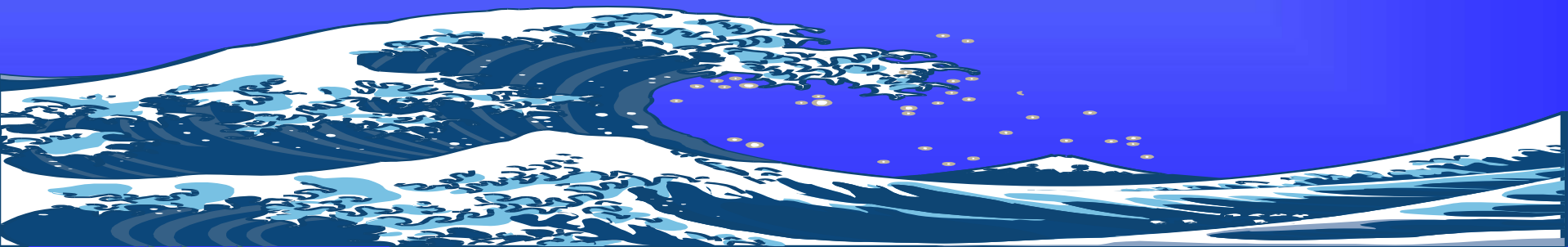


Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

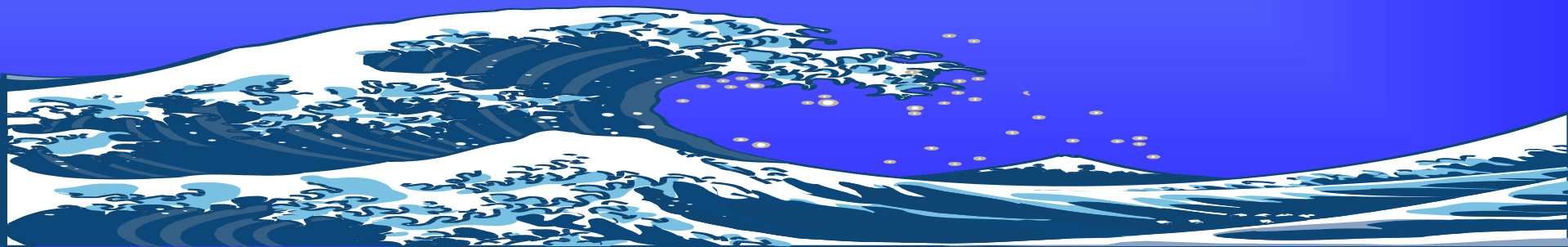
1. Ogniwa elektrochemiczne
2. Klasyfikacja półogniw
3. Pomiar SEM ogniw galwanicznych
4. pH-metria



Elektrochemia

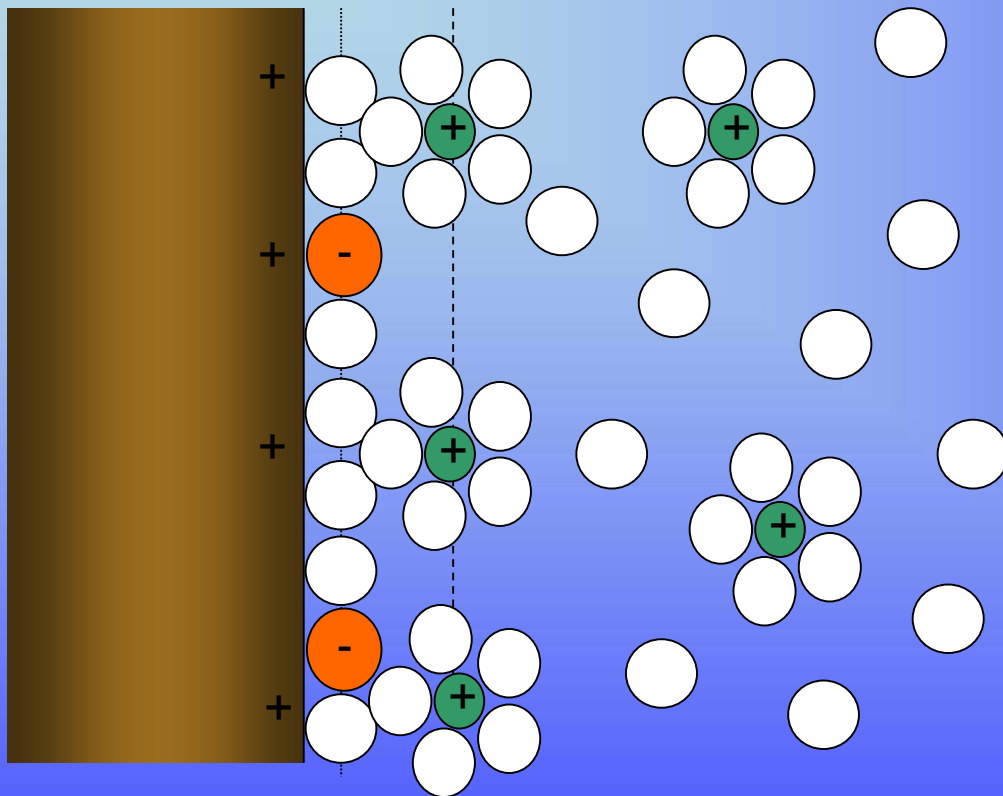
ogniwa galwaniczne

1. Pojęcia podstawowe

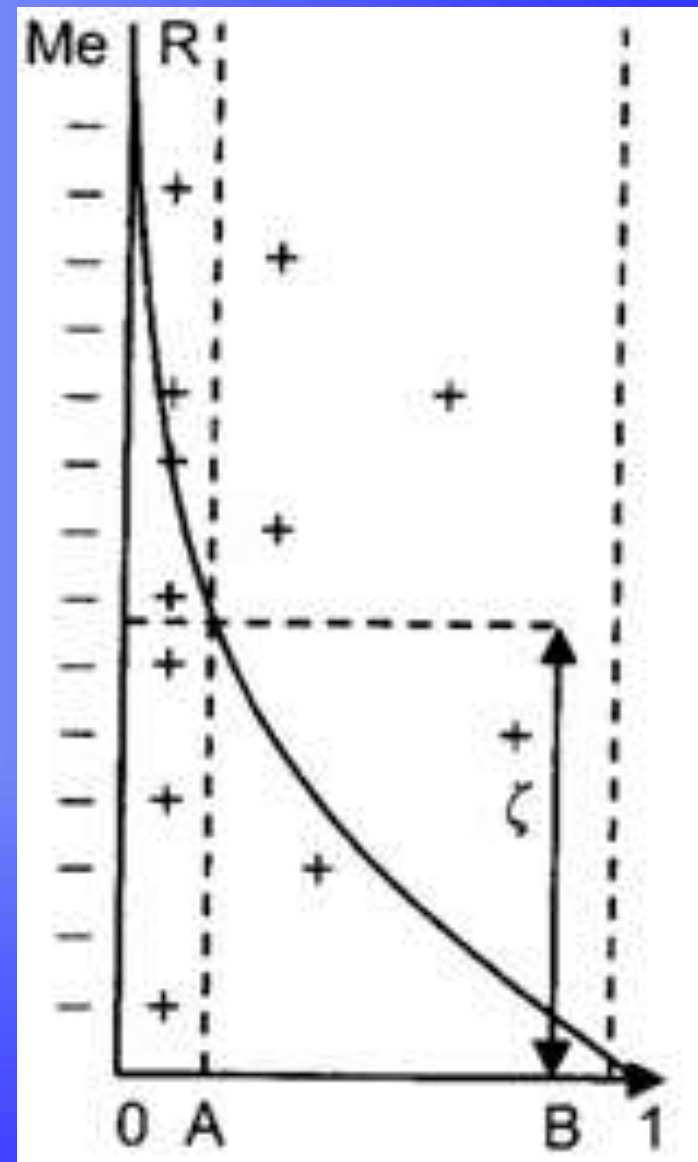


1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Elektryczna warstwa podwójna
elektroda elektrolit

