśli syntezę prowadzono przy użyciu prądu $0,5 \text{ mA}$ w ciągu 20 minut (gęstość polipirolu wynosi $1,2 \text{ g/cm}^3$, zakładamy 100% wydajność reakcji).
3. Istotną cechą polipirolu jest jego zdolność odwracalnego utleniania i redukcji. W procesie utleniania wytwarzane są dodatnio naładowane nośniki prądu, których ładunek jest kompensowany anionami, X^- , pochodzącymi z roztworu elektrolitu:



Oznacza to możliwość nagromadzenia ładunku i jego późniejszego odzyskania. Dzięki temu polipirol może znaleźć zastosowanie w bateriach i akumulatorach. Analiza próbki polipirolu utlenionego w roztworze KCl wykazała, że zawiera ona średnio 3 atomy (jony) chloru na każde 100 atomów zawartych w próbce. Oblicz, na ile merów przypada jeden ładunek dodatni. Zakładając, że próbka taka stanowi materiał katodowy w akumulatorze oblicz, jaki ładunek (w przeliczeniu na jednostkę masy polimeru) można uzyskać na drodze jej redukcji. Porównaj tę wartość z ładunkiem (również na jednostkę masy) uzyskiwanym z typowego akumulatora ołowiowego o pojemności 40 amperogodzin i masie katod ołowianych wynoszącej 4 kg.

4. Polimery przewodzące mogą również znaleźć zastosowania analityczne. Zakładając, że na elektrodzie obecna jest zarówno forma utleniona polipirolu jak i zredukowana, wyprowadź równanie wiążące potencjał takiej elektrody ze stężeniem anionów w roztworze. Jakie było stężenie jonów Cl^- w roztworze, jeżeli potencjał elektrody pokrytej warstwą polipirolu, wprowadzonej do tego roztworu wynosił 305 mV ? Potencjał tej samej elektrody zanurzonej w roztworze KCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wynosił 243 mV .

ZADANIE 21.**Złoto**

1. Złoto to pierwiastek, który może występować na +1 lub +3 stopniu utlenienia. Na podstawie podanych niżej wartości potencjałów standardowych oceń trwałość jonów Au^+ i Au^{3+} określając, w którą stronę przesunięte jest położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania w temperaturze 25°C :



2. Złoto w przyrodzie występuje w postaci metalicznej, m.in. w skałach magmowych, a także w postaci rozdrobnionej obok innych minerałów. Jedną z metod uzyskiwania złota jest działanie natlenionym roztworem cyjanku sodu na minerał zawierający złoto. Powstaje wówczas kompleks $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (reakcja 1), który następnie jest redukowany metalicznym cynkiem, z wytworzeniem kompleksu $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (reakcja 2). Zapisz jonowo równania reakcji 1 i 2.
3. Posługując się odpowiednimi danymi zamieszczonymi poniżej można wykazać, że termodynamicznie trwałą formą cyjankowego kompleksu złota jest kompleks $\text{Au}(\text{I})$, czyli $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, a nie kompleks $\text{Au}(\text{III})$, czyli $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ (zakładając stężenie jonów CN^- równe 1 mol/dm^3). Potwierdź ten wniosek, wykazując, że położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania: $3[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_4]^- + 2\text{Au} + \text{CN}^-$ jest przesunięte w lewo w temperaturze 25°C .

Potencjały standardowe:

$$E^0(\text{Au}^{3+} | \text{Au}) = 1,60 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Au}^{3+} | \text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$$

Stałe trwałości kompleksów:

$$\text{dla } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-: \quad \beta_2 = 2 \cdot 10^{38}$$

$$\text{dla } [\text{Au}(\text{CN})_4]^-: \quad \beta_4 = 10^{56}$$

Stała gazowa:

$$R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Stała Faraday'a:

$$F = 96484 \text{ C}$$

ZADANIE 22.**Proces galwanotechniczny**

Płytkę miedzianą o powierzchni 1 dm^2 pokryto elektrochemicznie warstwą o średniej gęstości 7 g/cm^3 , składającą się z dwóch metali. W tym celu 40 g mieszaniny tlenków tych metali przeprowadzono z wydajnością 90% i bez zmiany stopnia utlenienia metali w 60 g odpowiednich chlorków. Następnie chlorki rozpuszczono w wodzie i prowadzono elektrolizę prądem o natężeniu 1 A do całkowitego wydzielenia metali. W czasie elektrolizy nie wydzieliał się wodór. Jaką grubość warstwy otrzymano i ile czasu trwała elektroliza?

