

TERMODYNAMIKA OGNIWA GALWANICZNEGO

Zagadnienia: Półogniwa, rodzaje półogniw, reakcje zachodzące w półogniwach. Ogniwa galwaniczne, zasady zapisu schematu ogniwa, reakcje zachodzące w ogniwach, potencjał ogniwa, standardowy potencjał ogniwa. Zależność między entalpią swobodną, entropią i entalpią reakcji elektrochemicznych a potencjałem ogniwa. Zależność potencjału ogniwa od temperatury. Wyznaczanie entalpii i entropii z pomiaru potencjału ogniwa w różnych temperaturach.

Ogniwo galwaniczne jest to układ dwóch elektrod zanurzonych w tym samym lub w różnych roztworach elektrolitu, o takiej konstrukcji, że po połączeniu ich zewnętrznym przewodem prądu następuje samorzutny przepływ ładunku w obwodzie. Ogniwo pozostaje w równowadze elektrochemicznej wtedy, gdy nie płynie przez nie prąd (ogniwo otwarte). Oznacza to, że reakcje elektrodowe w obu półogniwach osiągają stan równowagi i w tym przypadku różnica potencjałów między elektrodami równa jest potencjałowi ogniwa (E_{ogn}). Z kolei, po połączeniu elektrod zewnętrznym przewodem prądu, sumaryczna reakcja chemiczna ogniwa nie osiąga stanu równowagi. Przebiegowi takiej reakcji towarzyszy przepływ elektronów w zewnętrznym obwodzie elektrycznym i ogniwo może wykonać pracę elektryczną (w_e). Równoległe do ruchu elektronów w obwodzie zewnętrznym odbywa się uporządkowany ruch jonów w roztworze elektrolitu. Po rozwarciu obwodu zewnętrznego ogniwo stopniowo wraca do stanu równowagi.

Maksymalną pracę ogniwa uzyskuje się w procesie kwasistatycznym, w którym natężenie prądu jest nieskończenie małe (następuje wówczas tylko chwilowe i niewielkie zakłócenie stanu równowagi reakcji elektrodowych). W takim przypadku energia uwalniana w sumarycznej reakcji chemicznej jest całkowicie zamieniana na pracę elektryczną. Praca ta wyrażana jest wzorem: $w_{e,max}$

$$w_{e,max} = -\nu F E_{ogn} \quad (1)$$

gdzie F - stała Faraday'a ($96485 \left[\frac{C}{mol} \right]$), ν - liczba wymienianych elektronów, w reakcjach półokowych, na które reakcja może być rozłożona

W elementarnym, odwracalnym procesie izotermiczno-izobarycznym, elementarna praca nieobjętościowa jest równa zmianie entalpii swobodnej, $w_e = \Delta_r G$. Zatem, jeżeli reakcje w ogniwie przebiegają w sposób termodynamicznie odwracalny (w sensie: kwasistatycznie), to wówczas:

$$\Delta_r G = -\nu F E_{ogn} \quad (2)$$

Równanie to wyraża prosty związek pomiędzy entalpią swobodną reakcji biegnącej w ogniwie, a jego potencjałem. Jest to jedna z ważniejszych relacji termodynamiki elektrochemicznej. W wyniku zróżniczkowania równania (2) względem temperatury (pod stałym ciśnieniem) otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\nu F \left(\frac{\partial E_{ogn}}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

Korzystając z równoważności entropii (S) i pochodnej cząstkowej entalpii swobodnej obliczanej

względem temperatury (przy $p = \text{const.}$):

$$-\Delta_r S = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

otrzymuje się zależność:

$$\Delta_r S = \nu F \left(\frac{\partial E_{\text{ogn}}}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

Pozwala ona na wyznaczenie zmian entropii reakcji ogniwa poprzez pomiar zmiany potencjału (E_{ogn}) wraz z temperaturą (T).

Ze znanej zależności:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S \quad (6)$$

przy $T = \text{const.}$ i po podstawieniu prawych stron równań (2) i (5) otrzymuje się:

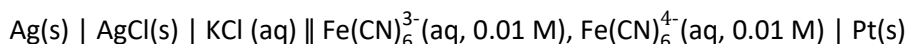
$$\Delta_r H = \nu F \left[T \left(\frac{\partial E_{\text{ogn}}}{\partial T} \right)_p - E_{\text{ogn}} \right] \quad (7)$$

Tak więc pomiar potencjału ogniwa i jego zależność od temperatury umożliwia wyznaczenie zmian funkcji termodynamicznych $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ oraz $\Delta_r H$ dla reakcji zachodzących w ogniwie pod stałym ciśnieniem.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbudowanie ogniwa oraz pomiar jego potencjału (E_{ogn}) w różnych temperaturach, a następnie wyliczenie zmiany: entalpii swobodnej $\Delta_r G$, entropii $\Delta_r S$ oraz entalpii $\Delta_r H$ spowodowane reakcją zachodzącą w ogniwie. Pomiary wykonuje się dla następujących temperatur: 20, 25, 30, 35 i 40°C.