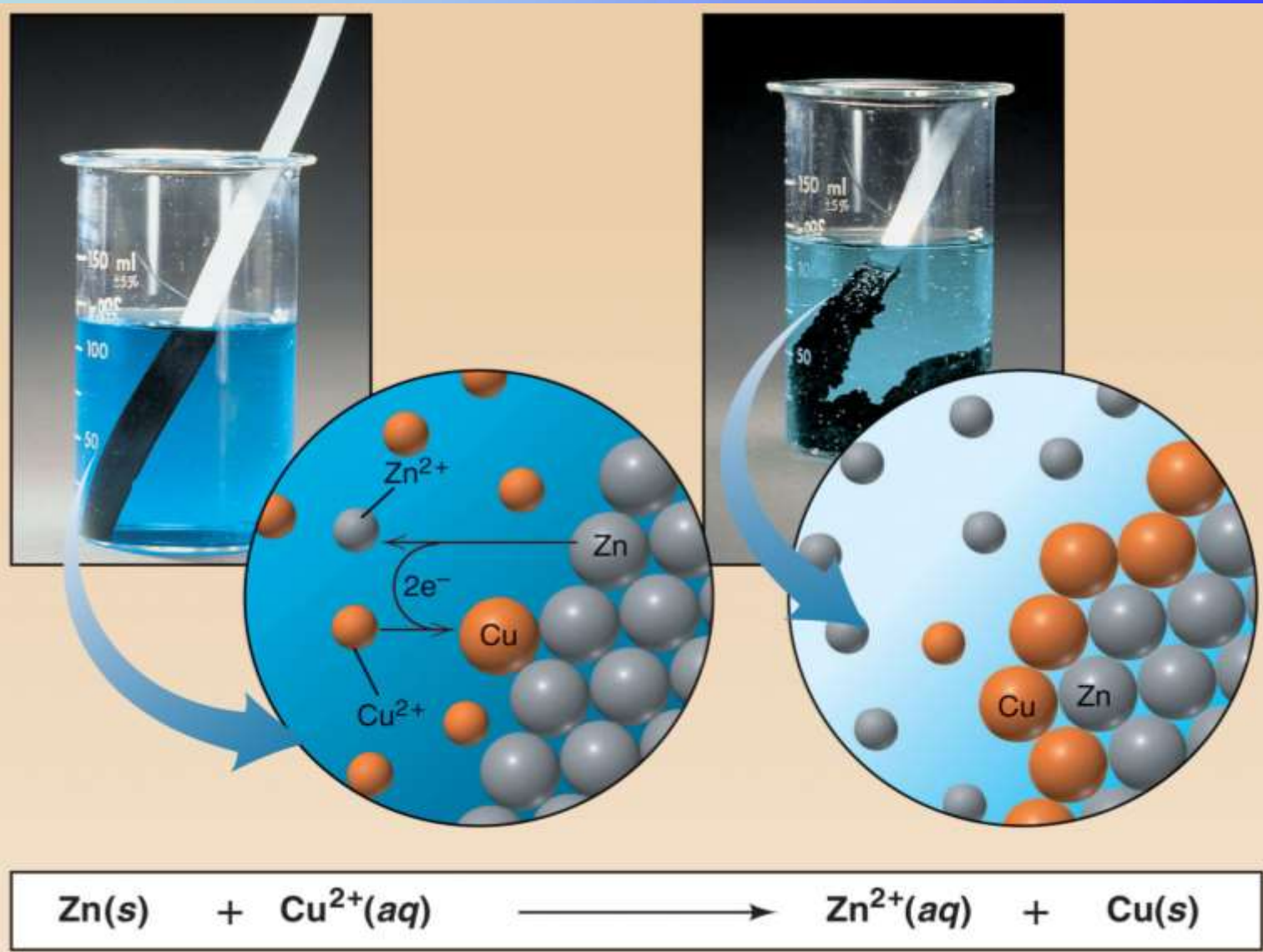


$$E = E^{\oplus} + f(a_1, a_2, \dots, a_n)$$



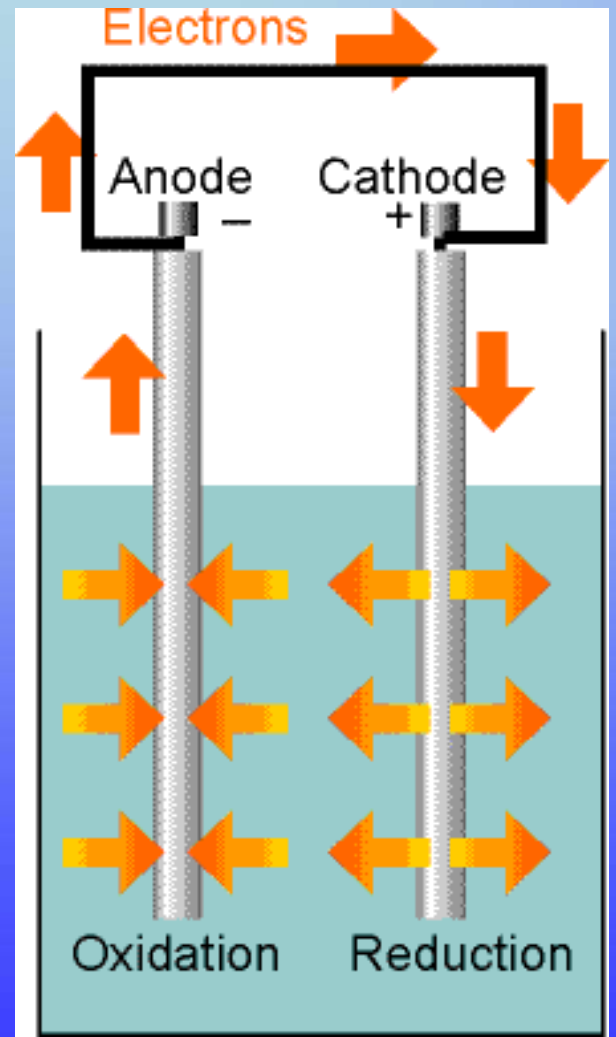
1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Elektryczna warstwa podwójna – przykład

