

Ponieważ $p_{H_2O} = p_{CO}$, więc

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^2}{(p_{H_2} - p_{H_2O})(p_{CO_2} - p_{H_2O})}, \quad (3.3)$$

$$p_{353}^r = p_{H_2}^r + p_{CO_2}^r + p_{H_2O}^r + p_{CO}^r = p_{H_2}^o + p_{CO_2}^o, \quad (3.4)$$

$$p_{273} = \left(p_{H_2}^r + p_{CO_2}^r + p_{CO}^r \right) \cdot \frac{273}{353} + 4,6. \quad (3.5)$$

Prężność cząstkowa pary wodnej w temperaturze 353 K wynosi

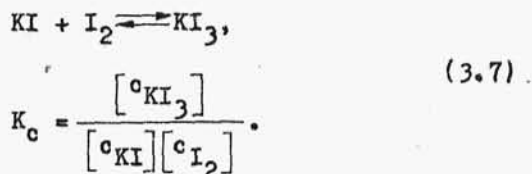
$$p_{H_2O}^r = p_{H_2}^o + p_{CO_2}^o - p_{273} \cdot \frac{353}{273} + 4,6 \cdot \frac{353}{273}. \quad (3.6)$$

Uzyskane wartości prężności pary wodnej służą do obliczenia uśrednionej wartości stałej równowagi K_p dla rozpatrywanej reakcji.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.10 i 2.22.

3.10. Wyznaczanie stałej równowagi reakcji chemicznej w fazie ciekłej

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej równowagi K_c reakcji



Wykonanie ćwiczenia polega na wyznaczeniu stężeń reagentów w warunkach stanu równowagi. Stężenie jodu wyznacza się na podstawie prawa podziału Nernsta. Stwierdza ono, że jeżeli do układu dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy wprowadzimy

jakaś trzecią substancję rozpuszczalną w każdej z nich, to stosunek stężeń tej substancji w obydwu fazach ciekłych jest w stałej temperaturze wielkością stałą (tzw. współczynnik podziału), niezależną od ilości tej substancji oraz ilości cieczy.

Warunkiem równowagi w stałej temperaturze jest równość potencjałów chemicznych w obu fazach

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta. \quad (3.8)$$

Potencjał chemiczny składnika "i" w roztworze doskonałym definiuje równanie

$$\mu_{i \text{ roztw}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (3.9)$$

stąd

$$\mu_1^{0\alpha} + RT \ln x_1^\alpha = \mu_1^{0\beta} + RT \ln x_1^\beta, \quad (3.10)$$

$$RT \ln x_1^\alpha - RT \ln x_1^\beta = \mu_1^{0\beta} - \mu_1^{0\alpha}, \quad (3.11)$$

$$\ln \frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{\mu_1^{0\beta} - \mu_1^{0\alpha}}{RT} = \text{const} = k', \quad (3.12)$$

$$\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = e^{k'} = k''. \quad (3.13)$$

W roztworach rozcieńczonych ułamki molowe można zastąpić stężeniami molowymi

$$c_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{n_1}{n_r V_r^0} = \frac{x_1}{V_r^0}, \quad (3.14)$$

bo objętość rozcieńczonego roztworu jest praktycznie tylko objętością rozpuszczalnika

$$c_1^\alpha = \frac{x_1^\alpha}{V_\alpha^0}, \quad c_1^\beta = \frac{x_1^\beta}{V_\beta^0}, \quad (3.15)$$

$$\frac{c_1^\alpha}{c_1^\beta} = \frac{x_1^\alpha V_\beta^0}{x_1^\beta V_\alpha^0} = k'' \text{ const} = k. \quad (3.16)$$

W celu wyznaczenia współczynnika podziału jodu w obu fazach przygotowuje się w dwóch rozdzielaczach następujące roztwory:

- 1) 10 cm³ nasyconego roztworu jodu w CCl₄ + 150 cm³ H₂O,
- 2) 5 cm³ nasyconego roztworu I₂ w CCl₄ + 5 cm³ CCl₄ + 150 cm³ H₂O.

