

Wyznaczanie entalpii swobodnej (ΔG), entalpii (ΔH) i entropii (ΔS) reakcji zachodzącej w ogniwie clarka

Ogniwo galwaniczne jest układem zbudowanym z dwóch różnych, kontaktujących się z sobą półogniw (elektrod), po połączeniu których zewnętrznym przewodem następuje w nim przepływ elektronów, czyli przepływ prądu elektrycznego. Powstająca w czasie pracy ogniwa energia elektryczna jest wynikiem biegnących reakcji elektrodowych: katodowej redukcji i anodowego utleniania.

Ogniwo, w którym wszystkie procesy spowodowane przepływem nieskończenie małego ładunku można odwrócić przez przepływ takiego samego ładunku w kierunku odwrotnym nazywa się ogniwem odwracalnym. Warunkiem koniecznym, (ale niewystarczającym) odwracalności ogniwa jest odwracalność półogniw, z których jest ono zbudowane.

Zgodnie z konwencją sztokholmską, schematy ogniw zapisujemy w taki sposób, aby po prawej stronie znajdowała się elektroda o wyższym potencjale (katoda, na której zachodzi reakcja redukcji) a po lewej elektroda o niższym potencjale (anoda, na której zachodzi reakcja utleniania). SEM ogniwa jest różnicą potencjałów elektrody „prawej” i „lewej” ze schematu ogniwa.

Półogniwa albo inaczej elektrody można ogólnie podzielić na: pierwszego rodzaju, drugiego rodzaju, trzeciego rodzaju, elektrody redoks i elektrody jonoselektywne.

Elektrody pierwszego rodzaju

Dzieli się na kationowe i anionowe. Do elektrod kationowych zalicza się:

1. **Elektrody metaliczne**, które zbudowane są z metalu zanurzonego w roztworze swoich jonów np.: $\text{Ag} | \text{Ag}^+$, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ itp. (*uwaga: pionowe kreski w schematach półogniw i ogniw oznaczają granice faz, podwójna kreska oznacza klucz elektrolityczny a kreska przerywana membranę półprzepuszczalną albo przegrodę porowatą*). Potencjał takich elektrod opisuje następujące równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (1)$$

gdzie: E^0 – potencjał standardowy elektrody,

R – stała gazowa,

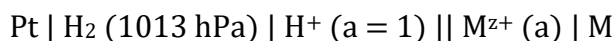
T – temperatura,

F – stała Faradaya,

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,

$a_{M^{z+}}$ – aktywność jonów metalu w roztworze.

Przez potencjał elektrody należy rozumieć siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z danej elektrody i normalnej elektrody wodorowej. Zgodnie z konwencją sztokholmską dotyczącą znaku potencjału elektrod, w schemacie ogniwa normalną elektrodę wodorową zapisuje się zawsze z lewej strony



(2)

Określony równaniem Nernsta potencjał elektrody powstaje w wyniku reakcji elektrodowej



której kierunek przebiegu zależy od potencjału drugiej elektrody ogniwa. Jeżeli potencjał drugiej elektrody jest bardziej ujemny to reakcja (3) biegnie w prawo (utlenianie – elektroda jest anodą), w przeciwnym przypadku reakcja na elektrodzie przebiega w lewo (redukcja – elektroda stanowi katodę ogniwa).

2. **Elektrody amalgamatowe** stanowią układy zbudowane z roztworu metalu w rtęci (tzw. amalgamat), w kontakcie z roztworem zawierającym jony tego metalu np.: $\text{Zn (Hg)} | \text{Zn}^{2+}$, $\text{Pb (Hg)} | \text{Pb}^{2+}$, $\text{Cu (Hg)} | \text{Cu}^{2+}$ itd.

Potencjał elektrody amalgamatowej określa równanie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(\text{Hg})}} \quad (4)$$

gdzie $a_{M(\text{Hg})}$ oznacza aktywność metalu w amalgamacie, która zależy od składu amalgamatu.

Na elektrodach amalgamatowych bieżą takie same reakcje elektrodowe jak na elektrodach metalicznych ale w równaniu Nernsta należy uwzględnić aktywność metalu w amalgamacie, która jest różna od jedności. Za pomocą elektrod amalgamatowych można w pewnych warunkach zbudować ogniwa odwracalne względem silnie reaktywnych metali alkalicznych.