Stała Faraday'a

$$F = 96500 \text{ C}$$

Masy molowe [g/mol]:

$$\text{Cl} - 35,5 \quad \text{O} - 16$$

ZADANIE 23.**Elektrody jonoselektywne**

Elektrody jonoselektywne stanowią użyteczne narzędzie współczesnej analityki, przede wszystkim dzięki prostocie obsługi i stosunkowo niskim kosztom zestawu pomiarowego. Stosowane są głównie w analizie klinicznej i analizie próbek środowiskowych. Potencjał elektrody jonoselektywnej E jest opisywany równaniem:

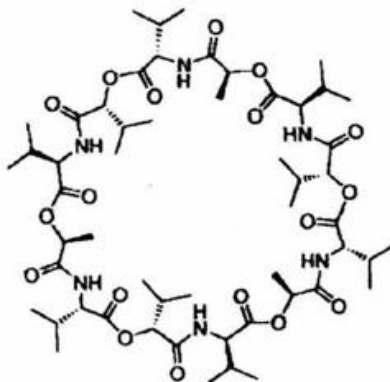
$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \left(c_i + \sum_j K_{i,j} c_j \right)$$

gdzie T jest temperaturą w K, n jest ładunkiem analizowanego jonu o stężeniu c_i , c_j to stężenia innych „przeszkadzających” jonów obecnych w roztworze, $K_{i,j}$ jest współczynnikiem selektywności względem jonu j, wartość tego współczynnika powinna być niska. Powyższe równanie jest spełnione, gdy ładunki jonów analizowanych i przeszkadzających są takie same.

Elektrody jonoselektywne czułe na kationy mają podobną budowę, najistotniejszy element stanowi membrana z tworzywa sztucznego (zwykle polichlorku winylu z dodatkami) zawierająca jonofor, związek organiczny wybiórczo kompleksujący określone kationy.

Polecenia:

1. Membrana elektrody czułej na jony K^+ zawiera naturalnie występujący jonofor: walinomycynę:



Stężenie jonów K^+ w surowicy krwi mieści się w zakresie od $3 \cdot 10^{-3}$ do $6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Jaki przyrost potencjału potasowej elektrody jonoselektywnej odpowiada przejściu od najmniejszego do największego stężenia?

2. Potencjał tej elektrody zarejestrowany w roztworze KCl o stężeniu 0,01 mol/dm³ wynosił 0,371 V, natomiast w roztworze NaCl o tym samym stężeniu 0,123 V. Na tej podstawie oblicz wartość współczynnika selektywności dla jonów Na^+ , $K_{K,Na}$. Jaka może być przyczyna silniejszego oddziaływania jonów K^+ z walinomycyną niż jonów Na^+ ?
3. Oblicz potencjał tej elektrody w roztworze KCl o stężeniu 10^{-3} mol/dm³. Jeżeli roztwór ten będzie zawierał dodatkowo jony „przeszkadzające” Na^+ , rejestrowana wartość potencjału może być inna niż w nieobecności Na^+ . Jak duże musiałyby być stężenie NaCl w wymienionym roztworze KCl, aby mierzony potencjał wzrósł zaledwie o 1 mV? Ile razy stężenie jonów Na^+ przewyższa wtedy stężenie jonów K^+ ?