Po wytrząśnięciu czeka się na rozdzielenie obu warstw, oddziela się warstwy organiczne od wodnych, a następnie pobiera się z każdej z warstw organicznych próbki o objętości 2 cm³, dodaje 10 cm³ 0,1N KI i miareczkuje 0,01N Na₂S₂O₃ do momentu, aż obie warstwy staną się całkowicie bezbarwne. Analogicznie pobiera się próbki o objętości 50 cm³ z obu warstw wodnych, miareczkuje się je jw. tiosiarczanem w obecności skrobi i oblicza współczynnik podziału jodu pomiędzy CCl₄ i H₂O wg wzoru $k = c'/c$, gdzie c' jest stężeniem jodu w warstwie CCl₄, c - stężeniem jodu w warstwie wodnej.

W drugiej części ćwiczenia sporządza się w dwóch rozdzielaczach roztwory:

- 1) 20 cm³ nasyconego roztworu I₂ w CCl₄ + 100 cm³ 0,1N KI,
- 2) 10 cm³ nasyconego roztworu I₂ w CCl₄ + 10 cm³ CCl₄ + 100 cm³ 0,1N KI.

Po wytrząśnięciu i rozdzieleniu warstw pobiera się z warstw wodnych próbki o obj. 10 cm³ i miareczkuje 0,01N Na₂S₂O₃ w obecności skrobi, oznaczając sumaryczne stężenie I₂ + KI₃ w warstwie wodnej - c_1 . Z warstw organicznych pobiera się próbki o obj. 5 cm³ i oznacza (podobnie jak opisano wyżej) stężenie I₂ w warstwie CCl₄ - c_2 . Stężenie c_{KI_3} w stanie równowagi wynosi $c_1 - c_2/k$, a stężenie c_{KI_3} równe jest stężeniu początkowemu jodku potasowego zmniejszonemu o stężenie powstałego trójjodku potasowego ($c_0 - c_{KI_3}$).

Stałą równowagi obliczamy z zależności

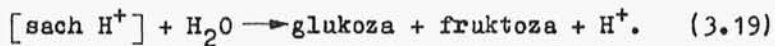
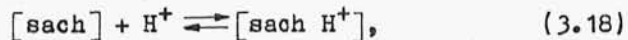
$$K_c = \frac{c_1 - \frac{c_2}{k}}{\left(c_0 - c_1 + \frac{c_2}{k}\right) \frac{c_2}{k}}. \quad (3.17)$$

Część teoretyczną tego ćwiczenia przedstawiono w punkcie 1.10.

3.11. Badanie kinetyki reakcji chemicznej

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałych szybkości reakcji inwersji sacharozy w temperaturach 298 K i 308 K oraz obliczenie energii aktywacji tego procesu.

Inwersja sacharozy jest katalizowana przez jony wodorowe. Proces sumaryczny składa się z dwóch następujących po sobie reakcji



Szybkość ustalania się stanu równowagi reakcji pierwszej jest dużo większa od szybkości reakcji drugiej, która określa więc szybkość sumarycznego procesu inwersji. Stała równowagi reakcji pierwszej jest opisana wyrażeniem

$$K = \frac{[c_{\text{sach H}^+}]}{[c_{\text{sach}}][c_{\text{H}^+}]}. \quad (3.20)$$

Aby znaleźć stężenie sacharozy po czasie t , należy scałkować równanie

$$-\frac{dc}{dt} = k'' c_{\text{sach}}. \quad (3.21)$$

Otrzymujemy je z równania na szybkość reakcji drugiej, w którym stężenie $[\text{sach H}^+]$ wyrażamy za pomocą stałej równowagi reakcji pierwszej, a stałe stężenia $[\text{H}_2\text{O}]$ i $[c_{\text{H}^+}]$ (woda

jest w dużym nadmiarze, zaś jony H^+ działają tylko katalitycznie) wprowadzamy do wzoru na stałą szybkości reakcji

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= k [c_{sach} H^+] [c_{H_2O}] = k' [c_{sach} H^+] = k' K [c_{sach}] [c_{H^+}] = \\ &= k'' c_{sach}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Do śledzenia przebiegu reakcji wykorzystuje się zmianę skręcalności optycznej badanych roztworów. Sacharoza jest prawoskrętna, zaś powstająca fruktoza skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego bardziej w lewo niż powstająca równocześnie glukoza w prawo, dlatego w czasie biegu reakcji obserwuje się sumaryczną zmianę kąta skręcenia w lewo.

Ponieważ produkty są również optycznie czynne, stężenie sacharozy w czasie przebiegu reakcji jest funkcją kąta skręcenia czystego substratu α_0 i czystych produktów α_∞ .