Badane ogniwo składa się z półogniwa chlorosrebrowego (anoda) i półogniwa redoks (katoda). Poniżej przedstawiony jest schematyczny zapis badanego ogniwa:



Przebieg pomiarów

- (a) włączyć termostat i ustawić jego temperaturę na 20°C;
- (b) przy pomocy cylindrów odmierzyć po 25 ml przygotowanych roztworów soli Fe^{3+} i Fe^{2+} , a następnie przelać oba roztwory do zlewki o objętości 100 ml i umieścić ją w termostacie, tak by jej część z roztworem była zanurzona w wodzie;
- (c) elektrody chlorosrebrową i platynową dokładnie opłukać wodą destylowaną, osuszyć delikatnie bibułą i zanurzyć w badanym roztworze, jedną z elektrod delikatnie wymieszać roztwór oraz umieścić czujnik temperatury w badanym roztworze;
- (d) pomiar potencjału ogniwa (E_{ogn}) należy wykonać tak, aby przepływ prądu przez ogniwo był jak najmniejszy, co można uzyskać tylko wtedy, gdy zastosuje się woltomierz o bardzo dużym oporze wejściowym (rzędu $10^8 - 10^{12} [\Omega]$), stosowany w wykonywanym ćwiczeniu lub podłączy się ogniwo do układu pomiarowego, w którym bez pobierania prądu kompensuje się (równoważy się) potencjał ogniwa zewnętrznym napięciem. Należy pamiętać o tym, aby ogniwo było łączone z układem pomiarowym wyłącznie na czas samego pomiaru (odczytu) potencjału i tym samym czas przepływu prądu przez ogniwo był jak najkrótszy;
- (e) włączyć woltomierz cyfrowy o bardzo dużym oporze wejścia (w ćwiczeniu rolę takiego woltomierza spełnia pH-metr);
- (f) za pomocą zasilacza, podłączyć miernik temperatury do prądu i włączyć go (patrz instrukcja obok). Po włączeniu przyrządu, następuje test pamięci i wyświetlacza, po czym przyrząd ustawia się na tryb pomiarowy temperatury. Według załączonej instrukcji, wybrać rozdzielczość pomiaru temperatury 0,1;
- (g) roztwór wraz z elektrodami termostatać w danej temperaturze przez około 10 minut, po tym czasie, podłączyć elektrody do pH-metru i odczytać wartość E_{ogn} oraz temperaturę zmierzoną czujnikiem. Jeśli wartości E_{ogn} zmieniają się, odczytać kilka ich wartości i obliczyć z nich średnią. Po odczycie wartości E_{ogn} , odłączyć (koniecznie) elektrody od pH-metru;
- (h) ustawić kolejną temperaturę termostatu i powtórzyć czynności opisane w punkcie (g);
- (i) po zakończonych pomiarach wyłączyć: miernik temperatury (patrz instrukcja, również odłączyć zasilacz miernika od źródła prądu), pH-metr oraz termostat. Czujnik temperatury oraz elektrody wyjąć z badanego roztworu i dokładnie opłukać wodą destylowaną, po czym elektrodę chlorosrebrową zanurzyć w roztworze KNO_3 . Z termostatu wyjąć zlewkę z roztworem soli żelaza, opróżnić ją, dokładnie umyć i pozostawić do wyschnięcia.

Obliczenia

- (a) w zakresie niewielkich zmian temperatury potencjał badanego ogniwa można z dobrym przybliżeniem wyrazić jako liniową funkcję temperatury:

$$E_{\text{ogn}} = aT + b \quad (8)$$

gdzie $a = \left(\frac{\partial E_{\text{ogn}}}{\partial T} \right)_p$

- (b) na podstawie otrzymanych wyników należy sporządzić wykres zależności E_{ogn} ogniwa od temperatury i korzystając z metody najmniejszych kwadratów, wyznaczyć współczynniki a i b ;
- (c) następnie obliczyć wartość $\Delta_r S$ ze wzoru (5);
- (d) dla każdej temperatury obliczyć wartości $\Delta_r G$ (ze wzoru (2)) i $\Delta_r H$ (ze wzoru (7)), a także odpowiadające im wartości E_{ogn} ze wzoru (8);
- (e) wyniki należy zestawić w Tabeli 1;
- (f) zapisać równania reakcji półowokowych oraz reakcji sumarycznej zachodzącej w ogniwie.

Tabela 1. Wartości E_{ogn} zmierzone, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ oraz E_{ogn} obliczone w różnych temperaturach.

T [K]	E_{ogn} [V] zmierzone	$\Delta_r G \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta_r H \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	E_{ogn} [V] obliczone