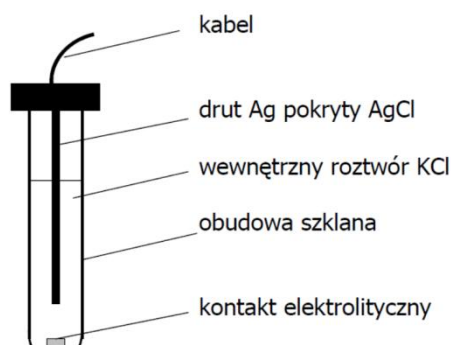
- Niedoskonałym pierwowzorem współczesnych elektrod jonoselektywnych może być np. elektroda chlorosrebrowa (drut srebrny pokryty osadem AgCl), czuła na jony Cl^- . Wyprowadź zależność potencjału takiej elektrody od stężenia jonów chlorkowych, wykorzystując stałe podane pod treścią zadania. Oblicz potencjał elektrody chlorosrebrowej w roztworze NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$.
- W celu wyznaczenia wartości współczynnika selektywności elektrody chlorosrebrowej względem jonów Br^- zarejestrowano potencjał tej elektrody w roztworze NaBr, również o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Jaki proces chemiczny przebiegnie w rozpatrywanym przypadku? Zapisz jonowo równanie reakcji. Ile wyniesie wartość potencjału w takim roztworze po ustaleniu się równowagi? W sposób podobny jak w p.1 oblicz wartość współczynnika selektywności względem jonów Br^- , $K_{\text{Cl,Br}}$. Jak można skomentować otrzymaną wartość z punktu widzenia praktycznej przydatności elektrody chlorosrebrowej jako jonoselektywnej?
- Potencjał elektrody chlorosrebrowej nie zależy od stężenia jonów chlorkowych w próbce, gdy jest niższe od 10^{-5} mol/dm^3 . Dlaczego?

Wszystkie dane odnoszą się do temperatury 25°C .

Stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
Stała Faraday'a:	$F = 96484 \text{ C/mol}$
Potencjał standardowy układu $\text{Ag}^+ \text{Ag}$:	$E^0 = 0,799 \text{ V}$
Iloczyny rozpuszczalności:	$K_{\text{so}}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ $K_{\text{so}}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$

ZADANIE 24.

Elektroda odniesienia



W elektrochemii potencjały układów redoks (elektrod) wyraża się względem pewnej elektrody odniesienia, której potencjał powinien być stały, niezależny od procesów przebiegających w układzie pomiarowym oraz jego składu. Elektroda taką może być normalna elektroda wodorowa, dla której (na zasadzie konwencji) przyjmuje się wartość potencjału 0 V .

Jednak w praktyce posługiwanie się taką elektrodą jest niewygodne i stosuje się inne rozwiązania. Jednym z częściej stosowanych jest elektroda chlorosrebrowa:

drut srebrny pokryty ściśle przylegającym osadem chlorku srebra, umieszczony w stężonym roztworze KCl. Budowa takiej elektrody przedstawiona jest schematycznie na rysunku.

Wewnętrzny roztwór KCl oddziela od roztworu badanego kontakt elektrolityczny, wykonany z materiału ograniczającego mieszanie roztworów, ale zapewniającego przewodnictwo elektryczne (dzięki przepływowi jonów) między tymi roztworami (wewnętrznym i badanym, w którym elektroda jest zanurzona).

Polecenia:

- Otrzymano elektrodę chlorosrebrową przez powierzchniowe utlenienie części drutu srebrnego o masie $1,0000 \text{ g}$. W wyniku utlenienia, masa drutu wzrosła o $10,6 \text{ mg}$. Oblicz, ile g metalicznego srebra zawiera teraz otrzymana elektroda.

2. Drut ten, wraz z wytworzonym osadem, zanurzono w 1 cm³ roztworu KCl o stężeniu 3 mol/dm³. Zapisz równanie reakcji półokwowej oraz równanie Nernsta dla tej elektrody.
3. Chlorek srebra w kontakcie z roztworem wewnętrznym ulega częściowemu rozpuszczeniu. Może to nawet doprowadzić do niepożądanego uwolnienia jonów Ag⁺ do roztworu zewnętrznego. Oblicz:
 - a) jakie jest stężenie jonów Ag⁺ w roztworze wewnętrznym.
 - b) jaki procent AgCl uległ rozpuszczeniu, przy założeniu że produkty rozpuszczenia pozostają w roztworze wewnętrznym. Oceń istotność efektu rozpuszczania dla trwałości warstwy AgCl.
4. Do roztworu wewnętrznego mogą dostać się czasami składniki badanej próbki, prowadząc do zmian potencjału elektrody.
 - a) Opisz, jakie procesy chemiczne zajdą, jeżeli do wewnętrznego roztworu KCl dostanie się: **(I)** 0,05 milimola FeCl₃ lub **(II)** 0,05 milimola KI? Można założyć, że objętość roztworu wewnętrznego nie zmieniła się.
 - b) Zapisz jonowo równania reakcji przebiegających w elektrodzie chlorosrebrowej po przedostaniu się do niej **(I)** FeCl₃ oraz **(II)** KI .
 - c) Oblicz zmianę potencjału elektrody (z dokładnością do 0,1 mV) wywołaną tymi dodatkami **(I i II)**.
 - d) Zakładając, że zmiana potencjału dobrej elektrody odniesienia nie powinna przekraczać 1 mV, oceń przydatność elektrody chlorosrebrowej jako elektrody odniesienia w takich warunkach.
5. Elektroda odniesienia powinna wykazywać stały potencjał, również w warunkach przepływu prądu. Przepływający prąd powoduje jednak redukcję lub utlenianie składników elektrody.
 - a) Oceń, jak długo można przepuszczać przez rozpatrywaną elektrodę chlorosrebrową, prąd redukcji o natężeniu 1 mA, aby po wyłączeniu przepływu prądu, potencjał elektrody różnił się od wartości początkowej nie więcej niż o 1 mV?
 - b) Zapisz jonowo równanie przebiegającej reakcji półokwowej.