Dla stężenia początkowego substratów, równego c_0 , obserwujemy w czasie $t = 0$ skręcalność α_0 , w czasie t - skręcalność α_t i po czasie nieskończone długim - skręcalność α_∞

$$|\alpha_0 \dots \alpha_t \dots \alpha_\infty|.$$

Z tego zapisu widać, że stężenie substratu w czasie $t = 0$

$$c_0 \sim |\alpha_0 - \alpha_\infty|,$$

a w czasie t

$$c_t \sim |\alpha_t - \alpha_\infty|.$$

Natomiast stężenie produktów w czasie t jest proporcjonalne do różnicy $(\alpha_0 - \alpha_t)$.

Stałą szybkości reakcji inwersji obliczamy zatem ze wzoru

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (3.23)$$

Do jej obliczenia potrzebna jest więc znajomość skręcalności końcowej α_∞ .

Gdy skręcalność końcowa nie jest znana, stałą szybkości wyznacza się metodą Guggenheima. Polega ona na tym, że pomiar kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji prowadzi się w czasie $t_1, t_2, t_3 \dots$ i $t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, t_3 + \Delta t \dots$, przy czym Δt powinno być większe od okresu półtrwania reakcji. Największą dokładność uzyskuje się dla warunku

$$2t_{1/2} < \Delta t < 3t_{1/2}.$$

Ogólne równanie na skręcalność w czasie t jest następujące

$$\alpha_t = \alpha_\infty + (\alpha_0 - \alpha_\infty) e^{-kt}. \quad (3.24)$$

Oznaczając skręcalność w czasie t_1 przez α_1 , a w czasie $t_1 + \Delta t$ przez α'_1 otrzymujemy dwa równania

$$\alpha_1 - \alpha_\infty = (\alpha_0 - \alpha_\infty) e^{-kt_1}, \quad (3.25)$$

$$\alpha'_1 - \alpha_\infty = (\alpha_0 - \alpha_\infty) e^{-k(t_1 + \Delta t)}. \quad (3.26)$$

Po odjęciu ich stronami uzyskujemy

$$\alpha_1 - \alpha'_1 = (\alpha_0 - \alpha_\infty) e^{-kt_1} (1 - e^{-k\Delta t}), \quad (3.27)$$

a po zlogarytmowaniu

$$\ln(\alpha_1 - \alpha'_1) = -k t_1 + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)(1 - e^{-k\Delta t}), \quad (3.28)$$

czyli

$$\ln(\alpha_1 - \alpha'_1) = -k t_1 + \text{const.} \quad (3.29)$$

Sporządzając wykres $\ln(\alpha_1 - \alpha'_1)$ w funkcji czasu otrzymujemy prostą o nachyleniu równym $-k$. Po określeniu tangensa kąta nachylenia prostej obliczamy z niego stałą szybkości reakcji.

Można ją również wyznaczyć analitycznie, zapisując równanie (3.27) dla czasów t_2 i $(t_2 + \Delta t)$, jak następuje

$$\alpha_2 - \alpha'_2 = (\alpha_0 - \alpha_\infty) e^{-kt_2} (1 - e^{-k\Delta t}). \quad (3.30)$$

Po podzieleniu przez siebie wyrażeń (3.30) i (3.27) mamy

$$\frac{\alpha_2 - \alpha'_2}{\alpha_1 - \alpha'_1} = \frac{e^{-kt_2}}{e^{-kt_1}}, \quad (3.31)$$

zaś po zlogarytmowaniu

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\alpha_1 - \alpha'_1}{\alpha_2 - \alpha'_2}. \quad (3.32)$$

Wykonanie ćwiczenia polega na wyznaczeniu dla 20% roztworu sacharozy (otrzymanego przez rozcieńczenie wodą roztworu 40%), skręcalności początkowej α_0 w temperaturze 298 K (na polarymetrze automatycznym Polamat A) i w temperaturze 308 K (na polarymetrze trójcieniowym).

Następnie sporządza się 20% roztwór sacharozy przez rozcieńczenie roztworu 40% 3N roztworem HCl. W chwili wlewania kwasu do badanego roztworu sacharozy rozpoczyna się pomiar czasu. Po napełnieniu rurek polarymetrycznych wykonuje się odczyty skręcalności w stałych odstępach czasu. Na podstawie uzyskanych wyników oblicza się średnią stałą szybkości w temp. 298 K i 308 K, z zależności (3.23) i (3.32) oraz energią aktywacji z zależności otrzymanej przez scałkowanie równania Arrheniusa

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (3.33)$$

i wykonuje wykres: stężenie sacharozy (w g/100 g roztworu) w funkcji czasu dla obu temperatur na jednym arkuszu papieru milimetrowego.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.11, 1.30, 2.18 i 2.21.

