

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

Elektrochemia – ogniwa

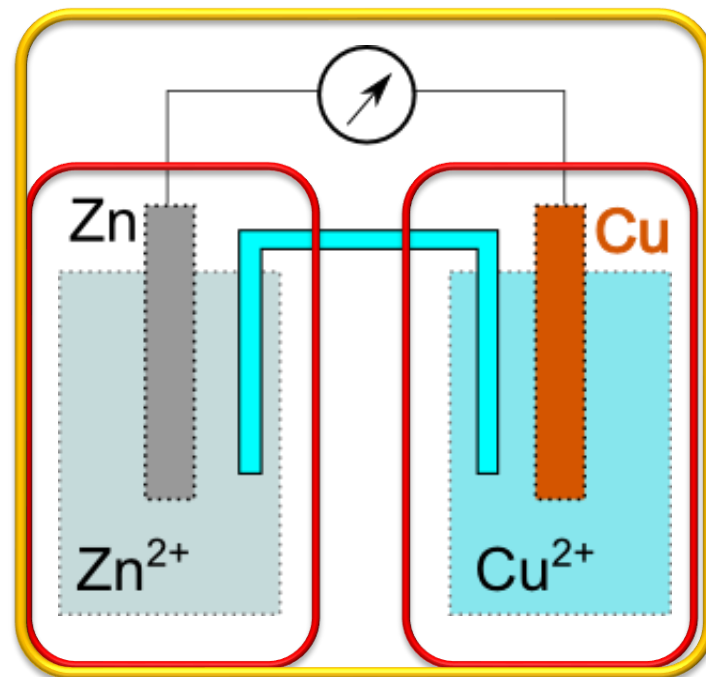
Podstawowe pojęcia 1

- Półogniwo

- układ złożony z min. dwóch faz pozostających ze sobą w kontakcie, w którym w wyniku zachodzących procesów utleniania lub redukcji ustala się stan równowagi, na granicy faz gromadzi się ładunek a metal uzyskuje pewien potencjał elektryczny

- Ogniwo elektrochemiczne

- układ dwóch półogniw których roztwory są ze sobą w bezpośrednim lub pośrednim kontakcie



Podstawowe pojęcia 2

- Schemat ogniwa zgodny z konwencją sztokholmską IUPAC
 - Schematyczny zapis budowy ogniwa wynikający z równania stechiometrycznego zachodzącej w nim reakcji
 - Strona prawa – katoda: półogniwo w którym zachodzi redukcja (zmniejszanie stopnia utlenienia → przyjmowanie elektronów → elektroda dodatnia) – **o wyższym potencjale**
 - Strona lewa – anoda: półogniwo w którym zachodzi utlenianie (zwiększenie stopnia utlenienia → oddawanie elektronów → elektroda ujemna) – **o niższym potencjale**
 - $A(-) \mathbf{M1|M1X|X^{z-}} \parallel \mathbf{M2^{z+}|M2} (+)K$
 - | - granica faz
 - || - klucz elektrolityczny
 - ⋮ - przegroda porowata
 - , - oddziela symbole składników zawartych w tej samej fazie

Podstawowe pojęcia 3

- Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM) E
 - Różnica potencjałów elektrostatycznych (mierzonych w stanie równowagi) drutu przyłączonego do elektrody z prawego półogniwa i drutu z tego samego metalu przyłączonego do elektrody z lewego półogniwa
 - $E = (\varphi_{prawe} - \varphi_{lewe})_{quasi-stat}$
 - Różnica potencjałów prawego i lewego półogniwa
 - $E = E_{prawe} - E_{lewe}$
- Potencjał półogniwa E_i
 - Siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z:
 - Rozważanego półogniwa - jako ogniwa prawego
 - Standardowego półogniwa wodorowego - jako lewego półogniwa

Wzór Nernst'a

- W ogniwie pracującym w sposób odwracalny w warunkach $p, T = \text{const}$ zachodzi reakcja redox:



$\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \neq K_a$
gdyż są to **aktualne** a nie równowagowe aktywności

- której cała entalpia swobodna

- $\Delta G = -RT \ln(K_a) + RT \ln\left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}\right) = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}\right)$

- zamieniana jest na pracę elektryczną

- $w = -nFE$

- czyli: $\Delta G = w \rightarrow -nFE = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}\right) \rightarrow E = \frac{\Delta G^0}{-nF} +$

$$\frac{RT}{-nF} \ln\left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}\right) \rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}\right)$$

