



Ćwiczenie nr 3

TERMODYNAMIKA OGNIWA GALWANICZNEGO

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zmian funkcji termodynamicznych dla reakcji biegnącej w ogniwie Clarka.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Ogniwo, siła elektromotoryczna, pomiar SEM.
2. Budowa ogniwa Clarka.
3. Praca ogniwa, związek siły elektromotorycznej ogniwa z funkcjami termodynamicznymi.
4. Równanie Gibbsa-Helmholtza.
5. Energia i entalpia swobodna.

Literatura obowiązuująca:

1. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. L. Sobczyk, A. Kisza, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1982.
3. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz. 1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Cześć teoretyczna

III. 1. Energia swobodna i entalpia swobodna

Dla procesu odwracalnego, prowadzonego w stałej temperaturze, różniczka entropii układu (dS) jest związana z elementarnym ciepłem przemiany (Q_{el}) i temperaturą następującą zależnością:

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} \quad (1)$$

Z równania I zasady termodynamiki wynika, że $Q_{el} = dU - W_{el}$, zatem podstawiając to do równania (1) otrzymujemy:

$$dS = \frac{dU - W_{el}}{T} \quad (2)$$

Po przekształceniu równanie (2) można napisać w postaci:

$$dU - T dS = W_{el} \quad (3)$$

lub, zakładając stałość temperatury ($dT = 0$):

$$d(U - TS) = W_{el} \quad (4)$$

Funkcję występującą w nawiasie oznacza się literą F :

$$F = U - TS \quad (5)$$

i nazywa się ją **energiją swobodną** lub **funkcją Helmholtza**. Ponieważ U i S są funkcjami stanu, zatem funkcja F jest nią również. Stosując takie oznaczenie można równanie (4) napisać w postaci:

$$dF = W_{el} = -p dV + W'_{el} \quad (6)$$

gdzie W'_{el} oznacza pracę nieobjętościową. Z równania tego wynika, że w odwracalnej przemianie izotermicznej zmiana energii swobodnej układu jest równa pracy, towarzyszącej tej przemianie.

Równanie (6) można zapisać w nieco innej formie:

$$dF + p dV = W'_{el} \quad (7)$$

Jeśli proces odwracalny przebiega w sposób izotermiczny i dodatkowo izobaryczny ($p = \text{const}$, $dp = 0$) to równanie (7) przybiera postać:

$$d(F + pV) = W'_{el} \quad (8)$$

Otrzymaliśmy w ten sposób kolejną funkcję stanu, którą oznacza się literą G :



$$G = F + pV \quad (9)$$

Nosi ona nazwę **entalpii swobodnej** lub **funkcji Gibbsa**. Stosując to oznaczenie równanie (8) można krótko zapisać:

$$dG = W'_{el} \quad (10)$$

Z równania (10) wynika, że w przemianie izotermiczno-izobarycznej, prowadzonej odwracalnie, zmiana entalpii swobodnej jest równa pracy nieobjętościowej, towarzyszącej przemianie.

III.2. Równanie Gibbsa i Helmholtza

Entalpię swobodną można zdefiniować również w inny sposób. Podstawiając do równania (9) za F wyrażenie z równania (5) otrzymujemy:

$$G = U - TS + pV \quad (11)$$

Ponieważ $U + pV$ jest z definicji entalpią (H), zatem:

$$G = H - TS \quad (12)$$

Ze związków między funkcjami termodynamicznymi wynika, że:

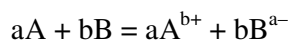
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (13)$$

Podstawiając to za S do równania (12) otrzymujemy równanie **Gibbsa i Helmholtza**:

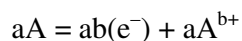
$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (14)$$

III.3. Ogniwo galwaniczne

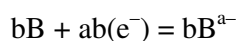
Ogniwo galwaniczne to urządzenie, w którym wytwarza się prąd elektryczny kosztem przebiegającej w nim reakcji utleniania i redukcji, którą w najprostszym przypadku można przedstawić za pomocą schematu:



Jednak w ogniwie reakcja redox zostaje rozdzielona na reakcje składowe: utlenienia:



oraz redukcji:



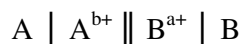
przy czym każda z nich zachodzi w oddzielnej części ogniwa, zwanej **półogniwem**. Półogniwo, w którym zachodzi reakcja utlenienia nosi nazwę **anody**, a to, w którym zachodzi redukcja – **katody**.