3. **Kationowe elektrody gazowe.** Przykładem tego typu elektrody jest elektroda wodorowa. Opis budowy takiej elektrody znajduje się w ćwiczeniu: **“Potencjometryczne pomiary pH i miareczkowanie potencjometryczne. Własności roztworów buforowych”**.

Potencjał elektrody wodorowej opisuje równanie:

$$E_{Pt/H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}} \quad (5)$$

a reakcje elektrodową można zapisać następująco:



4. Elektrody anionowe pierwszego rodzaju

Elektrody anionowe zbudowane są podobnie jak elektroda wodorowa. Przykładem takiej elektrody może być elektroda chlorowa, w której gazowy chlor omywa platynę pokrytą czernią platynową, zanurzoną w roztworze jonów chlorkowych. Potencjał elektrody takiej opisuje równanie:

$$E_{Pt/Cl_2/Cl^-} = E_{Pt/Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{Cl_2})^{1/2}}{a_{Cl^-}} \quad (7)$$

a reakcję elektrodową można zapisać następująco:



Do elektrod anionowych pierwszego rodzaju należy również elektroda tlenowa ($M | O_2 | OH^-$), która tworzy się w wyniku powstawania gazowego tlenu na anodzie, w procesach elektrolizy tlenowych kwasów nieorganicznych, zasad i soli tlenowych kwasów nieorganicznych



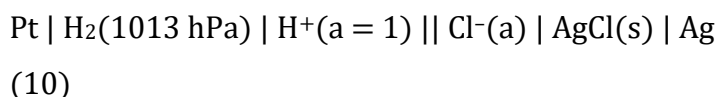
Elektrody drugiego rodzaju

Są to półogniwa zbudowane z metalu pokrytego trudno rozpuszczalną jego solą i roztworu zawierającego aniony wspólne z solą trudno rozpuszczalną ($M | MX | X^-$) lub jak w przypadku elektrod tlenkowych, metal pokryty jest warstwą tlenku a roztwór zawiera jony wodorotlenkowe ($M | M_xO_y | OH^-$). Elektrody drugiego rodzaju mają duże znaczenie praktyczne, ponieważ stosowane są w pomiarach potencjałów elektrod jako elektrody odniesienia (przy zachowaniu stałej aktywności anionu potencjałotwórczego). Elektrody odniesienia charakteryzują się stałym i dobrze odtwarzalnym potencjałem, niezależnym od składu roztworu elektrolitu ogniwa badanego.

Do elektrod drugiego rodzaju należą: elektroda chlorosrebrowa ($Ag | AgCl(s) | Cl^-$), bromosrebrowa ($Ag | AgBr(s) | Br^-$), jodosrebrowa ($Ag | AgI(s) | I^-$), kalomelowa

(Hg | Hg₂Cl₂(s) | Cl⁻), siarczanortęciowa (Hg | Hg₂SO₄(s) | SO₄²⁻) oraz rzadziej stosowane elektrody tlenkowe takie jak: tlenkowortęciowa (Hg | HgO(s) | OH⁻), tlenkwoantymonowa (Sb | Sb₂O₃(s) | OH⁻) i tlenkowobizmutowa (Bi | Bi₂O₃(s) | OH⁻).

Równanie na potencjał elektrod drugiego rodzaju (w skali wodorowej) można wyprowadzić z równania reakcji biegnącej w ogniwie zbudowanym z tej elektrody i standardowej elektrody wodorowej. Na przykład: dla najpopularniejszej obecnie elektrody chlorosrebrowej potencjał tej elektrody jest siłą elektromotoryczną ogniwa:



$$E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (12)$$

W temperaturze 298 K potencjał elektrody chlorosrebrowej, wypełnionej nasyconym roztworem KCl wynosi 0,1981 V (względem standardowej elektrody wodorowej). Zmniejszając stężenie KCl potencjał elektrody rośnie (dla 1molowego KCl $E = 0,2223 \text{ V}$ a dla 0,1 molowego KCl $E = 0,2881 \text{ V}$) natomiast maleje współczynnik temperaturowy elektrody. Elektroda chlorosrebrowa jest wrażliwa na jony bromkowe i jodkowe a przy stosowaniu roztworów HCl zamiast KCl również na tlen.