We wszystkich obliczeniach możesz stosować stężenia molowe zamiast aktywności (współczynniki aktywności zawierają się w wyrazie wolnym równania Nernsta lub w stałej równowagi).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

Iloczyn rozpuszczalności: $K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

$K_{s0}(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}$

Potencjały standardowe: $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$: 0,77 V

$\text{AgCl} | \text{Ag}$: 0,22 V

Masy molowe: Ag: 107,87 g/mol

Cl: 35,45 g/mol

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$

Stała Faraday'a $F = 96484 \text{ C/mol}$

ZADANIE 25.**Metoda dodatku wzorca w analizie potencjometrycznej**

1. Badano stężenie jonów Cu(II) w roztworze A (c_A), metodą dodatku wzorca. Najpierw zmierzono potencjał drutu miedzianego zanurzonego w tym roztworze. Pomiar prowadzono w temperaturze 25°C, względem pewnej elektrody odniesienia. Następnie do próbki roztworu A o objętości $V = 50 \text{ cm}^3$ wprowadzono porcję roztworu (wzorca) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o objętości $v = 2 \text{ cm}^3$ i stężeniu $c_{wz} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Po wymieszaniu roztworów stwierdzono, że potencjał wzrósł o $\Delta E = 13 \text{ mV}$ w stosunku do wartości przed dodaniem wzorca.

Polecenia:

- Wyrowadź równanie wyrażające nieznanne stężenie, c_A , jako funkcję ΔE , c_{wz} , V i v .
 - Korzystając z wyprowadzonego równania oblicz stężenie c_A .
 - Oblicz stężenie c'_A bezpośrednio z równania Nernsta, wiedząc, że przed dodaniem wzorca potencjał elektrody (drutu miedzianego zanurzonego w roztworze A) wynosił 36 mV, a potencjał standardowy takiej elektrody, mierzony względem tej samej elektrody odniesienia, jest równy $E_0 = 115 \text{ mV}$. Porównaj wartości stężenia c_A i c'_A .
2. Dla próbek rzeczywistych wyniki uzyskane z pomiaru bezpośredniego, (czyli z równania Nernsta) i wyznaczone metodą dodatku wzorca mogą się znacznie różnić. Jest to wpływ tzw. efektu „matrycy” wynikający m.in. z oddziaływań analizowanych jonów z różnymi składnikami próbki. Rolę „matrycy” w tym zadaniu będzie pełnił ligand kompleksujący, EDTA, występujący w znacznym nadmiarze w stosunku do jonów miedzi. Potencjał opisanego powyżej drutu miedzianego zanurzonego w 50 cm^3 roztworu B zawierającego EDTA w stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ oraz jony Cu(II) o nieznanym stężeniu całkowitym c_B (jony wolne i skompleksowane) wynosił -514 mV . Po dodaniu do tego roztworu $0,1 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ potencjał wzrósł o 11 mV (można zaniedbać zmianę stężenia EDTA w wyniku wprowadzenia wzorca).