Można zatem powiedzieć, że **ogniwo galwaniczne jest układem dwóch półogniw**. Aby jednak obie reakcje mogły zachodzić jednocześnie, czyli ogniwo było w stanie wytwarzać prąd, musi być zapewniony przepływ elektronów z jednego półogniwa do drugiego, oraz jonów pomiędzy półogniwami (musi być zamknięty zarówno obwód zewnętrzny, jak i wewnętrzny).

Przepływ elektronów zapewniają **elektrody** oraz łączący je przewód elektryczny. Elektrody są rodzajem sondy, wprowadzonej do półogniwa, której zadaniem jest doprowadzanie do niego lub odprowadzanie z niego elektronów, biorących udział w reakcji utlenienia bądź redukcji. Muszą one być wykonane z dobrego przewodnika prądu oraz pozostawać w kontakcie z reakcją, przebiegającą w półogniwie. W przypadku półogniw metalicznych elektrodę stanowi blaszka metaliczna, będąca zarazem reagentem reakcji.

Przepływ jonów zapewnia zastosowanie klucza elektrolitycznego, łączącego elektrolity w obu półogniwach, lub rzadziej przegrody porowatej.

Ogniwo galwaniczne przedstawia się często za pomocą schematu, umieszczając po lewej stronie półogniwo o niższym potencjale. Ogniwo, w którym zachodzą zapisane wyżej reakcje można zatem zapisać:



gdzie pojedyncze kreski oznaczają granicę faz (najczęściej metal – roztwór) a dwie równoległe - granicę między elektrolitami (najczęściej jest to klucz elektrolityczny).

III. 4. Siła elektromotoryczna

Napięcie ogniwa (U), czyli różnica potencjałów obu elektrod, zależy od natężenia pobieranego z niego prądu. Im to natężenie jest mniejsze, tym napięcie staje się coraz większe, osiągając wartość maksymalną, gdy natężenie prądu wynosi 0, czyli ogniwo nie pracuje. Tę maksymalną wartość napięcia dla niepracującego ogniwa, czyli ogniwa w stanie równowagi termodynamicznej, nazywa się **siłą elektromotoryczną (SEM)** i oznacza najczęściej symbolem E .

Siły elektromotorycznej ogniwa nie można zmierzyć bezpośrednio za pomocą woltomierza, gdyż podłączenie go do ogniwa powoduje przepływ prądu i narusza stan równowagi. Stosuje się zatem takie metody, które nie powodują przepływu prądu. Do najczęściej stosowanych należy **metoda kompensacyjna Poggendorfa**.

Obecnie coraz częściej stosuje się do pomiaru SEM urządzenia automatyczne, posiadające wbudowane układy kompensujące lub mierniki cyfrowe.



III. 5. Związek SEM z funkcjami termodynamicznymi

Ogniwo galwaniczne jest urządzeniem, które może służyć do wykonywania pewnej pracy użytecznej, nie związanej ze zmianą objętości. Pracę przeniesienia ładunku Q w polu elektrycznym o różnicy potencjałów U można wyrazić wzorem:

$$W = Q \cdot U \quad (15)$$

W przypadku ogniwa praca związana jest z przebiegającą w nim reakcją redox. Przyjmując, że przereagują stechiometryczne ilości reagentów oraz, że stechiometrycznej reakcji towarzyszy przepływ przez obwód zewnętrzny z moli elektronów, wielkość ładunku wyniesie zF , gdzie F oznacza stałą Faradaya. Jeśli ogniwo jest dodatkowo w stanie równowagi termodynamicznej, to napięcie U jest równe sile elektromotorycznej. Wówczas praca maksymalna, która może być wykonana przez ogniwo (ujemna z punktu widzenia układu) wyniesie:

$$W = -zFE \quad (16)$$

Wiadomo, że zmiana entalpii swobodnej (ΔG) jest dla procesów izotermiczno-izobarycznych, prowadzonych w sposób odwracalny, równa pracy nieobjętościowej, towarzyszącej tej przemianie:

$$\Delta G = -zFE \quad (17)$$

Wyrażając siłę elektromotoryczną w voltach [V], a stałą Faradaya w kulombach [C], otrzymujemy wartość entalpii swobodnej w dżulach [J].