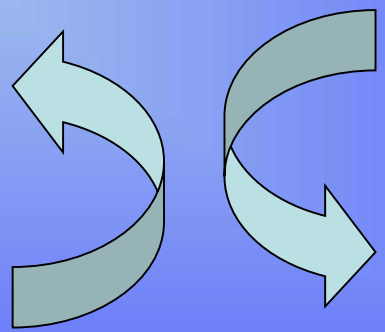


1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

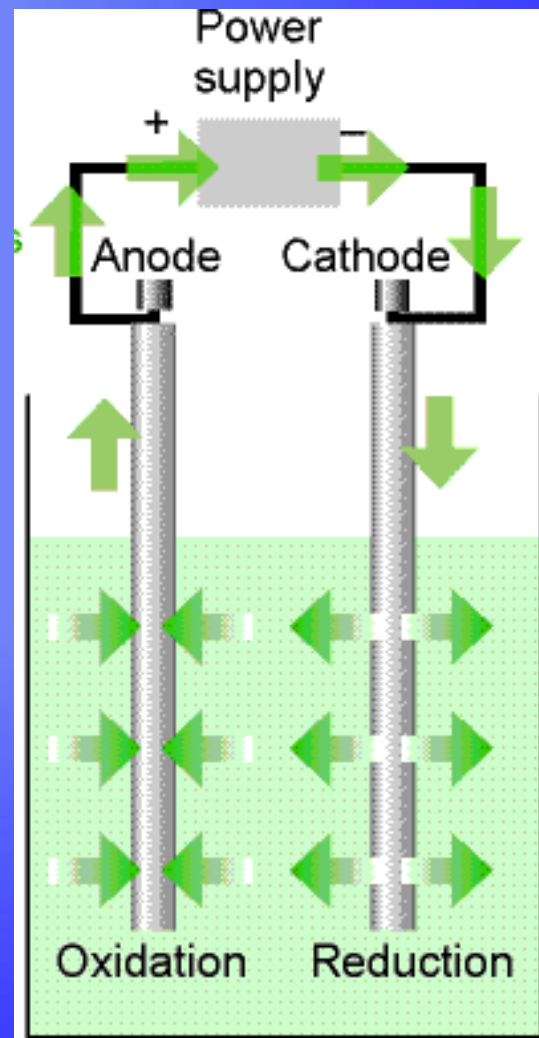
Ogniwo elektrochemiczne
 $\Delta G < 0$



Kierunek transportu energii



Elektrolizer
 $\Delta G > 0$



Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Typy półogniw

Elektrody wskaźnikowe pierwszego rodzaju

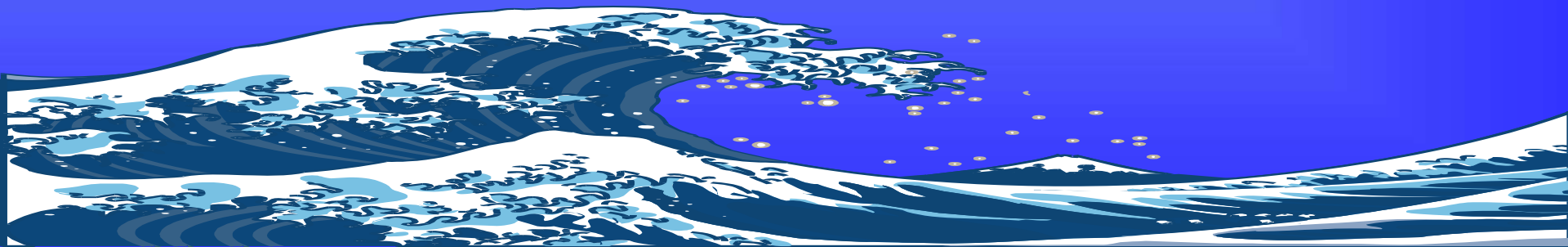
Elektrody wskaźnikowe drugiego rodzaju

Elektrody wskaźnikowe trzeciego rodzaju

Elektrody wskaźnikowe utleniająco-redukujące

Elektrody porównawcze

Elektrody wskaźnikowe jonoselektywne



2. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Nazewnictwo



Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Ogniwo galwaniczne jest to układ składający się z półogniw, których elektrolity mają elektryczny kation jonowy (np.. Poprzez klucz elektrolityczny)

Półogniwa – to układ składający się z elektrody wraz z otaczającą ją roztworem elektrolitu

$$SEM = E_1 - E_2$$

Każde ogniwo składa się z dwu półogniw:

- Katody – półogniw, w którym zachodzi proces redukcji
- Anody – półogniwa, w którym zachodzi proces utlenienia

Budowę ogniwa można przedstawić w sposób schematyczny:



anoda | elektrolit anodowy || elektrolit katodowy | katoda

Typy półogniw

Półogniwa pierwszego rodzaju

Półogniwa odwracalne względem kationu

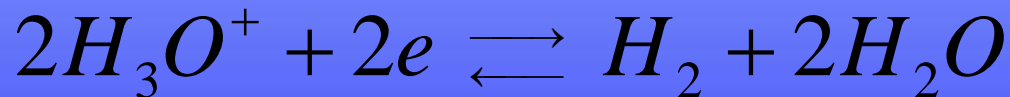
a) Półogniwa z aktywną elektrodą metalową.



$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

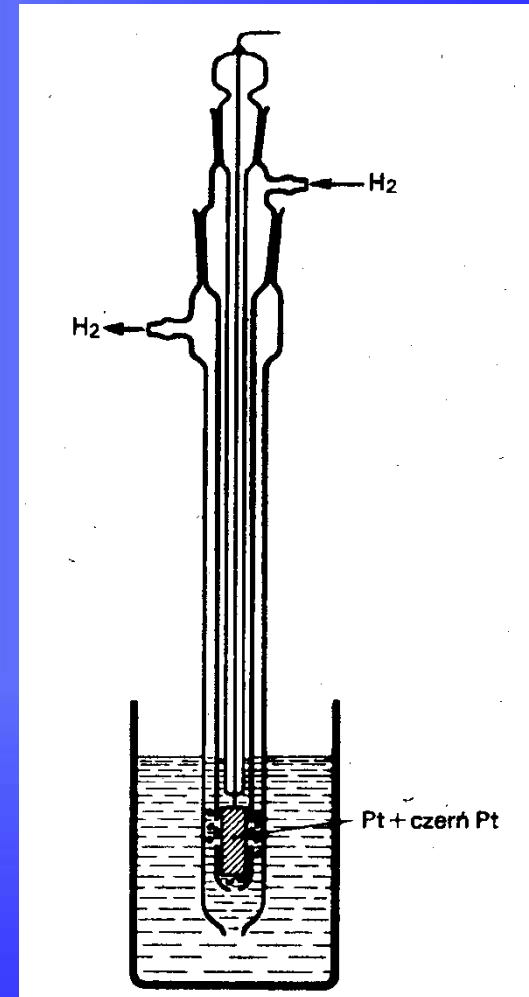
b) Półogniwa gazowe.