3.12. Wyznaczanie molowego ciepła rozpuszczania

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowego ciepła rozpuszczania azotanu potasowego w wodzie. Pomiar wykonuje się w ka-

lorymetrze przedstawionym na rys.2.15. Wlewa się do niego 1000 g wody o temperaturze, w jakiej przeprowadza się pomiar i całość umieszcza się w termostacie, utrzymującym również tę samą temperaturę. W wodzie wypełniającej kalorymetr, zanurza się banieczkę 6, w której znajduje się odważona ilość około 6 g soli.

Po wyrównaniu temperatury układu rozpoczyna się okres początkowy pomiaru, który trwa 5 minut. Odczytów temperatury dokonuje się co pół minuty. W momencie jedenastego odczytu banieczka zostaje stłuczona bagietką i rozpoczyna się okres główny, który trwa kilka minut. Ustalenie się jednakowych zmian temperatury w czasie oznacza początek okresu końcowego, który również trwa 5 minut.

Okres końcowy pomiaru rozpuszczania soli jest okresem początkowym pomiaru stałej kalorymetru, tj. ilości ciepła potrzebnej do ogrzania kalorymetru o jeden stopień. W tym celu od momentu jedenastego odczytu przepuszcza się (w ciągu trzech minut) przez spiralę grzejną 4 prąd z zasilacza stabilizowanego typu ZT-980-1M, notując co 30 sekund temperaturę oraz wskazania amperomierza i woltomierza. Po wyłączeniu napięcia i ustaleniu się zmian temperatury rozpoczyna się okres końcowy, który jest równocześnie okresem początkowym drugiego pomiaru stałej kalorymetru.

Następnie oblicza się:

1) skorygowany przyrost temperatury w kalorymetrze ΔT_c dla wszystkich pomiarów, stosując do obliczenia poprawki temperaturowej ΔT_p wzór (1.249) lub wyznacza się ΔT_c metodą Dickinsona,

2) stałą kalorymetru K jako średnią obu pomiarów. Stałą K dla każdego pomiaru wyznacza się z zależności (1.250) i (1.251),

a) efekt cieplny procesu rozpuszczania; efekt ten przelicza się na mol soli rozpuszczonej w n molach rozpuszczalnika.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest przedstawiona w punktach: 1.12, 1.13, 2.9 i 2.21.

3.13. Wyznaczanie molowej entalpii mieszania

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii mieszania etanolu z wodą w temperaturze 298 K dla dwóch stężeń etanolu.

Pomiary wykonuje się w kalorymetrze Zellhofera i Coopley'a. Wlewa się do niego 1000 g wody o temperaturze 298 K i umieszcza w nim dwie pipety 4 (rys. 2.16). W każdej pipecie znajduje się 10 cm³ etanolu. Wylot jednej z nich jest umieszczony tak, aby przetłoczony z niej etanol zmieszał się z całą masą wody w kalorymetrze, zaś wylot drugiej jest skierowany do naczynia 6 zawierającego 50 cm³ wody. Jedna z pipet jest połączona igelitowym wężykiem z mikropompą, która spręża powietrze. Kalorymetr umieszcza się w termostacie o temperaturze 298 K.

Po wyrównaniu się temperatury w badanym układzie rozpoczyna się okres początkowy pomiaru, który trwa 5 minut. Odczyty temperatury wykonuje się co pół minuty. W czasie jedenastego odczytu włącza się jednocześnie mikropompę, która przetłacza etanol z pipety. Tym samym rozpoczyna się okres główny (krótki w przypadku przetłoczenia etanolu do wody w kalorymetrze i dłuższy po przetłoczeniu etanolu do wody w naczyniu 6). Ustalenie się jednakowych zmian temperatury w czasie oznacza początek okresu końcowego, który jest okresem początkowym drugiego pomiaru entalpii mieszania. Wąż igelitowy od pompy przekłada się na drugą pipetę i w momencie jedenastego odczytu włącza się równocześnie pompę.

Po zakończeniu pomiarów entalpii mieszania wykonuje się pomiar stałej kalorymetru wg opisu w ćwiczeniu 3.12.

Po obliczeniu efektów cieplnych procesu mieszania przelicza się je na 1 mol roztworu i nanosi na wykres otrzymany z danych literaturowych entalpii mieszania dla układu woda-etanol w temperaturze 298 K.

