Wykład 7 zadania

1. Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody chlorosrebrowej zanurzonej w elektrolicie1M KCl oraz z elektrody ołowianej zanurzonej w elektrolicie 0,01M $PbCl_2$.

Rozwiązanie:

W pierwszej kolejności musimy rozpisać sobie, jak wygląda ten układ:

$Ag \mid AgCl_{(s)} \mid 1M\ KCl_{(aq)} \parallel 0{,}01M\ PbCl_{2\,(aq)} \mid Pb$

Możemy zauważyć, że układ składa się z elektrody srebrowej, która jest pokryta stałym AgCl i zanurzona w roztworze 1M KCl (z tego najbardziej interesują nas jony Cl^-, bo to na ich stężenie wrażliwa jest ta elektroda). W tym wypadku $[Cl^-]$ jest równe 1M, bo KCl dysocjuje wg. równania: $KCl \leftrightarrow K^+ + Cl^-$ Stąd jeśli stężenie KCl było 1M, to znaczy że w roztworze jest stężenie 1M jonów Cl^- i 1M K^+.

Reakcja na elektrodzie chlorosrebrowej zachodzi wg. równania:

$Ag^0 + Cl^- \leftrightarrow AgCl + e^-$ (możemy zauważyć, że jon Cl^- jest po stronie elementu zredukowanego Ag^0)

AgCl w swojej budowie wewnętrznej ma jony Ag^+ i Cl^-, gdzie Ag^+ jest elementem utlenionym.

Musimy wykorzystać teraz tabelę ze slajdu nr.6. i wyszukać nasz układ, żeby poznać wartość potencjału standardowego. Tutaj $E^0 = 0{,}222V$

Możemy zapisać równanie Nernsta dla tego układu, aktywność Ag oraz AgCl jest równa 1, bo to ciała stałe:

$$E_{AgCl/Ag} = 0{,}222 + \frac{8{,}314 \cdot T}{1\ \cdot 96485} \cdot \ln \frac{1}{[Cl^-]}$$

Załóżmy, że liczymy ten układ dla temperatury 30˚C, we wzorze musimy zamienić z ˚C na K: (UWAGA: zwykle jeśli nie ma podanej temperatury w zadaniu, uznaje się, że powinna być to temperatura 25 ˚C. W przypadku tego zadania robimy wyjątek, żeby przećwiczyć)

$$E_{AgCl/Ag} = 0{,}222 + \frac{8{,}314 \cdot (30 + 273{,}15)}{96485} \cdot \ln \frac{1}{[Cl^-]}$$

Wiemy, że $[Cl^-]$ jest równe 1M, więc stąd cały czynnik zawierający logarytm będzie równy „0”:

Dlatego $E_{AgCl/Ag} = 0{,}222$ V

Teraz zapisujemy drugie półogniwo: $Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ $E^0 = -0{,}126$ V

Wiemy, że stężenie $PbCl_2$ jest równe 0,01M. Ta sól dysocjuje, jako $PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$, stąd stężenie jonów Pb^{2+} będzie równe też 0,01M.

Zapisujemy równanie Nernsta (dla tej samej temperatury):

$$E_{Pb2+/Pb} = -0{,}126\ + \frac{8{,}314 \cdot (303{,}15)}{2\ \cdot 96485} \cdot \ln [Pb^{2+}]$$

Stąd po podstawieniu wychodzi: $E_{Pb2+/Pb} = -0{,}186$ V

Teraz porównujemy obie wartości potencjałów. Tam, gdzie wyższy potencjał, to katoda, a tam gdzie jest niższy, to będzie anoda. Anodą jest elektroda ołowiana, a katodą elektroda chlorosrebrowa.

Czyli reakcje będą miały następujący kierunek (na anodzie jest utlenianie, na katodzie zachodzi redukcja):

$AgCl + e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$ (katoda)

$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (anoda)

Możemy policzyć SEM tego układu:

$SEM = E_{katody.} - E_{anody} = 0{,}222 – (- 0{,}186) = 0{,}408$ V

Proszę policzyć ponownie to zadanie dla dwóch wybranych temperatur oraz obserwować, jak będzie zmieniała się SEM.

2. Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody chlorosrebrowej i elektrody ołowianej zanurzonych w tym samym elektrolicie:0,01M $PbCl_2$.
Tutaj zapisujemy nasz układ jako:
$Ag \mid AgCl_{(s)} \mid 0{,}01M\ PbCl_{2\,(aq)} \mid Pb$ czyli mamy wspólny elektrolit w postaci $PbCl_2$
$Ag^0 + Cl^- \leftrightarrow AgCl + e^-$ $E^0 = 0{,}222$ V
$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ $E^0 = -0{,}126$ V
Tylko musimy dokładnie przyjrzeć się pierwszemu półogniwu, bo wyliczenie jonów stężenia Cl^- jest nieznacznie trudniejsze. Sól dysocjuje jako: $PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$ Dlatego $[Pb^{2+}] = 0{,}01M$, ale $[Cl^-]=2\cdot 0{,}01M = 0{,}02M$
Załóżmy, że liczymy równania Nernsta dla T = 25°C:

$$E_{AgCl/Ag} = 0{,}222 + \frac{0{,}059}{1}\cdot\log\frac{1}{[Cl^-]} = 0{,}222 + 0{,}059\cdot\log\frac{1}{0{,}02}$$

Po wyliczeniu uzyskujemy wartość $E_{AgCl/Ag} = 0{,}322$ V

$$E_{Pb2+/Pb} = -0{,}126 + \frac{0{,}059}{2}\cdot\log[Pb^{2+}] = -0{,}126 + \frac{0{,}059}{2}\cdot\log 0{,}01$$

Po wyliczeniu uzyskujemy wartość $E_{Pb2+/Pb} = -0{,}185$ V
Reakcje zachodzą tak samo jak w poprzednim zadaniu:

$AgCl + e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$ (katoda)
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (anoda)

Możemy policzyć SEM tego układu:

$SEM = E_{katody.} - E_{anody} = 0{,}322 - (-0{,}185) = 0{,}507$ V

Możemy jeszcze na końcu zbilansować całkowite równania redox i zapisać reakcję sumaryczną:

$AgCl + e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$ (katoda) $\mid \cdot 2$
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (anoda)

Suma: $2AgCl + Pb \rightarrow 2Ag^0 + 2Cl^- + Pb^{2+}$ Sprawdzamy jeszcze, czy nie zrobiliśmy błędu i liczymy ładunek, po jednej i po drugiej stronie, czy suma jest taka sama: 0+0 = 0 -2 +2, czyli 0=0, jest dobrze.

Proszę policzyć to zadanie, gdy stężenie $PbCl_2$ jest równe 0,3M albo 0,001M. Proszę obserwować zmiany SEM ogniwa.

3. Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody kadmowej ($E^0 Cd/Cd^{2+} = -0{,}81$ V) i elektrody z tlenowodorotlenku niklu ($E^0 NiOOH/Ni(OH)_2 = 0{,}49$ V) zanurzonych w elektrolicie zawierającym odpowiednie jony w stężeniu 1M.

Musimy rozpisać reakcje elektrodowe:

$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$ ($E^0 Cd/Cd^{2+} = -0{,}81$ V) W zadaniu jest powiedziane, że stężenie jonów Cd^{2+} jest 1M
Uwaga: proszę zobaczyć, że przy podanej wartości potencjału standardowego, jest podana podpowiedź do tego jak zachodzi reakcja elektrodowa. Jeśli nie wiemy od czego zacząć, to jest to zawsze duże ułatwienie.

Przy układzie typu ($NiOOH/ Ni(OH)_2$) musimy rozwiązać równanie redox:
„$NiOOH + \ldots \leftrightarrow Ni(OH)_2 + \ldots$ jak spojrzymy, czego brakuje, to okazuje się, że po prawej stronie równania jest o jeden atom wodoru więcej. Musimy go w takim razie dostarczyć do układu (najłatwiej będzie ze środowiska, czyli np. z H_2O. Wiemy, że woda może albo oddać, albo przyjąć proton. Czyli może albo przejść do OH^-, albo do H_3O^+. Tutaj oddaje proton, czyli przejdzie do:
$NiOOH + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$ Liczymy liczbę atomów, czy takie same są po jednej, co po drugiej stronie. Jeśli wszystko się zgadza, to robimy bilans ładunku: obecnie: 0+0 = 0 -1 (źle), czyli po lewej stronie równania brakuje nam jednego elektronu. Dodajemy go:
$NiOOH + H_2O + e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$ i teraz bilans jest prawidłowy