Przykładem takiego półogniwa jest *półogniwo wodorowe*



$$E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2,\text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{f_{\text{H}_2}}}$$

NEW
Normalna elektroda wodorowa:



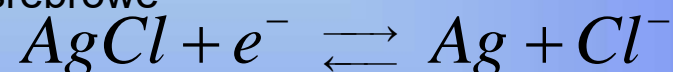
Typy półogniw

Półogniwa drugiego rodzaju

Półogniwa odwracalne względem anionu

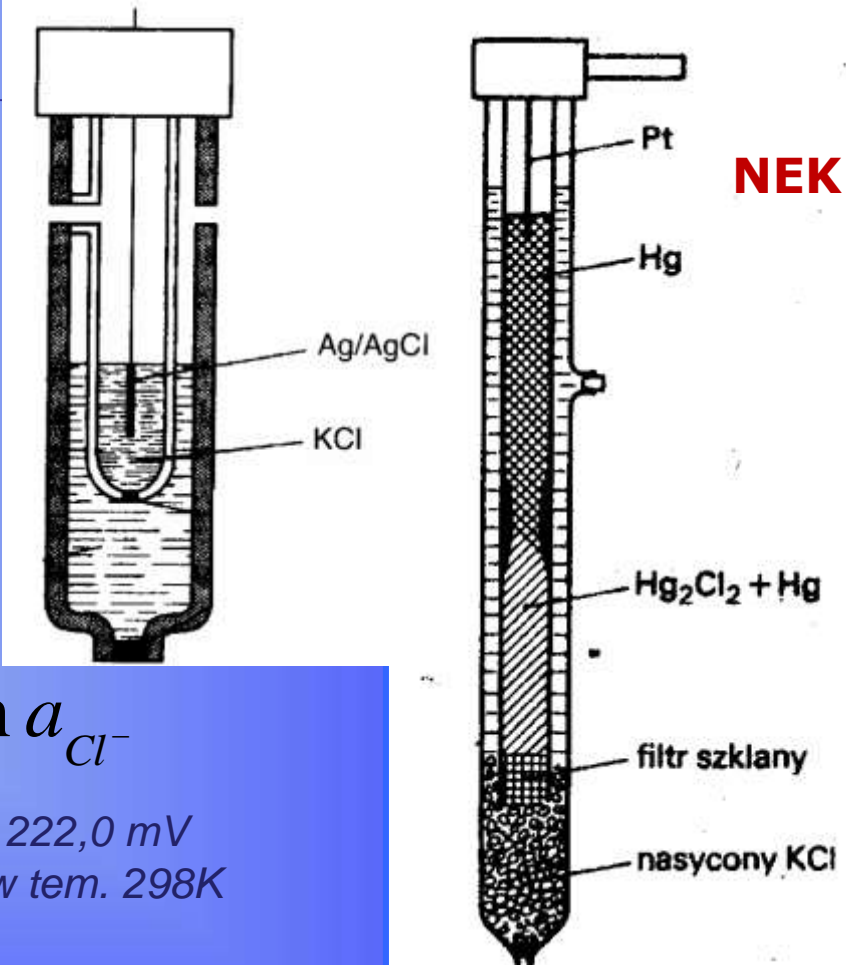
a) Półogniwa drugiego rodzaju

elektroda metalowa pokryta jest szczelnie warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze zawierającym aniony tej soli. np. półogniwo chlorosrebrowe



$$E_{Cl^- | AgCl, Ag} = E_{Cl^- | AgCl, Ag}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E = E_{Ag, AgCl}^o - 59,16 \cdot \log a_{Cl^-} [mV] \quad \begin{matrix} 222,0 mV \\ w \text{ tem. } 298K \end{matrix}$$



NEK

ELEKTRODY PORÓWNAWCZE

(elektrody odniesienia) muszą charakteryzować się stałym potencjałem, praktycznie niezależnym od składu badanego roztworu. Najczęściej stosowane są elektrody chlorosrebrowa i kalomelowa.

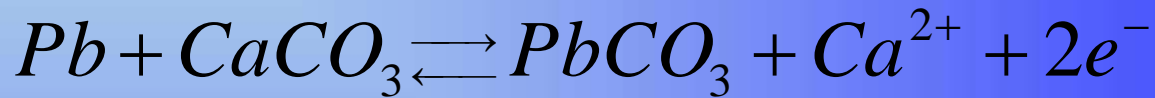
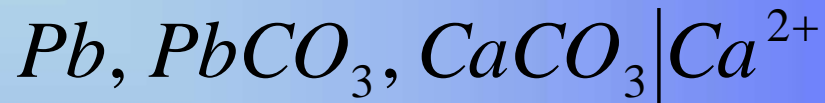
Nasycona elektroda kalomelowa (NEK)

$$E_{kal} = E_{kal}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Potencjał NEK w temperaturze 298 K wynosi 242,0 mV

Półogniwa trzeciego rodzaju

odwracalne względem wspólnego kationu.



$$E = E_{PbCO_3, Ca^{2+} / Pb, CaCO_3}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Ca^{2+}]$$

$$E_{PbCO_3, Ca^{2+} / Pb, CaCO_3}^{\circ} = E_{Pb^{2+} / Pb}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{K_{PbCO_3}}{K_{CaCO_3}} \right]$$

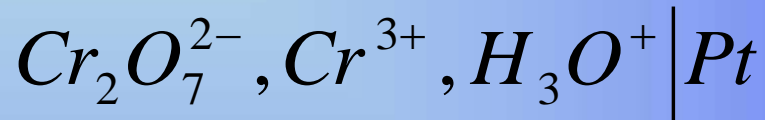
Tworzą je metale otoczone cienką warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu oraz warstwą soli nieco lepiej rozpuszczalnej, zawierającej ten sam anion. Reakcja elektrodowa zachodzi według równania:



Przykład: $Pb | PbC_2O_4 | CaC_2O_4 | Ca^{2+}$
Obecnie rzadko stosowane

Obojętny chemicznie metal (Pt,Au)
zanurzony w roztworze zawierającym
substancje w postaci zarówno utlenionej
jak i zredukowanej

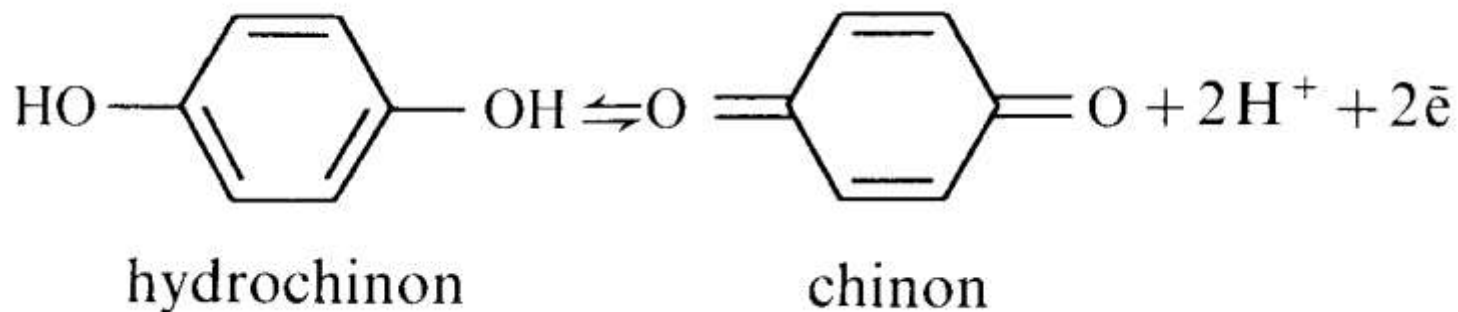
Półogniwa redoks



$$E_{red,ox|Pt} = E_{red,ox|Pt}^{\oplus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Elektroda chinhydronowa