Aktywność

Faza	Charakterystyka substancji	Wzór
Stała	Czysta substancja	$a = 1$
Stała	Roztwór stały (mieszanina)	$a = \varphi \cdot x$
Ciekła	Bardzo rozcieńczona, zdysocjowana	$a = \varphi \cdot c$
Ciekła	Bardziej stężona, zdysocjowana	$a = \varphi \cdot b$
Ciekła	Niezdysocjowana	$a = 1$
Gazowa	Zachowująca się prawie jak gaz doskonały	$a = p/p_0$
Gazowa	Gaz rzeczywisty	$a = f/p_0$

- a – aktywność
- x – ułamek molowy
- φ – współczynnik aktywności
- c – stężenie molowe
- b – molalność
- p – ciśnienie cząstkowe
- p_0 – ciśnienie standardowe
- f – lotność

Aktywność jonu

- Aktywność jonu (wielkość niemierzalna):

- $a_j = \varphi_j \cdot m_j$

- Aktywnością elektrolitu $M_{\nu^+}R_{\nu^-}$:

- $a = a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-}$

- Średnia aktywność elektrolitu $M_{\nu^+}R_{\nu^-}$ definiowana za pomocą średniego współczynnika aktywności:

- $a_{\pm} = \varphi_{\pm} \cdot m_{\pm}$

Gdzie

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-})^{1/(\nu^+ + \nu^-)}$$

$$\varphi_{\pm} = (\varphi_+^{\nu^+} \cdot \varphi_-^{\nu^-})^{1/(\nu^+ + \nu^-)}$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu^+} \cdot m_-^{\nu^-})^{1/(\nu^+ + \nu^-)}$$

Równania Debye'a-Hückla

- Siła jonowa roztworu:

- $I = 0,5 \sum_i c_i \cdot z_i^2$, gdzie z_i – ładunek jonu

- Dla $I < 10^{-3}$

- $\ln(\varphi_{\pm}) = -A'|z_+z_-|\sqrt{I}$ lub $\log(\varphi_{\pm}) = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$

- Dla $I < 10^{-1}$

- $\ln(\varphi_{\pm}) = \frac{-A'|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$ lub $\log(\varphi_{\pm}) = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$

- Dla $I > 10^{-1}$

- $\ln(\varphi_{\pm}) = \frac{-A'|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + C'I$ lub $\log(\varphi_{\pm}) = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + CI$

- UWAGA: zastąpienie $|z_+z_-|$ w powyższych wzorach przez z_j^2 umożliwia obliczenie $\ln(\varphi_j)$ lub $\log(\varphi_j)$

Równanie Debye'a-Hückla-Brönsteda

- $\ln(\varphi_{\pm}) = \frac{-A'|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + C'I$ lub $\log(\varphi_{\pm}) = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} + CI$

- $A' = \frac{4,202 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}, K^{3/2}$