Entalpię reakcji zachodzącej w ogniwie można powiązać z siłą elektromotoryczną, korzystając z równania Gibbsa-Helmholtza (14). Ponieważ zmiana entalpii swobodnej jest równa różnicy entalpii swobodnej w stanie końcowym i początkowym ($\Delta G = G_k - G_p$), możemy zapisać:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

Przekształcając to równanie i wstawiając za ΔG wartość z równania (17) otrzymujemy:

$$\Delta H = -zFE - T \left(\frac{\partial (-zFE)}{\partial T} \right)_p = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

i ostatecznie:

$$\Delta H = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad (20)$$

Zmianę entropii w procesie odwracalnym można obliczyć następująco:





$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (21)$$

W procesie izobarycznym zmiana entalpii równa jest ciepłu procesu, o ile nie występuje praca nieobjętościowa. W ogniwie praca taka pojawia się i jest ona równa zmianie entalpii swobodnej (równanie 10). Zmiana entalpii wynosi w tym przypadku:

$$\Delta H = Q + W' = Q + \Delta G \quad (22)$$

Zatem:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (23)$$

Ze wzoru (18) wynika, że:

$$\Delta H - \Delta G = -T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial (-zFE)}{\partial T} \right)_p = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

Po odstawieniu tego wyrażenia do wzoru (23) otrzymujemy wyrażenie na zmianę entropii w ogniwie galwanicznym:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
 - ogniwo Clarka,
 - ultratermostat z termometrem kontaktowym,
 - termometr laboratoryjny,
 - woltomierz cyfrowy.
2. Odczynniki:
 - rtęć, Hg, (cz.d.a.),
 - siarczan(VI) rtęci(I), Hg₂SO₄, (cz.d.a.),
 - cynk, Zn, (cz.d.a.),
 - siedmiowodny siarczan(VI) cynku(II), ZnSO₄ · 7H₂O, (cz.d.a.).

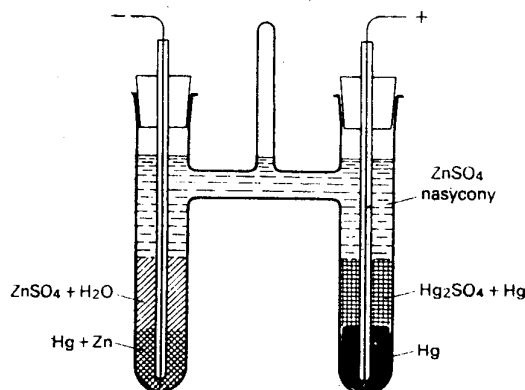
B. Przygotowanie termostatu

Przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów należy uruchomić termostat. W tym celu należy:

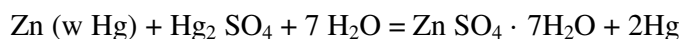
- włączyć zasilanie termostatu,
- ustawić niewielki przepływ wody,
- na termometrze kontaktowym ustawić żadaną temperaturę,
- pokręteł na obudowie termostatu uruchomić mieszadło oraz grzałki (zgodnie ze wskazówkami prowadzącego ćwiczenie).

C. Wykonanie pomiarów SEM

Schemat ogniwa Clarka przedstawia poniższy rysunek.