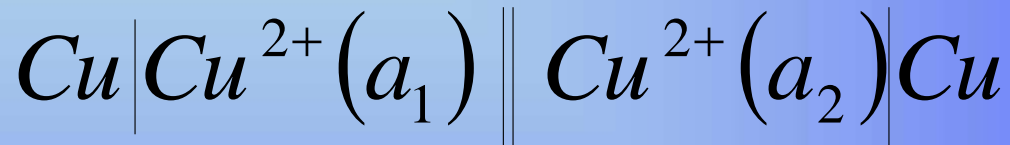
Elektroda chinhydronowa jest przykładem elektrody redoks.



$$E_{\textit{chinhydr.}} = E_{\textit{chinhydr.}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\textit{chinon}] \cdot [H^+]^2}{[\textit{hydrochinon}]}$$

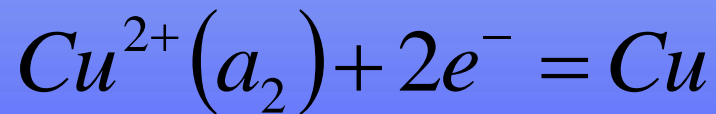
Półogniwa stężeniowe

Ogniwa zestawione z dwóch jednakowych półogniw różniących się jedynie stężeniami reagentów.

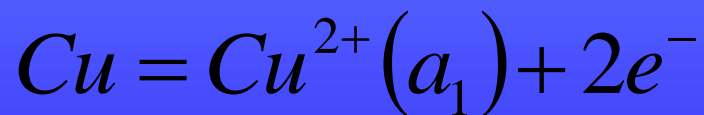


$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

w prawym półogniwie zachodzi reakcja:



w lewym półogniwie zachodzi reakcja:

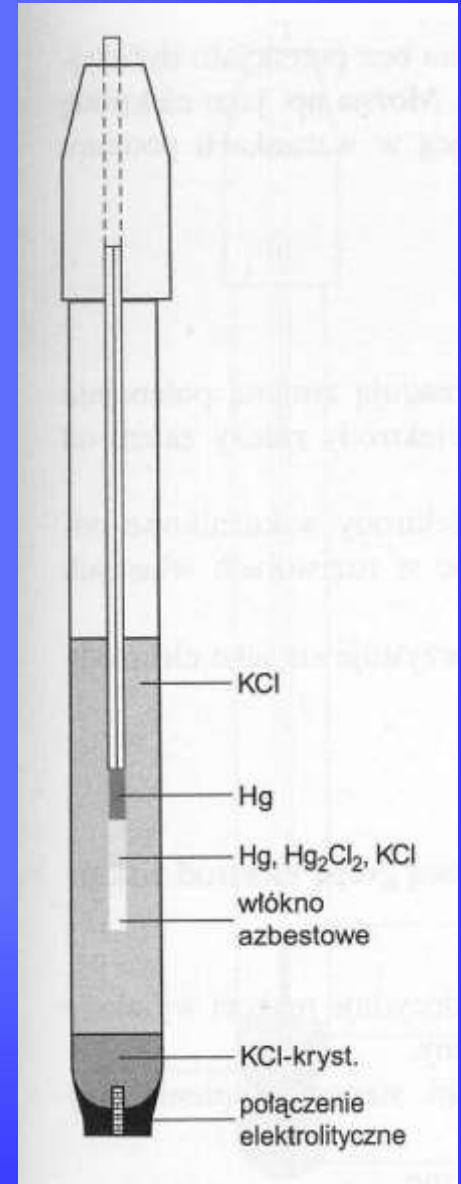


Elektrody porównawcze

Cechy idealnej elektrody porównawczej:

- Stałość potencjału
- Odtwarzalność potencjału i brak histerezy temperaturowej
- Uniwersalność zastosowań i prostota obsługi
- Mały opór elektryczny
- Odtwarzalny i niski potencjał dyfuzyjny
- Mały wypływ elektrolitu elektrody do badanego roztworu

Najczęściej elektrodami odniesienia są elektrody drugiego rodzaju: elektroda chlorosrebrowa i nasycona elektroda kalomelowa



Półogniwa jonoselektywne

- elektrody, których potencjał w określonym przedziale zależy liniowo od logarytmu aktywności danego jonu w roztworze
- mają membranę wykonaną z różnych materiałów, która selektywnie przepuszcza określone jony
- elektrody membranowe są czułe nie tylko na jon oznaczany, lecz również na inne jony występujące w analizowanym roztworze.

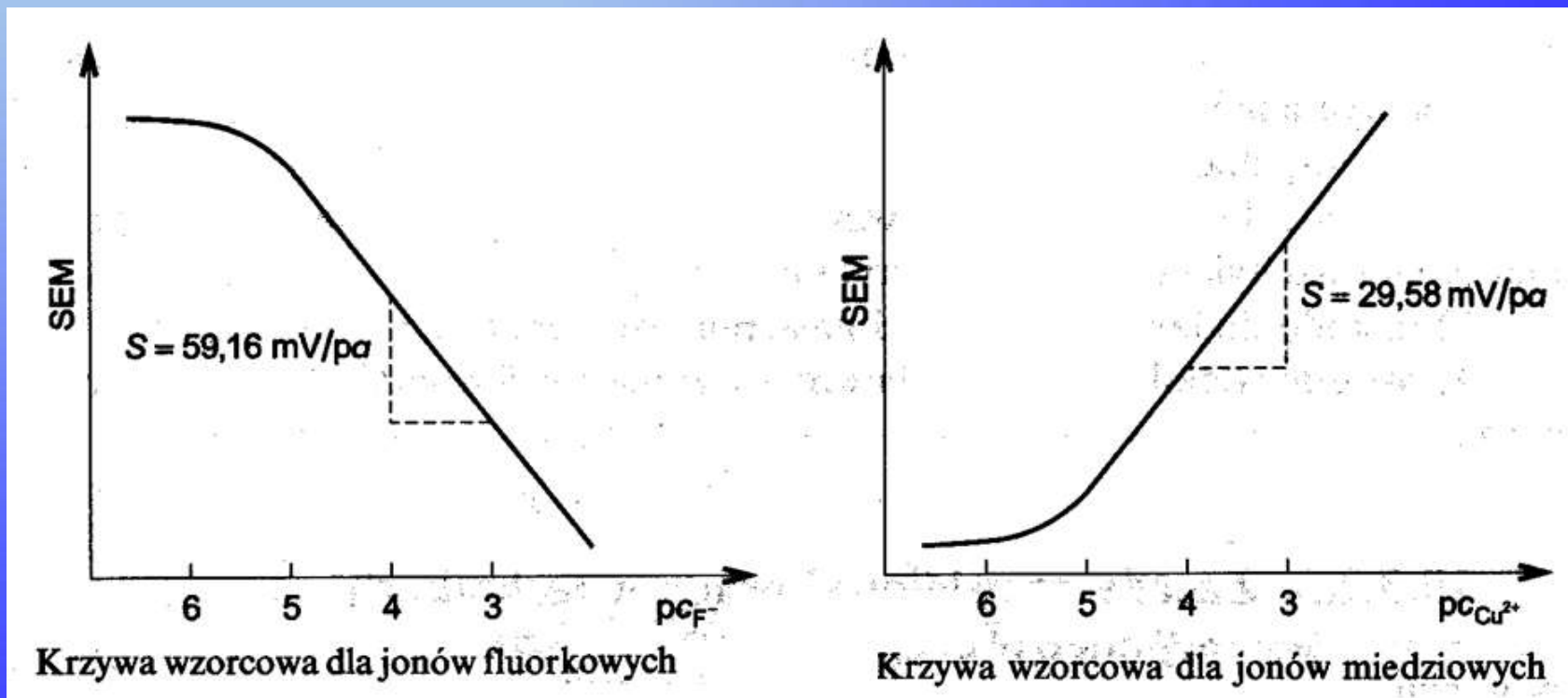


Typy półogniw

Właściwości elektrod jonoselektywnych

Zakres prostoliniowości wskazań = zakres linowej odpowiedzi elektrody
Szeroki zakres prostoliniowości zapewnia dobre pomiary w bardzo dużym zakresie stężeń