Przyglądamy się, gdzie jest forma utleniona, a gdzie forma zredukowana. W NiOOH nikiel jest na stopniu utlenienia +3, bo ma wokół siebie anion „O^{2-}" i jon „OH^-". W formie $Ni(OH)_2$ ładunek niklu jest +2, czyli jest to forma zredukowana. NiOOH jest składnikiem ogniwa niklowo-kadmowego i jest ciałem stałym. Uwaga w równaniu Nernsta musimy uwzględnić jony OH^-, które występują po stronie $Ni(OH)_2$.
Piszemy równanie Nernsta dla tego układu, temperaturze 25˚C:

$$E_{NiOOH/Ni(OH)2} = \mathrm{E}^o + \frac{\mathrm{R} \cdot T}{n \cdot \mathrm{F}} \cdot ln \frac{a_{utl}}{a_{red}} = 0{,}49 + \frac{0{,}059}{1} \cdot \log \frac{1}{1 \cdot 1}$$

W zadaniu jest powiedziane, że wszystkie składniki mają stężenia 1M.Stąd czynnik zawierający logarytm znika. Stąd $E_{NiOOH/Ni(OH)2} = 0{,}49$ V

Policzmy teraz wartość potencjału dla pierwszego półogniwa: $Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$

$$E_{Cd2+/Cd} = -0{,}81 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log [\mathrm{Cd}^{2+}]$$

Jeśli stężenie Cd^{2+} jest równe 1M, to $E_{Cd2+/Cd} = -0{,}81$ V
Porównując te dwie wartości możemy zauważyć, że elektroda kadmowa jest anodą, a elektroda niklowa jest katodą. Liczymy SEM
SEM = 0,49 – (-0,81) = 1,3 V
Reakcje zachodzą zatem:
$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$ (anoda – utlenianie)
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$ (katoda – redukcja)
Żeby zapisać równanie sumaryczne, to musimy pomnożyć drugie równanie przez „2", żeby elektrony się uprościły:
$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow Cd^{2+} + 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

4. Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody cynkowej i elektrody z tlenku manganu ($E^0 MnO_2/MnOOH$ = 0,74 V) zanurzonych w 0,1M elektrolicie chlorku amonu.
Zapisujemy jakie są reakcje elektrodowe.

Pierwsza to elektroda cynkowa: $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (sprawdzamy E^0 w tabeli, slajd6.: E^0= -0,763 V)
Uwaga: Proszę nie mylić cynku (Zn) z cyną (Sn), to dwa różne układy elektrochemiczne.
Zakładamy T=25˚C. Elektrolit to chlorek cynku ($ZnCl_2$) o stężeniu 0,1M, więc stężenie Zn^{2+} = 0,1M

$$E_{Zn2+/Zn} = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log [\mathrm{Zn}^{2+}] = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \cdot \log (0{,}1)$$

$E_{Zn2+/Zn} = -0{,}793$ V Proszę zwrócić uwagę, żeby nie podawać zbyt dużej liczby cyfr po przecinku. Stąd tutaj stosujemy przybliżenie do trzech cyfr znaczących, bo tyle było w danych wejściowych.
Drugą z elektrod znów musimy rozpisać.
$MnO_2 + \ldots \leftrightarrow MnOOH + \ldots$
Tym razem proton (H^+) pobieramy z kationu amonowego (składnik elektrolitu, a dokładniej katolitu, którym jest chlorek amonu NH_4Cl):
$MnO_2 + NH_4^+ \leftrightarrow MnOOH + NH_3$, na tym etapie sprawdzamy liczbę atomów, potem ładunek (tu brak równości). Uzupełniamy elektrony:
$MnO_2 + NH_4 + e^- \leftrightarrow MnOOH + NH_3$ Sprawdzamy, która z form jest formą utlenioną. Jest nią MnO_2, bo ma stopień utlenienia +4, a MnOOH, +3. MnO_2 jest ciałem stałym trudno rozpuszczalnym, aktywność 1. MnOOH też ma aktywność 1, bo to ciało stałe. Zatem jedynym elementem, który należy uwzględniać w równaniu Nernsta jest $[NH_4^+]$.

Zapisujemy równanie Nernsta:

$$E_{MnO2/MnOOH} = 0{,}74 + \frac{0{,}059}{1} \cdot \log\frac{a_{utl}}{a_{red}} = 0{,}74 + 0{,}059 \cdot \log\frac{1}{[\mathrm{NH_4^+}]} = 0{,}74 + 0{,}059 \log\frac{1}{0{,}1}$$
$$= 0{,}74 + 0{,}059 \cdot \log 10 = 0{,}74 + 0{,}059 \cdot 1 = 0{,}74 + 0{,}059 = 0{,}799\ \mathrm{V}$$

Zatem SEM ogniwa będzie równy:
SEM = 0,799 - (-0,793) = 1,592 V
Reakcje w ogniwie zachodzą następująco:
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (anoda)
$2MnO_2 + 2NH_4Cl + Zn^{2+} + \leftrightarrow 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$ (katoda)