Zachodzi w nim następująca reakcja potencjałotwórcza:





W celu wyznaczenia zmian funkcji termodynamicznych dla tej reakcji potrzebna jest znajomość zależności SEM od temperatury. W tym celu należy:

- ustawić na termostacie temperaturę $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura pokojowa),
- za pomocą termometru laboratoryjnego zanurzonego w łaźni wodnej monitorować zmiany temperatury,
- po ustabilizowaniu się temperatury łaźni należy odczekać 30 min. notując temperaturę z dokładnością do $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ogniwo Clarka zanurzone jest w łaźni wodnej. Żeby mieć pewność, że w ogniwie panuje taka sama temperatura jak w łaźni niezbędne jest odczekanie 30 min. od momentu ustabilizowania się temperatury łaźni do momentu odczytu SEM. Czas ten gwarantuje ustalenie się równowagi termodynamicznej w badanym układzie. Zbyt szybkie wykonanie pomiaru SEM od momentu ustabilizowania się temperatury w układzie sprawi, że będzie on obciążony dużym błędem.

- zamknąć obwód w przewodach wyprowadzonych z ogniwa na zewnątrz łaźni,
- uruchomić żółtym przyciskiem miernik uniwersalny i po 3 s odczytać i zapisać wartość SEM wyrażoną w voltach.
- wyłączyć miernik i **rozłączyć obwód**.

Analogiczną procedurę należy powtórzyć dla wyższych temperatur (odczytując SEM ogniwa przy pięciu różnych temperaturach). Z uwagi na fakt, że ustawienie dokładnej temperatury łaźni za pomocą termometru kontaktowego może być problematyczne, pomiędzy kolejnymi pomiarami SEM należy zachować minimum $3 \text{ }^\circ\text{C}$ różnicy (korzystnie, $5 \text{ }^\circ\text{C}$ różnicy).

Uwaga! Maksymalna dopuszczalna temperatura pracy ogniwa wynosi $47 \text{ }^\circ\text{C}$. Na termometrze kontaktowym **nie należy** ustawiać wyższej temperatury niż $45 \text{ }^\circ\text{C}$

D. Opracowanie wyników

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 1:

Tabela 1. Zmiana wartości różnicy potencjałów (E) w ogniwie Clarka wraz ze zmianą temperatury układu (t_1 , T_1 – wartość temperatury dla pierwszego pomiaru SEM).

$t \text{ [}^\circ\text{C]}$	$T \text{ [K]}$	$E \text{ [V]}$
t_1	T_1	?
(...)	(...)	

Otrzymane wyniki przedstawić w postaci wykresu $E = f(T)$. Zależność ta ma postać funkcji liniowej:



$$E = aT + b \quad (26)$$

Współczynniki a i b należy wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów.

Do obliczeń współczynników kierunkowych prostej wygodnie jest się posłużyć tabelą pomocniczą (tabela 2):

Tabela 2. Metoda najmniejszych kwadratów – tabela pomocnicza z kolejnymi wartościami temperatury (indeksem dolnym i oznaczono eksperymentalną wielkość fizyczną dla i -tego pomiaru, T_1 – wartość temperatury dla pierwszego pomiaru SEM, T_2 – wartość temperatury dla drugiego pomiaru SEM, itd.).

T_i [K]	T_i^2	E_i [V]	$E_i T_i$
T_1			
T_2			
(...)			
Σ			

Znając zależność SEM od temperatury obliczamy zmiany swobodnej entalpii dla każdej badanej temperatury, korzystając z zależności (17)

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96500(aT + b) \quad [\text{J/mol}] \quad (27)$$

Wartość zmian pozostałych funkcji termodynamicznych obliczamy z zależności (20) i (24), oraz z liniowej zależności E od T (równanie 26):

$$\Delta H = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial(aT + b)}{\partial T} \right)_p \right] = -zF(E - aT) \quad [\text{J/mol}] \quad (28)$$

oraz:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial(aT + b)}{\partial T} \right)_p = zFa \quad [\text{J/mol} \cdot \text{K}] \quad (29)$$

Wartości zmian tych funkcji należy obliczyć dla wszystkich badanych temperatur.

Na podstawie znaku zmian entalpii swobodnej ocenić czy proces przebiegający w ogniwie jest samorzutny, czy nie.