Miarą czułości jest nachylenie krzywej kalibracyjnej S/z np. dla jonów jednowartościowych ok. 59mV



Typy półogniw

Elektroda szklana - *elektroda z membraną szklaną*

$\text{Ag, AgCl} \mid 0,1 \text{ mol l}^{-1} \parallel \text{roztwór badany} \mid \text{elektroda odniesienia (NEK)}$

membrana
szklana

a - elektroda szklana:

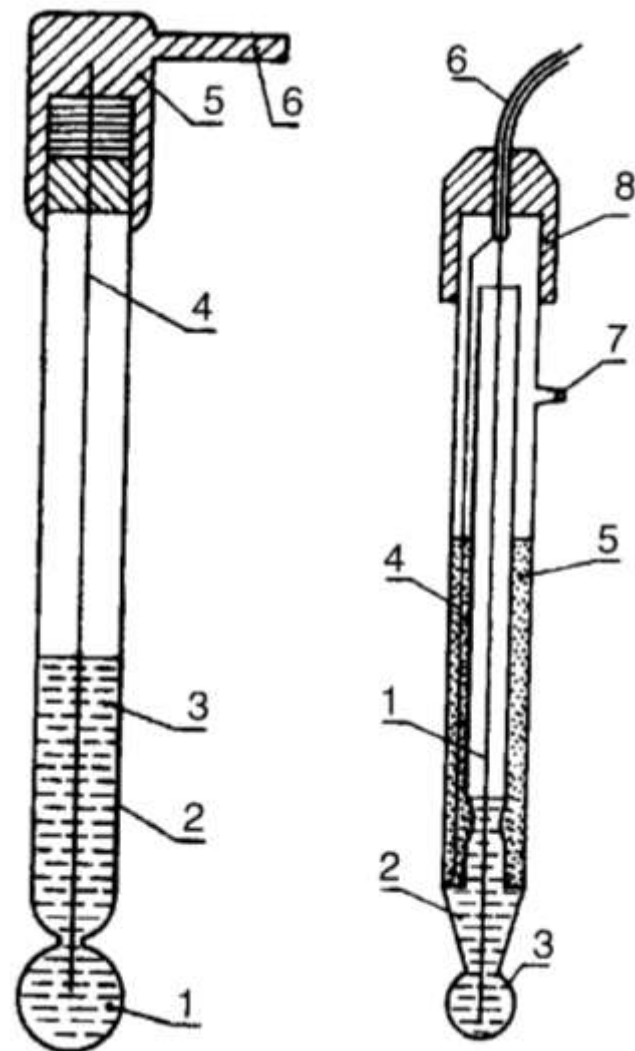
- 1-banieczka ze szkła elektrodowego
- 2-rurka szklana ze szkła wysokooporowego
- 3 - roztwór wewnętrzny (0,1M HCl)
- 4 - elektroda chlorosrebrowa
- 5 - oprawka
- 6 - zewnętrzny kontakt elektrody

b - elektroda kombinowana:

- 1 -elektroda chlorosrebrowa
- 2-roztwór wewnętrzny (0,1 M HCl)
- 3 - membrana szklana
- 4 - elektroda porównawcza chlorosrebrowa
- 5 - roztwór wewnętrzny elektrody porównawczej (nasycony KCl)
- 6 - kabel koncentryczny
- 7 - wlew roztworu wewnętrznego
- 8 - korek

Najczęściej spotykany typ elektrody szklanej to elektroda *do pomiaru pH (elektroda pehametryczna)*. Dla uproszczenia pomiarów pH produkowane są obecnie elektrody kombinowane, składające się z elektrody szklanej (pH) i chlorosrebrowej elektrody porównawczej, umieszczonych w jednym korpusie. Krzywa kalibracji elektrody szklanej pH powinna wykazywać prostoliniową zależność potencjału (E) od pH zgodnie z równaniem:

$$E = E^0 - 59,16 \text{ pH [mV]} \text{ (temp.= 298 K)}$$



a

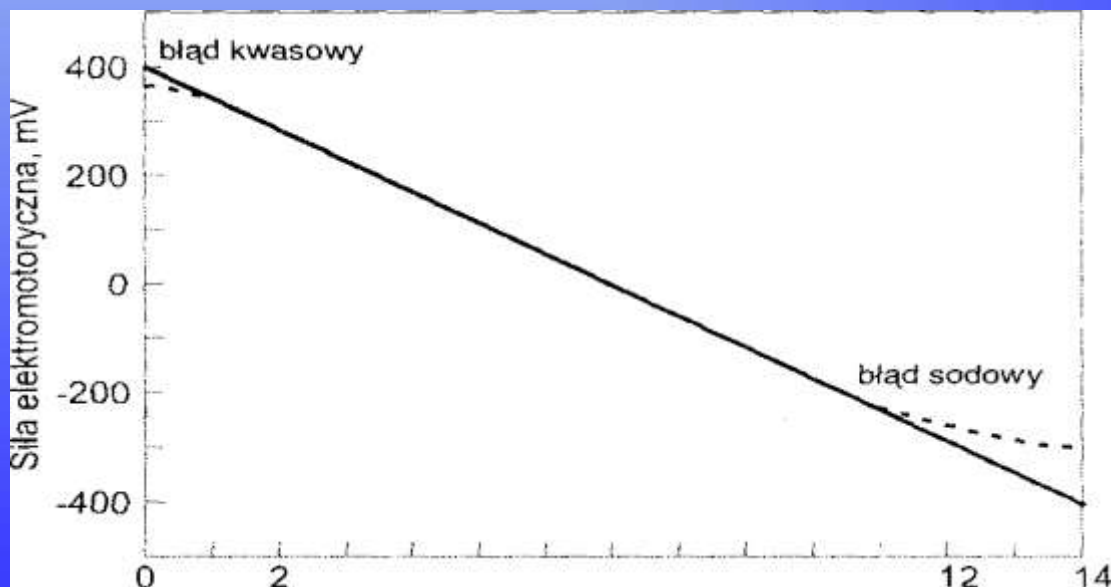
b

Typy półogniw

Elektroda szklana - *elektroda z membraną szklaną*

$$E = E^0 - 59,16 \text{ pH [mV]} \text{ (temp.= 298 K)}$$

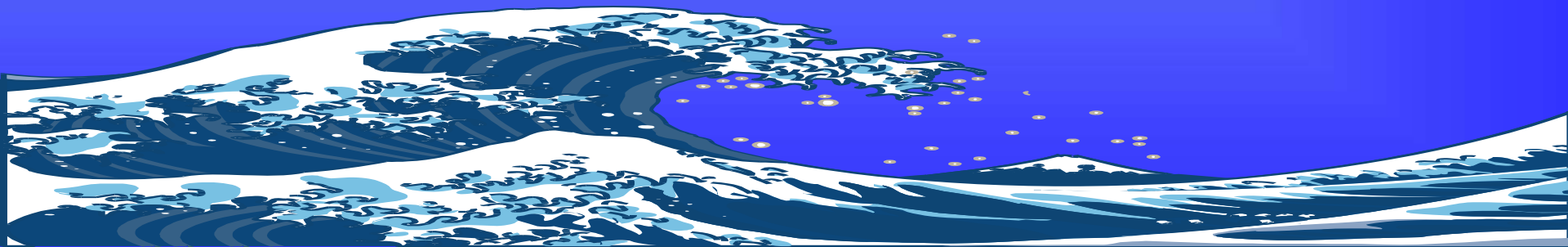
- W zakresie pH 1-10 przebieg krzywej doświadczalnej jest zgodny z teorią, poza tym zakresem występują odchylenia od przebiegu prostoliniowego. W roztworach o pH < 1 występuje tzw. błąd kwasowy i wskazywana przez wycechowany w jednostkach pH miliwoltomierz (**pehametr**) wartość pH jest wyższa od rzeczywistej.
- W roztworach silnie zasadowych o dużej zawartości jonów sodu występuje tzw. błąd sodowy. W tym zakresie $K_{H, Na} \cdot a_{Na^+} > a_{H^+}$ i na potencjał elektrody mają wpływ głównie jony sodu, co powoduje zaniżenie otrzymywanych wyników. Do pracy w wysokim zakresie pH stosuje się specjalne elektrody wykonane ze szkła litowego.