Część teoretyczną tego ćwiczenia obejmują punkty: 1.12, 1.14, 2.10 i 2.21.

3.14. Przewodnictwo elektryczne roztworów

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie średnich współczynników aktywności oraz termodynamicznej stałej dysocjacji kwasu octowego (octowego).

Najpierw określa się stałą naczynia konduktometrycznego wykonując pomiar przewodnictwa 0,01N roztworu KCl, którego przewodnictwo właściwe w temp. 298 K wynosi $1,413 \cdot 10^{-1} [\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$. Następnie wykonuje się pomiary przewodnictwa roztworów kwasu octowego o stężeniach: 0,05N, 0,02N, 0,01N, 0,005N, 0,0025N, 0,001N i 0,0005N, otrzymanych przez rozcieńczenie do 100 cm³ następujących ilości 0,1N CH₃COOH: 50 cm³, 20 cm³, 10 cm³, 5 cm³, 2,5 cm³, 1 cm³ i 0,5 cm³. Na zakończenie wyznacza się przewodnictwo wody redestylowanej, używanej do przygotowania roztworów.

Dane doświadczalne służą do obliczenia dla każdego roztworu CH₃COOH przewodnictwa właściwego, równoważnikowego, stopnia dysocjacji i stałej dysocjacji. Graniczne przewodnictwo równoważnikowe kwasu octowego $\Lambda_{\infty} = 39,071 [\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot (\text{kilogramo-równ}^{-1})]$.

Uzyskane wartości stałych dysocjacji służą do wykonania wykresu: $\log K_a = f(\sqrt{I})$, z którego (na podstawie ekstrapolacji) znajduje się $\log K_a$ i oblicza średnie współczynniki aktywności dla wszystkich roztworów kwasu octowego. Te wartości wykorzystuje się z kolei do sporządzenia wykresu: $\gamma_{\pm} = f(c)$.

Część teoretyczna tego ćwiczenia jest opisana w punktach: 1.15, 2.11 i 2.21.

3.15. Wyznaczanie elektrycznego przewodnictwa granicznego roztworu słabego elektrolitu

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie granicznego przewodnictwa równoważnikowego dla kwasu octowego na podstawie prawa niezależnej wędrówki jonów.

Wykonanie ćwiczenia polega na zmierzeniu przewodnictw roztworów octanu sodowego, chlorku sodowego, kwasu solnego i kwa-

su octowego o stężeniach $0,005 \text{ mol/dm}^3$. Pomiary powtarza się z roztworami dwukrotnie i czterokrotnie rozcieńczonymi. W końcu wyznacza się wg ćwiczenia 3.14 stałą naczynia konduktometrycznego, oblicza przewodnictwa równoważnikowe i wykonuje wykresy $\Lambda = f(\sqrt{c})$. Przez ekstrapolację do zerowego stężenia odczytuje się z tych wykresów wartości przewodnictw granicznych kwasu solnego, chlorku sodowego i octanu sodowego i oblicza ze wzoru (1.280) przewodnictwo graniczne dla kwasu octowego, a następnie wykreśla dla tego kwasu zależność: $\Lambda = f(\sqrt{c})$.

Część teoretyczną tego ćwiczenia przedstawiono w punktach: 1.15, 2.11 i 2.21.

3.16. Wyznaczanie liczby przenoszenia jonu wodorowego metodą samorzutnie powstającej granicy

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie liczby przenoszenia jonu H^+ (w roztworze kwasu solnego) metodą samorzutnie powstającej granicy.

Najpierw należy ustalić temperaturę (298 K) w termostacie połączonym z płaszczem elektrolizera. Następnie przygotowuje się elektrolizer do pracy (oczyszczenie powierzchni elektrody miedzianej, przemycie trzykrotne rurki elektrolizera wodą destylowaną) i napełnia wodnym roztworem kwasu solnego o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, po czym zamyka się elektrolizer korkiem gumowym z umieszczoną w nim elektrodą chlorosrebrową. Włącza się prąd i ustala jego natężenie na 5 mA. Po ukształtowaniu się wyraźnej granicy i po osiągnięciu przez nią poziomu "0", należy włączyć integrator.

