

# WYZNACZENIE FUNKCJI TERMODYNAMICZNYCH REAKCJI ZACHODZĄCYCH W OGNIWIE

opracowanie: Urszula Lelek-Borkowska

## Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie podstawowych funkcji termodynamicznych na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa.

## 1. Definicje

**Elektroda (półogniwo)** – jest to przewodnik elektronowy zanurzony w roztworze jonowym.

**Elektroda odwracalna** – półogniwo w stanie równowagi, czyli takim, w którym reakcja elektrodowa przebiega w obydwie strony z tą samą szybkością.

Potencjał każdej elektrody odwracalnej można wyliczyć ze wzoru:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \sum \ln a_i^{n_i} \quad (1)$$

gdzie:  $E^0$  – potencjał normalny elektrody, zmierzony wobec normalnej elektrody wodorowej,

$R$  – stała gazowa, 8,313 J/mol·K

$T$  – temperatura bezwzględna [K],

$z$  – ilość elektronów wymienionych w procesie,

$F$  – stała Faraday'a (96 500 C/mol – ładunek jednego mola jednowartościowych jonów),

$a$  – aktywność,  $a = f \cdot c$

$n$  – liczba moli z równania stechiometrycznego reakcji.

Rozróżniamy następujące rodzaje elektrod:

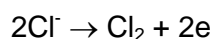
**Elektrody pierwszego rodzaju** – pierwiastek w równowadze ze swoimi jonami. Elektrody te dzielimy na gazowe i metaliczne.

**Elektrody gazowe:**  $Me | X | X^{n-}$  –przewodnik metaliczny (najczęściej platyna), obmywany gazową postacią pierwiastka, zanurzony w roztworze jonów danego pierwiastka. Na takiej elektrodzie zachodzi reakcja:

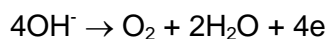


Przykłady elektrod gazowych:

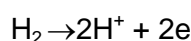
1. elektroda chlorowa  $Pt | Cl_2 | Cl^-$ , na której zachodzi reakcja:



2. elektroda tlenowa  $Pt | O_2 | OH^-$ , na której zachodzi reakcja:



3. elektroda wodorowa  $Pt | H_2 | H^+$ , na której zachodzi reakcja:



Elektrodę wodorową, w której ciśnienie gazowego wodoru wynosi  $p = 1\text{atm}$ . (101 325Pa), zaś aktywność jonów wodorowych równa jest jedności  $a = 1$  przyjęto za wzorcową (**normalna elektroda wodorowa – NEW**) i przyjęto, że jej potencjał jest równy zero ( $E_{\text{NEW}} = 0$ ). Potencjały wszystkich pozostałych elektrod odniesione do tej elektrody noszą nazwę **potencjałów normalnych lub standardowych  $E^0$** .

Elektrody metaliczne:  $\text{Me} | \text{Me}^{z+}$  – metal zanurzony w roztworze własnych jonów. Na takiej elektrodzie zachodzi reakcja:



Przykłady elektrod metalicznych:

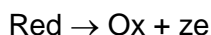
1. elektroda cynkowa:  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ , na której zachodzi reakcja:



2. elektroda rtęciowa  $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{2+}$ , na której zachodzi reakcja:

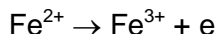


Elektrody utleniająco-redukujące:  $\text{Me} | \text{Red} | \text{Ox}$  – przewodnik metaliczny w kontakcie z formą zredukowaną Red, która może przechodzić w formę utlenioną Ox. Na takiej elektrodzie zachodzi reakcja:



Przykłady elektrod utleniająco- redukujących:

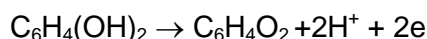
1. elektroda żelazowo – żelazawa  $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+}$ , na której zachodzi reakcja:



2. elektroda manganowa  $\text{Me} | \text{Mn}^{2+} | \text{MnO}_4^-$ , na której zachodzi reakcja:

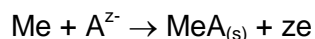


3. Elektroda chinhydrynowa  $\text{Me} | \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 | \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , na której zachodzi reakcja:



Co ciekawe, potencjał tej elektrody jest funkcją aktywności jonów wodorowych w roztworze, a więc pH roztworu, może więc ona służyć do pomiaru pH.

Elektrody drugiego rodzaju:  $\text{Me}_1 | \text{Me}_1\text{A}_{(s)} | \text{Me}_2\text{A}$  – metal pokryty swoją trudno rozpuszczalną solą w równowadze z roztworem soli innego metalu o takim samym anionie. Na elektrodzie II rodzaju zachodzi reakcja:



Potencjał takiej elektrody jest funkcją aktywności anionu  $\text{A}^{z-}$ . Jeżeli w elektrodzie II rodzaju zastosujemy nasycony roztwór soli  $\text{Me}_2\text{A}_{(\text{nas})}$ , to potencjał takiej elektrody jest stały i może ona służyć jako elektroda odniesienia, czyli elektroda, wobec której można mierzyć potencjały innych elektrod.