- $A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}, K^{3/2}$

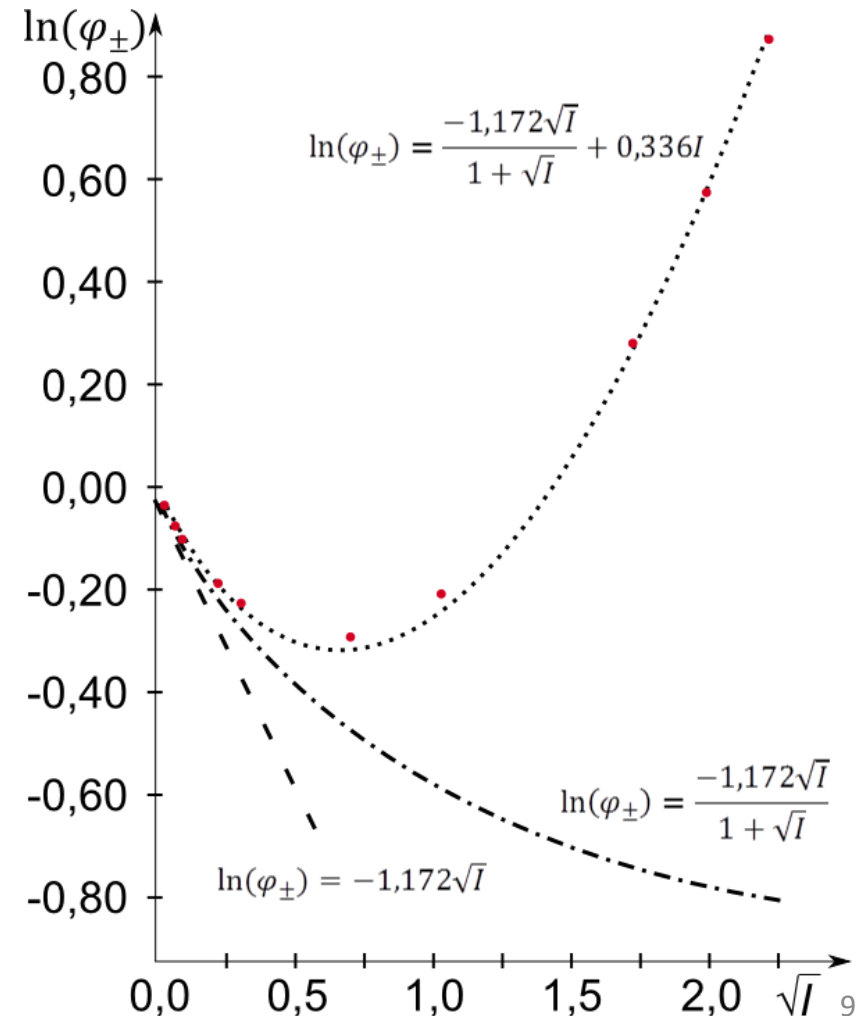
- $B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}}, m^{-1} \cdot K^{1/2}$

- a, C, C' – stałe empiryczne

- Dla rozcieńczonych roztworów wodnych w 25 °C

$Ba \cong 1, A' = 1,174 K^{3/2}$ czyli:

- $\ln(\varphi_{\pm}) = \frac{-1,174\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$



Ogniwa

chemiczne

Energia (praca) elektryczna powstaje dzięki:

- reakcjom chemicznym

Ogniwa chemiczne/elektrochemiczne są również nazywane ogniwami galwanicznymi

stężeniowe

Energia (praca) elektryczna powstaje dzięki:

- pracy osmotycznej wyrównywania się składów elektrolitów
- pracy osmotycznej wyrównywania składu fazy metalicznej
- pracy wyrównywania się ciśnień gazów tworzących półogniwa

Typy półogniw elektrochemicznych

I rodzaju

Metaliczne



Amalgamatowe



Gazowe



Gazowe



II rodzaju

Na bazie tlenków



Na bazie tlenków



Na bazie soli



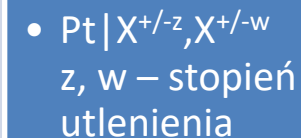
III rodzaju

Na bazie soli



Redox

Z obojętną elektrodą



Półogniwo jest odwracalne względem tego jonu który bezpośrednio wpływa na jego potencjał (występuje we wzorze na potencjał): **względem kationu**, **względem anionu**

Półogniwa I rodzaju

Metaliczne



Amalgamatowe



Gazowe



Gazowe



Półogniwa II rodzaju

Na bazie tlenków
 $M | MO | H_2O, H_3O^+$

Na bazie tlenków
 $M | MO | H_2O, OH^-$

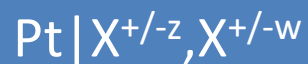
Na bazie soli
 $M | MX | X^{z-}$

Półogniwa III rodzaju i redox

Na bazie soli



Z obojętną elektrodą



Ogniwa stężeniowe bez przenoszenia

- Zbudowane jest z dwóch jednakowych półogniw, różniących się jedynie aktywnością reagentów
- Różnica aktywności może wynikać np. z:
 - różnych stężeń elektrolitu,
 - różnych ciśnień gazu,
 - różnych stężeń metalu w amalgamacie,
 - różnic w sile jonowej rozpuszczalnika
- $A(-) \text{ } M1 | M1^{z+}(a_1) \parallel M1^{z+}(a_2) | M1 (+) K, a_1 < a_2$
 - $A(-): M1 = M1^{z+}(a_1) + ze^{-}$
 - $K(+): M1^{z+}(a_2) + ze^{-} = M1$
- $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) = - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)$ gdyż $E^0 = 0$

Koniec