Polecenia:

- Wykaż, że do obliczenia całkowitego stężenia jonów miedzi(II) w wyjściowym roztworze trzeba wykorzystać metodę dodatku wzorca. Oblicz to stężenie (c_B) oraz wyznacz wartość stałej trwałości kompleksu Cu^{2+} z EDTA, β .
- Sprawdź, jak efekt „matrycy” wpływa na zależność potencjału od rozcieńczenia próbki. W tym celu oblicz, jak zmieni się potencjał elektrody, jeżeli dwa wyjściowe roztwory $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o pewnym określonym stężeniu, zostaną rozcieńczone 10-krotnie. Jeden z wyjściowych roztworów nie zawierał EDTA, natomiast drugi zawierał nadmiar tego ligandu.

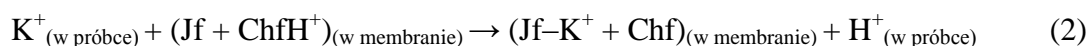
$R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, stała Faradaya, $F = 96484 \text{ C}$.

ZADANIE 26.**Jony potasu we krwi - analiza**

Stężenie elektrolitów / jonów we krwi jest parametrem pozwalającym ocenić stan zdrowia pacjenta. Na przykład, stężenie jonów potasu we krwi zdrowego człowieka powinno zawierać się w przedziale od 3,5 do 5,1 mmol/dm³. Rutynowo stosowanym sposobem oznaczania zawartości jonów potasu jest potencjometria z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych. Zależność potencjału, E(V), potasowej elektrody jonoselektywnej od stężenia jonów potasu można opisać równaniem Nernsta (w temperaturze 25°C):

$$E = E^0 + 0,059 \log [K^+] \quad (1)$$

Nową generację sensorów służących również oznaczaniu jonów są czujniki optyczne – optody. Membrana optody zawiera receptor – jonofor, Jf, czyli ligand zwykle obojętny elektrycznie, silnie i selektywnie wiążący badany kation, oraz tzw. chromojonofor, czyli wskaźnik, którego forma nieprotonowana, Chf, i protonowana, ChfH⁺, różnią się barwą. Ponadto, dodatni ładunek kompleksu badanego kationu z jonoforem, Jf-K⁺ i formy ChfH⁺ jest kompensowany przez obecność organicznych anionów, R⁻, które ze względu na bardzo duże powinowactwo do membrany nie przechodzą do roztworu wodnego próbki. W obecności badanych kationów (K⁺) zachodzi reakcja wiązania tych kationów przez jonofor, czemu towarzyszy (ze względu na zachowanie elektroobojętności membrany) deprotonowanie formy ChfH⁺ i w rezultacie zmiana barwy membrany:



Ze względu na małą ilość uwalnianych jonów H⁺, pH próbki praktycznie się nie zmienia

Mierzona absorbancja, A, zawiera udziały od form Chf i ChfH⁺ w sposób opisany równaniem:

$$A = \alpha A_1 + (1 - \alpha) A_0 \quad (3)$$

gdzie α jest ułamkiem molowym nieprotonowanego chromojonoforu, A₁ i A₀ są wartościami absorbancji dla czystych form Chf i ChfH⁺.

Polecenia:

- Oblicz zmianę potencjału, ΔE (mV), potasowej elektrody jonoselektywnej przy zmianie stężenia jonów potasu we krwi od dolnej do górnej dopuszczalnej granicy. Przyjmując, że niepewność odczytu potencjału wynosi 1 mV, wyznacz błąd metody jako błąd odczytu podzielony przez różnicę wyników dla skrajnych stężeń (wyrażony w %).
- Zapisz wyrażenie opisujące stałą równowagi reakcji (2). Wykaż prawdziwość (wyprowadź) równania $\log(\alpha/(1-\alpha)) = \log[K^+] + \text{const}$, przyjmując założenie, że wartość $1-\alpha$ jest bliska zera. Wartości stężeń R⁻, sumy stężeń Jf i Jf-K⁺ oraz Chf i ChfH⁺ należy potraktować jako stałe.
- Przyjmując, że A₁ = 0,8, a A₀ = 0,2, a dla [K⁺] = 4,3 mmol/dm³ $\alpha = 0,80$, posługując się wyprowadzonym równaniem oblicz zmianę absorbancji przy zmianie stężenia jonów K⁺ w zakresie od 3,5 do 5,1 mmol/dm³. Przyjmując, że niepewność odczytu absorbancji wynosi 0,005, oblicz błąd metody w sposób podobny jak w punkcie a).
- Wynik analizy mogą zaburzać inne jony obecne w próbce, np. Na⁺. Zakładając, że stała równowagi wymiany dla jonów K⁺ (równanie 2) jest 1000 razy większa niż dla jonów Na⁺, oblicz zmianę α przy zmianie roztworu od próbki zawierającej jony K⁺ w stężeniu 4,3 mmol/dm³ do próbki zawierającej jony K⁺ w stężeniu 4,3 mmol/dm³ i dodatkowo jony Na⁺ w stężeniu fizjologicznym wynoszącym 140 mmol/dm³. Czy towarzysząca temu zmiana absorbancji przekracza granicę błędu pomiarowego (czyli 0,005)?