Potencjał nasyconej elektrody kalomelowej (Hg | Hg₂Cl₂ | nas. KCl) w temperaturze 298 K wynosi 0,2412 V.

Elektrody trzeciego rodzaju

Są odwracalne względem kationów tzn. o wartości potencjału elektrody decyduje aktywność odpowiedniego kationu w roztworze. Zbudowane są z metalu pokrytego trudno rozpuszczalną solą zawierającą kation tego metalu, którą z kolei pokrywa sól o wyższym iloczynie rozpuszczalności i o wspólnym anionie z poprzednią solą i jest w kontakcie z roztworem zawierającym kation drugiej soli ($\text{M} | \text{MA}_{(s)} | \text{NA}_{(s)} | \text{N}^{z+}$). Przykładem takiej elektrody może być elektroda wapniowa $\text{Pb} | \text{PbC}_2\text{O}_4 | \text{CaC}_2\text{O}_4 | \text{Ca}^{2+}$ (ze względu na dużą reaktywność wapnia nie da się zbudować elektrody wapniowej pierwszego rodzaju). Do elektrod trzeciego rodzaju można zaliczyć również niektóre elektrody jonoselektywne, takie jak np.

miedziowa, ołowiowa czy kadmowa, zbudowane na bazie siarczków: $Ag | Ag_2S | M_2S | M^{2+}$ gdzie $M = Cu, Pb$ lub Cd .

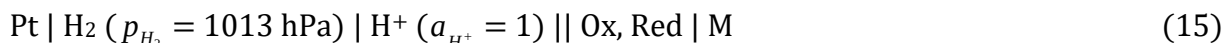
Potencjał elektrody wapniowej trzeciego rodzaju jest wynikiem przebiegu następującej reakcji elektrodowej:



$$E_{Pb|PbC_2O_4|CaC_2O_4|Ca^{2+}} = E_{Pb|PbC_2O_4|CaC_2O_4|Ca^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \quad (14)$$

Elektrody redoks

Jeżeli zanurzymy metal chemicznie odporny (Pt, Au, Hg) lub odpowiednio spreparowany grafit w roztworze substancji występującej na dwóch stopniach utlenienia (np. Fe^{3+} i Fe^{2+} , Sn^{4+} i Sn^{2+} , $Fe(CN)_6^{3-}$ i $Fe(CN)_6^{4-}$ itp.), to otrzymamy elektrodę noszącą nazwę elektrody utleniająco-redukującej lub elektrody redoks. Potencjałem takiego półogniwa jest siła elektromotoryczna ogniwa:



będąca wynikiem przebiegu następującej reakcji:



gdzie: Ox – forma utleniona substancji,

Red – forma zredukowana substancji,

z – liczba elektronów potrzebna do redukcji jednej cząsteczki formy utlenionej.

Równanie określające potencjał elektrodowy (w skali wodorowej) będzie miało postać

$$E_{M|Ox,Red} = E_{M|Ox,Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (17)$$

Elektrody jonoselektywne

Są to układy, które wykazują się odtwarzalnością potencjału w odniesieniu do jednego rodzaju jonu przy obecności innych jonów. Zagadnienia dotyczące elektrod jonoselektywnych szczegółowo omówiono w ćwiczeniu: **“Elektrody jonoselektywne. Wyznaczanie stężenia jonów chlorkowych metodami dodatku wzorca”**.

Termodynamika ogniów

Jeżeli ogniwo pracuje odwracalnie, to wykonuje ono pracę maksymalną, a różnica potencjałów elektrod równa jest sile elektromotorycznej ogniwa. Pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze praca elektryczna jest równa zmianie entalpii swobodnej (ΔG) reakcji zachodzącej w ogniwie

$$\Delta G = -zFE \quad (18)$$

gdzie: zF - określa ładunek elektryczny (wyrażony w kulombach), który przepłynął przez ogniwo,

E - jest różnicą potencjałów elektrod ogniwa (SEM ogniwa).