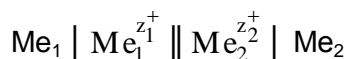
Przykłady elektrod II rodzaju:

1. elektroda chlorosrebrna:  $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{Cl}^-$ , w przypadku zastosowania nasyconego roztworu chlorku potasu  $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{KCl}_{(\text{nas})}$  w warunkach standardowych jej potencjał wynosi:  $E^0 = 0,222\text{V}$ ,

2. nasycona elektroda kalomelowa (NEK):  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}_{(\text{nas})}$ ,  $E_{\text{NEK}} = 0,244\text{V}$ . Nazwa elektrody pochodzi od kalomelu – soli rtęci (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

**Ogniwo galwaniczne** – jest to układ dwóch elektrod, połączonych ze sobą w taki sposób, że możliwa jest między nimi wymiana ładunków elektrycznych.

Jeżeli obydwie elektrody są w stanie równowagi, to ogniwo jest **ogniwem odwracalnym**. Różnicę potencjałów występującą pomiędzy elektrodami ogniwa odwracalnego nazywamy **siłą elektromotoryczną (SEM)**. Ogniwo galwaniczne zapisujemy podając schematycznie:



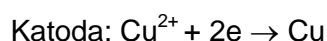
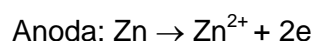
$z_1, z_2$  – wartościowości jonów metalu,

| - granica faz (najczęściej ciało stałe – ciecz),

|| - klucz elektrolityczny (półprzepuszczalna membrana lub przewodnik jonowy pozwalający na wędrówkę jonów, ale zapobiegający mieszaniu się roztworów).

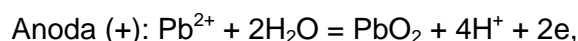
Należy pamiętać, że z zapisu schematu ogniwa rozpoczyna się od anody - elektrody oddającej elektrony, czyli tej na której występuje reakcja utleniania.

Przykładem ogniwa odwracalnego jest ogniwo Daniella  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ , w którym zachodzą reakcje:

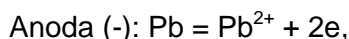


Innym rodzajem ogniw galwanicznych są ogniwa stężeniowe – są to ogniwa zbudowane z takiego samego rodzaju elektrod, różniących się aktywnością elektrolitu:  $\text{Me} \mid \text{MeA}_{(c_1)} \parallel \text{MeA}_{(c_2)} \mid \text{Me}$ . Źródłem siły elektromotorycznej takiego ogniwa jest różnica aktywności.

Akumulatory – ogniwa odwracalne. Jednym z częściej spotykanych ogniw jest akumulator ołowiowy  $\text{Pb} \mid \text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{Pb}$ , w którym zachodzą następujące reakcje: rozładowywanie:



ładowanie:



### 3. Związek SEM ogniwa z funkcjami termodynamicznymi

W warunkach izobaryczno – izotermicznych elektroda wykazuje określony potencjał  $E$ . Warunkiem równowagi izobaryczno – izotermicznej jest równość potencjału termodynamicznego i pracy nieobjętościowej związanej z tym procesem.

$$\Delta G = \bar{W} \quad (2)$$

Znając wyrażenie na pracę elektryczną:

$$\bar{W} = -zFE \quad (3)$$

otrzymujemy:

$$\Delta G = -zFE \quad (4)$$

Zgodnie z równaniem Gibbsa-Hemholtza dla procesu odwracalnego:

$$G = H - TS \quad (5)$$

Dla  $p, T = \text{const}$  otrzymujemy:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Różniczkując powyższe równanie otrzymujemy:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7)$$

więc dla  $p = \text{const}$ :

$$dG = -SdT \quad (8)$$

czyli:

$$-\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = S \quad (9)$$

Oznacza to, że **mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa możemy wyznaczyć wartość entropii procesu zachodzącego w ogniwie.**

Wstawiając do równania (9) wyrażenie (4) uzyskujemy:

$$-\left(\frac{d(-zFE)}{dT}\right)_p = S \quad (10)$$

stąd:

$$zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = S \quad (11)$$

Wstawiając tak wyrażoną wartość  $S$  do równania (5) otrzymujemy:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (12)$$

Przyrównując prawą stronę równania (12) do prawej strony równania (4) uzyskujemy:

$$-zFE = \Delta H - TzF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (13)$$

skąd możemy wyliczyć zmianę entalpii w funkcji SEM ogniwa:

$$\Delta H = -zFE + zFT\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (14)$$

Wyciągając przed nawias stały czynnik  $(-zF)$  otrzymujemy:

$$\Delta H = -zF\left[E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right] \quad (15)$$

Korzystając z prawa Kirchhoffa:

$$\Delta H^T = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (16)$$

można, znając zależność zmiany siły elektromotorycznej ogniwa od temperatury  $\frac{dE}{dT}$ , wyliczyć także wartość zmiany pojemności cieplnej układu:

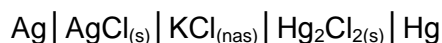
$$\Delta C_p = \left( \frac{d\Delta H}{dT} \right)_p \quad (17)$$

Wstawiając do równania (17) wyrażenia ze wzoru (15), uzyskujemy ostatecznie:

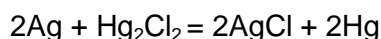
$$\Delta C_p = zFT \left( \frac{d^2E}{dT^2} \right)_p \quad (18)$$

### Zadanie i sposób wykonania

Ogniwem badanym jest ogniwo, w którym jedną elektrodę stanowi nasycona elektroda kalomelowa NEK w równowadze z nasyconym roztworem chlorku potasu, natomiast drugą – elektroda chloro srebrna. Schemat ogniwa można zapisać następująco:



W ogniwie tym zachodzi reakcja:



### 3.1. Wykonanie ćwiczenia

1. Zmierzyć siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa w zakresie temperatur od 298 do 323K, co 5K stosując miernik potencjału, wyniki zapisać w tabeli 2 na arkuszu sprawozdania.
2. Pomiary rozpocząć od najniższej temperatury. W każdej temperaturze ogniwo termostatować przez 5-10 minut.

### 3.2. Opracowanie wyników

1. Na podstawie danych termodynamicznych obliczyć entalpię swobodną, entalpię i entropię dla reakcji przebiegającej w ogniwie Clarka. Potrzebne do obliczeń wartości standardowe entalpii (ciepeł tworzenia) entalpii swobodnych tworzenia, bezwzględnych entropii oraz ciepł molowych pod stałym ciśnieniem  $C_p$  pierwiastków i związków chemicznych biorących udział w rozpatrywanej reakcji zamieszczono w tabeli 1. Korzystając z tych danych, należy wyliczyć na podstawie prawa Hessa zmiany entalpii, entalpii swobodnej, entropii i różnicę molowych pojemności cieplnych dla omawianej reakcji, w temperaturze 298K, a następnie, korzystając z prawa Kirchhoffa, wyliczyć wartości tych funkcji dla temperatur, w których mierzono SEM ogniwa. Wartości obliczone wpisać do tabeli 2 na arkuszu sprawozdania w kolumny z opisem „oblicz.”

Potrzebne do obliczeń wzory:

$$\Delta H^T = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad \Delta S^T = \Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C}{T} dT, \quad \Delta G^T = \Delta H^T - T\Delta S^T$$

**Tabela 1. Wartości niektórych funkcji termodynamicznych w warunkach standardowych.**

Substancja a	$\Delta H^0$ [kJ/mol]	$\Delta G^0$ [kJ/mol]	$\Delta S^0$ [J/mol·K]	$C_p$ [J/mol·K]
<b>Ag<sub>(s)</sub></b>	0	0	42,6	25,4
<b>AgCl<sub>(s)</sub></b>	-127,0	-108,8	96,3	50,8
<b>Hg<sub>(c)</sub></b>	0	0	77,4	27,8
<b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2(s)</sub></b>	-265,4	-208,3	191,6	90,5

2. Wykreślić zależność SEM ogniwa od temperatury i obliczyć średni współczynnik temperaturowy z nachylenia prostej  $SEM = f(T)$ .

3. Obliczyć wartości funkcji termodynamicznych z danych doświadczalnych. Wyliczone wartości wpisać do tabeli 2 na arkuszu sprawozdania w kolumny z opisem „dośw.”
4. Porównać wartości obliczone teoretycznie z wyznaczonymi z danych doświadczalnych.
5. Sformułować wnioski wynikające z wartości oraz zmian w funkcji temperatury, wartości funkcji termodynamicznych wyliczonych teoretycznie i na podstawie danych doświadczalnych.

### **Najważniejsze zagadnienia (pytania)**

1. Definicje funkcji termodynamicznych i ich znaczenie praktyczne.
2. I i II zasada termodynamiki.
3. Prawo Hessa, prawo Kirchhoffa.
4. Elektrody, rodzaje elektrod.
5. Ogniwa odwracalne. Ogniwo Clarka, reakcje zachodzące w ogniwie.
6. Związek SEM ogniwa z funkcjami termodynamicznymi.

### **Literatura**

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1996

Chemia fizyczna, praca zbiorowa. wyd. PWN, Warszawa 1965.

**Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru**

## WYZNACZENIE FUNKCJI TERMODYNAMICZNYCH REAKCJI ZACHODZĄCYCH W OGNIWIE

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa:	Podpis prowadzącego:
	Zespół:	

**Tabela 2. Wyniki pomiarów SEM oraz wyniki obliczeń funkcji termodynamicznych:**

Temp. [K]	SEM [V]	$\Delta G$ [kJ]		$\Delta H$ [kJ]		$\Delta S$ [J/K]	
		dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.
298							
303							
308							
313							
318							
323							

**Obliczenia i wnioski** (w razie potrzeby kontynuować na odwrocie strony)