ZADANIE 27.**Zastosowanie pomiarów przewodnictwa do badania równowag jonowych**

Pomiary przewodnictwa elektrycznego stanowią jedno z ważnych źródeł informacji o ustalających się w roztworach równowagach kwasowo-zasadowych, rozpuszczalności lub kompleksowania. Opór roztworu R_s mierzony jest między elektrodami o powierzchni S [cm²], odległymi o l [cm] i zwykle przeliczany na przewodnictwo właściwe κ , czyli przewodnictwo roztworu między elektrodami o powierzchni 1 cm², oddalonymi o 1 cm. Odniesienie przewodnictwa właściwego do stężenia roztworu c [mol/cm³] prowadzi do przewodnictwa molowego $\Lambda = \kappa/c$. Rozwiązując poniższe trzy problemy zapoznasz się z różnymi zastosowaniami pomiarów przewodnictwa.

1. Czysta woda nie jest dobrym przewodnikiem elektryczności, ale też nie jest izolatorem, ponieważ w niewielkim stopniu (zależnym od temperatury) dysocjuje na jony. Opór elektryczny takiej wody o temperaturze 283 K, zmierzony między elektrodami o powierzchni $S = 2,0$ cm², odległymi o $l = 0,5$ cm wynosi $R_s = 8772$ k Ω . Graniczne przewodnictwa molowe jonów H^+ i OH^- w tej temperaturze wynoszą, odpowiednio: $\Lambda_{H^+}^\infty = 275$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹ oraz $\Lambda_{OH^-}^\infty = 140$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹. Na podstawie tych danych oblicz:
 - a) przewodnictwo molowe czystej wody.
 - b) stopień dysocjacji wody na jony H^+ i OH^- .
 - c) iloczyn stężeń H^+ i OH^- jako oszacowanie iloczynu jonowego wody w temperaturze 283 K.
2. Pomiary stałych równowagi (K) reakcji w różnych temperaturach prowadzą do wyznaczenia standardowej entalpii reakcji zgodnie z zależnością:

$$\ln\left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

gdzie ΔH^0 oznacza entalpię reakcji biegnącej stechiometrycznie od stanu substratów do produktów. Przewodnictwa molowe czystej wody wynoszą: $8,73 \cdot 10^{-7}$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹ w temperaturze 293 K i $1,47 \cdot 10^{-6}$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹ w temperaturze 303 K. Obliczyć entalpię reakcji zobojętniania: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ z dokładnością do 1 kJ/mol. Graniczne przewodnictwa molowe wody wynoszą $\Lambda_1 = 504$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹ w 293 K i $\Lambda_2 = 593$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹ w 303 K.

3. W pewnej temperaturze nasycono czystą wodę chlorkiem srebra AgCl. Opór elektryczny tego roztworu (skorygowany na przewodnictwo własne czystej wody w tej samej temperaturze) wynosił $R_s = 187$ k Ω , między elektrodami o powierzchni $S = 2,0$ cm², odległymi od siebie o $l = 0,5$ cm. Oblicz rozpuszczalność AgCl w wodzie w tej temperaturze, jeśli w tych warunkach przewodnictwo molowe AgCl wynosi $\Lambda_{AgCl} = 119,5$ cm²· Ω^{-1} ·mol⁻¹.

Uwaga: w obliczeniach załóż stałą (niezależną od temperatury) gęstość wody $d = 1$ g/cm³.

Stała gazowa $R = 8,314$ J/(mol K)