Zgodnie z równaniem Gibbsa-Helmholtza, wynikającym z II zasady termodynamiki, w przypadku procesu odwracalnego, przy stałym ciśnieniu i w stałej temperaturze

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \Delta H - T \Delta S \quad (19)$$

gdzie: ΔH oznacza zmianę entalpii reakcji, a ΔS zmianę entropii reakcji.

Podstawiając równanie (18) do równania (19), otrzymamy:

$$-zFE = \Delta H - zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (20)$$

skąd

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad (21)$$

Z równania (21) wynika, że jeżeli siła elektromotoryczna ogniwa (E) i współczynnik temperaturowy $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ są znane, to można obliczyć zmianę entalpii dla reakcji zachodzącej w ogniwie.

Z równań (19), (20) i (21) wynika, że

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (22)$$

oraz

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

Precyzyjne pomiary zależności SEM od temperatury pozwalają również na wyznaczenie różnicy pojemności cieplnych produktów i substratów reakcji ogniwa. Zgodnie z prawem Kirchhoffa

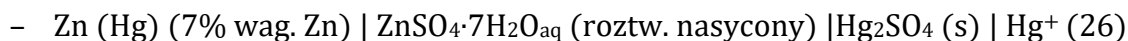
$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

gdzie: ΔC_p - różnica molowych pojemności cieplnych (przy stałym ciśnieniu) produktów i substratów.

Obliczając tę pochodną z równania (21) otrzymujemy

$$\Delta C_p = zFT \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p \quad (25)$$

W ogniwie Clarka zbudowanym z elektrody cynkowej amalgamatowej, pierwszego rodzaju (anoda) i elektrody siarczanortęciowej, drugiego rodzaju (katoda) o schemacie



Na anodzie przebiega reakcja utleniania:



i elektroda przyjmie potencjał opisany następującym równaniem:

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn(Hg)}}} \quad (28)$$

a przy niezmiennącej się aktywności metalicznego cynku w amalgamacie (stały skład amalgamatu)

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (29)$$

$$\text{gdzie: } E_a^0 = E_a^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn(Hg)}}.$$

Na katodzie przebiega reakcja redukcji:



$$E_k = E_k^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (31)$$

i jeżeli uwzględnimy, że aktywność substancji czystych (Hg jest metalem a Hg_2SO_4 jest substancją stałą, trudno rozpuszczalną) z wyboru stanu standardowego wynosi jeden, to

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}} \quad (32)$$

Siła elektromotoryczna ogniwa Clarka będzie zatem wynosić:

$$SEM = E = E_k - E_a = E_k^0 - E_a^0 - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Zn^{2+}} + \ln a_{SO_4^{2-}} \right) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Zn^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \right) \quad (33)$$

Wprowadzając pojęcie średniej aktywności elektrolitu

$$a_{ZnSO_4} = \sqrt{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}} \quad (34)$$

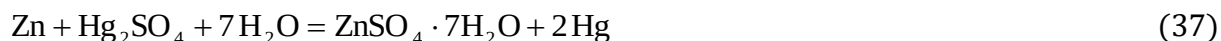
czyli

$$a_{Zn^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = a_{ZnSO_4}^2 \quad (35)$$

otrzymamy ostateczną postać równania na siłę elektromotoryczną ogniwa Clarka:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{ZnSO_4} \quad (36)$$

Źródłem siły elektromotorycznej produkowanej przez ogniwo Clarka jest sumaryczna reakcja



dla której można doświadczalnie wyznaczyć zmiany entalpii swobodnej, entalpii, entropii, molowych pojemności cieplnych i stałą równowagi reakcji

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{zFE^0}{RT} \quad (38)$$

gdzie ΔG^0 oznacza zmianę standardowej entalpii swobodnej a E^0 standardową siłę elektromotoryczną ogniwa Clarka o określonym składzie amalgamatu.