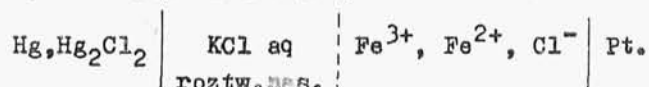
Po przepłynięciu przez układ ok. 1,2 kulomba ładunku elektrycznego naciska się przycisk "stop" integratora i odczytuje położenie granicy.

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów oblicza się liczbę przenoszenia jonu H^+ i porównuje ją z wartością literaturową.

Część teoretyczną tego ćwiczenia podano w punktach: 1.16, 2.12, 2.21 i 2.22.

3.17. Siła elektromotoryczna ogniwa galwanicznego

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie SEM ogniwa w kilku temperaturach i obliczenie funkcji termodynamicznych dla reakcji biegnącej w ogniwie. Badane ogniwo jest utworzone z elektrody redoks i elektrody kalomelowej



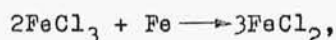
Zmontowanie ogniwa polega na tym, że w częściowo zredukowanym za pomocą metalicznego żelaza roztworze 0,01M FeCl_3 zanurza się elektrody: platynową i kalomelową. Badane ogniwo umieszcza się w termostacie i wyznacza jego SEM w kilku temperaturach, przy czym jedną z nich jest temperatura 298 K.

Pierwsza część opracowania wyników polega na podaniu równań procesów elektrodowych oraz reakcji sumarycznej zachodzącej w ogniwie, obliczeniu średniego współczynnika aktywności wyjściowego roztworu FeCl_3 oraz obliczeniu, jaka część jonów żelazowych została zredukowana. To obliczenie wykonuje się dla temperatury 298 K. W tej temperaturze

$$\pi_{\text{kal}} = 241 \text{ mV}, \quad \pi_{\text{o Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 771 \text{ mV},$$

$$E = \pi_{\text{o red}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \pi_{\text{kal}} = \pi_{\text{o red}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{m_{\text{Fe}^{2+}}} \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} - \pi_{\text{kal}} = \pi_{\text{o red}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(0,01 - x) \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{1,5x \gamma_{\text{Fe}^{2+}}} - \pi_{\text{kal}}, \quad (3.35)$$

gdzie x - ubytek stężenia jonów Fe^{3+} wskutek biegu reakcji



$$\ln \frac{(0,01 - x) \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{1,5x \gamma_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{(E + \pi_{\text{kal}} - \pi_{\text{o red}}) F}{RT}. \quad (3.36)$$

Z tego równania wyznacza się wartość stosunku aktywności jonów Fe^{3+} do aktywności jonów Fe^{2+} , równą A. Równanie

$$\frac{(0,01 - x) \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{1,5x \gamma_{\text{Fe}^{2+}}} = A \quad (3.37)$$

rozwiązuje się metodą prób i błędów.

Zakłada się $x = a'$ i oblicza $\gamma_{\text{Fe}^{3+}}$ i $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$ z zależności

$$I = 0,5 [(0,01 - a') \cdot 3^2 + 1,5a' \cdot 2^2 + 0,03], \quad (3.38)$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}^{3+}} = -0,51 \cdot 3^2 \sqrt{I}, \quad (3.39)$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}^{2+}} = -0,51 \cdot 2^2 \sqrt{I}. \quad (3.40)$$

Po wstawieniu obliczonych współczynników aktywności do równania (3.37) otrzymuje się pierwsze przybliżenie wartości A. Kolejne próby doprowadzają do uzyskania wartości A wyznaczonej doświadczalnie.

W drugiej części opracowania wyników, na podstawie zmierzonych wartości SEM sporządza się wykres $E = f(T)$ i dla zadanej temperatury wyznacza współczynnik temperaturowy $(\partial E / \partial T)_p$, a następnie oblicza się wartości ΔG , ΔS , ΔH i Q_{od} dla reakcji zachodzącej w ogniwie, uzasadniając jednocześnie kierunek przewidywanych zmian temperatury podczas pracy ogniwa.

Część teoretyczną tego ćwiczenia przedstawiono w punktach: 1.17, 1.18, 2.13 i 2.21.

3.18. Wyznaczanie krzywej elektrokapilarnej

Celem ćwiczenia jest wykreślenie krzywych zależności napięcia powierzchniowego rtęci od potencjału (przedstawionych na rys.1.74), wyznaczenie potencjałów zerowego naboju i wyznaczenie krzywych $q = f(\pi)$, z których oblicza się przybliżoną wartość pojemności różniczkowej badanej podwójnej warstwy elektrycznej.