Aparatura

Wysokooporowy miernik potencjału (np. pH-metr), naczynie Dewara, szkło laboratoryjne.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zmierzyć SEM ogniwa Clarka w zakresie temperatur od 278 K do 303 K co około 5 K, stosując miernik potencjału o wysokim oporze wejściowym.
2. Pomiary rozpoczynamy od najniższej temperatury, osiągniętej w naczyniu Dewara za pomocą lodu. Temperatury wyższe uzyskujemy przez wymianę odpowiedniej ilości wody

zimnej na wodę ciepłą. W każdej temperaturze ogniwo powinno się termostatować przez około 15 minut.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić zależność SEM ogniwa od temperatury i obliczyć średni współczynnik temperaturowy.
2. Obliczyć wartości funkcji termodynamicznych z danych doświadczalnych i danych termochemicznych. Potrzebne do obliczeń wartości standardowe entalpii (ciepła tworzenia) ΔH_{298}^0 , entalpii swobodnych tworzenia ΔG_{298}^0 , bezwzględnych entropii S_{298}^0 oraz ciepła molowych pod stałym ciśnieniem C_p , pierwiastków i związków chemicznych biorących udział w rozpatrywanej reakcji zamieszczono w poniższej tabeli:

	ΔH_{298}^0 [J mol ⁻¹]	ΔG_{298}^0 [J mol ⁻¹]	S_{298}^0 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	C_p [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Hg(c)	0	0	77,4	27,8
ZnSO ₄ ·7H ₂ O(s)	-3075600	-2560200	386,6	419,2
H ₂ O(c)	-285837	-237191	69,96	75,3
Hg ₂ SO ₄ (s)	-742000	-623920	200,75	129,8
Zn(s)	0	0	41,63	25,4

Korzystając z tych danych, należy wyliczyć w oparciu o prawo Hessa zmiany entalpii, entalpii swobodnej, entropii i różnicę molowych pojemności cieplnych dla omawianej reakcji, w temperaturze 298 K

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{298}^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4) - 7 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298}^0(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{298}^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4) - 7 \cdot \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{Hg}) - S_{298}^0(\text{Zn}) - S_{298}^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4) - 7 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot C_p(\text{Hg}) - C_p(\text{Zn}) - C_p(\text{Hg}_2\text{SO}_4) - 7 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O})$$

a następnie korzystając z prawa Kirchhoffa, wyliczyć wartości tych wielkości dla temperatur, w których mierzono SEM ogniwa Clarka:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^o + \Delta C_p (T - 298)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298}^o + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T}{298}$$

Zmianę entalpii swobodnej dla każdej temperatury, w której wykonywano pomiar SEM , oblicza się na podstawie zależności wynikającej z definicji tej funkcji, a mianowicie:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

3. Wyniki obliczeń zestawić w tabeli:

Temp. [K]	SEM [V]	ΔG [J mol ⁻¹]		ΔH [J mol ⁻¹]		ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	
		dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.	dośw.	oblicz.

4. Obliczyć stałą równowagi reakcji biegnącej w badanym ogniwie.

Dyskusja wyników

1. Przedstawić sumaryczną reakcję biegnącą w ogniwie Clarka przy pomocy reakcji połówkowych (reakcji elektrodowych). Zapisać stałą równowagi reakcji sumarycznej i podać, od czego zależy jej wartość.
2. W oparciu o równanie Nernsta wytłumaczyć, dlaczego w badanym zakresie temperatur zależność SEM ogniwa od temperatury jest prostoliniowa (rozpatrzyć również wpływ temperatury na rozpuszczalność soli i na aktywności jonów - $a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$ gdzie μ_i i μ_i^0 są potencjałami standardowymi i-tego jonu w danych warunkach i w warunkach standardowych).
3. Obliczyć (dla jednej wybranej temperatury) błędy procentowe wyznaczonych doświadczalnie wszystkich funkcji termodynamicznych w stosunku do wartości

teoretycznych. Wskazać źródła prowadzące do różnic wartości teoretycznych i doświadczalnych – wpływ składu amalgamatu cynkowego.

4. Podać przykłady praktycznego wykorzystania ogniw galwanicznych.

Literatura

1. Atkins P. W., *Podstawy chemii fizycznej*, WN PWN, Warszawa 1999, str. 246-276.
2. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, WN PWN, Warszawa 2001, str. 240-253.
3. *Chemia fizyczna*. Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, str. 1042-1047.
4. Koryta J., Dvořák J., Boháčková V., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1980, str. 145- 165.