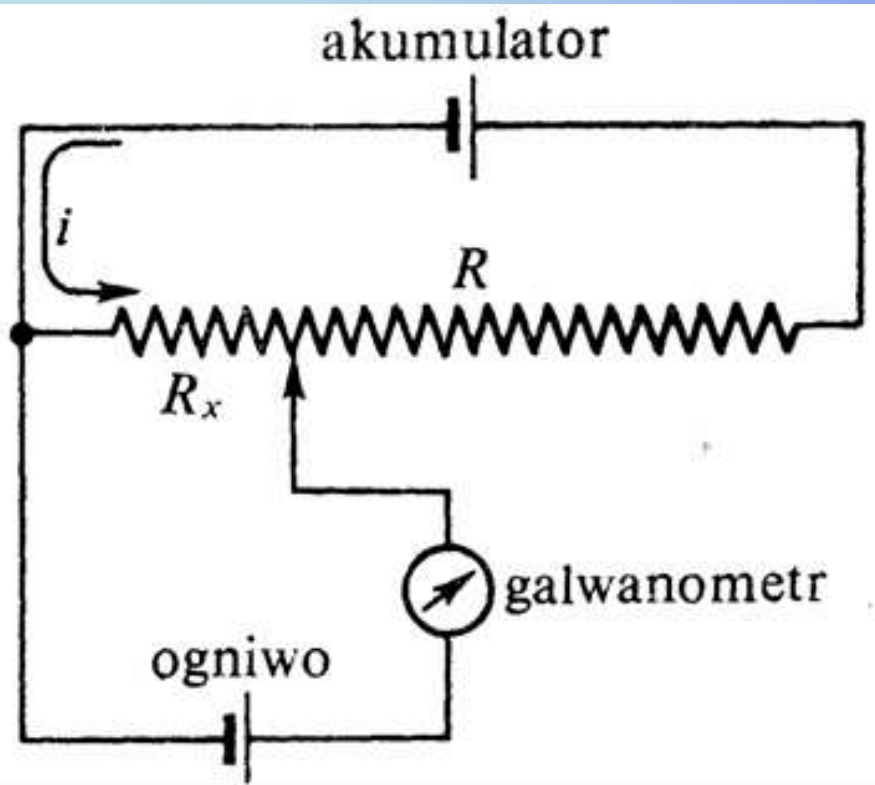
Elektrochemia

ogniwa galwaniczne

Pomiar SEM



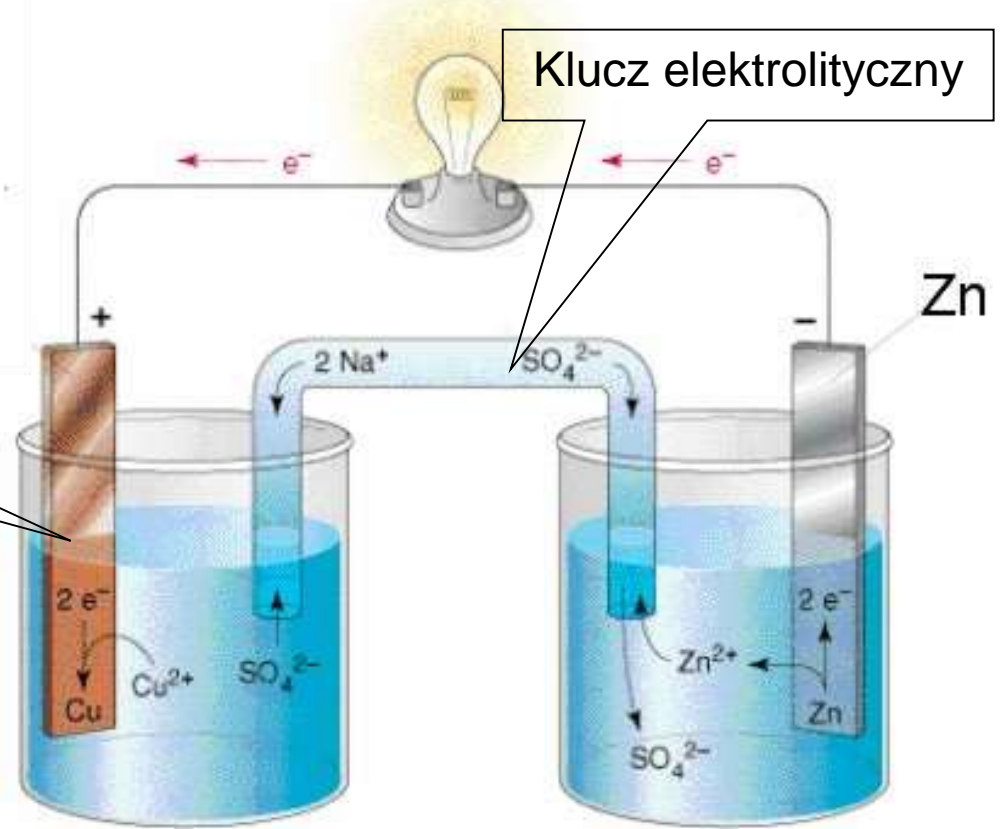
Pomiar SEM ogniwa



Katoda
redukcja

Metoda kompensacyjna

$$E_x = E_w \frac{R_x}{R_w}$$



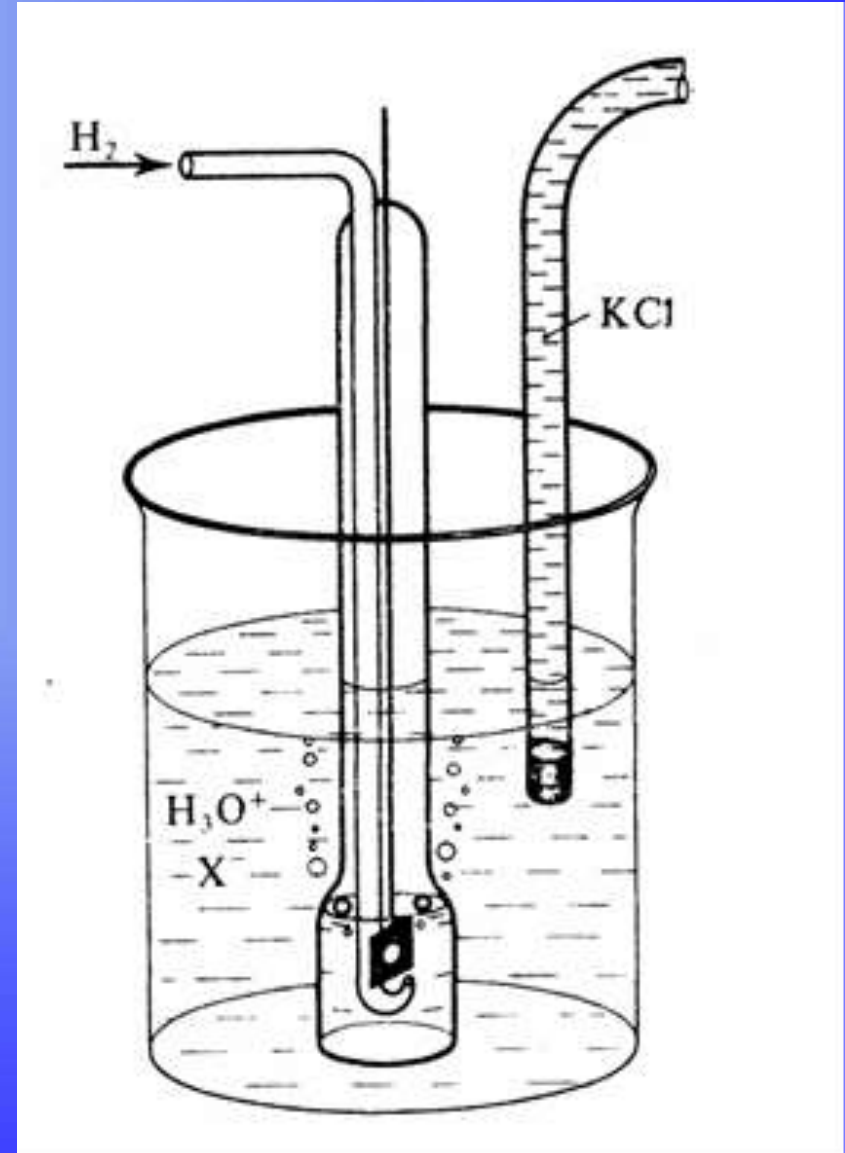
Pomiar SEM ogniwa

Potencjały standardowe

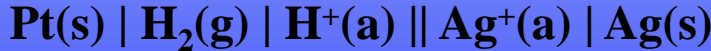
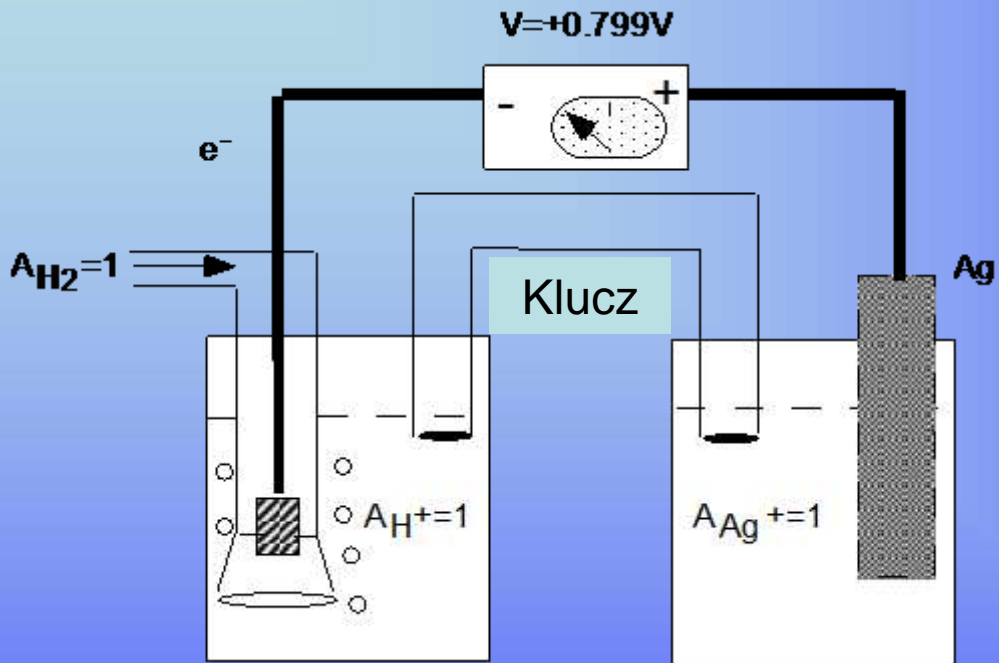
$$E^{\oplus} = E_{pr}^{\oplus} - E_l^{\oplus}$$

Standardowy potencjał półogniwa wodorowego równy jest zeru. (w każdej temperaturze!).

$$E_{H_3O^+ | H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{f_{H_2}}}$$



Potencjały standardowe



NEW



$E^0 = 0\text{V}$

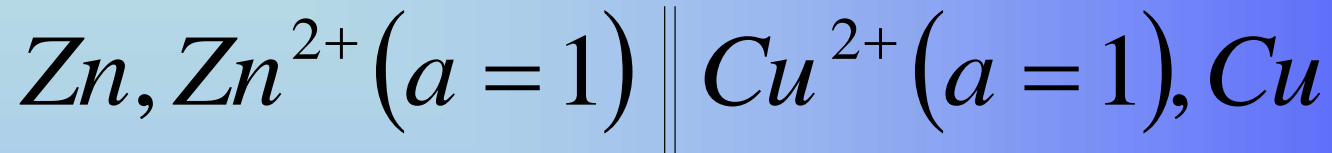
Szereg napięciowy

... silniejsze utleniacze	$E^0(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2.890
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.720
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$	0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$	0.339
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd(s)}$	-0.402
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$	-0.762
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K(s)}$	-2.936
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li(s)}$	-3.040

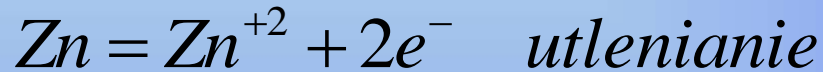
... silniejsze reduktory

Pomiar SEM ogniwa

Przykład: ogniwo Daniella



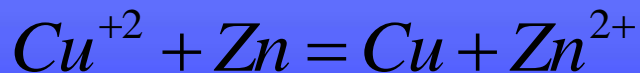
Reakcja na lewej elektrodzie:



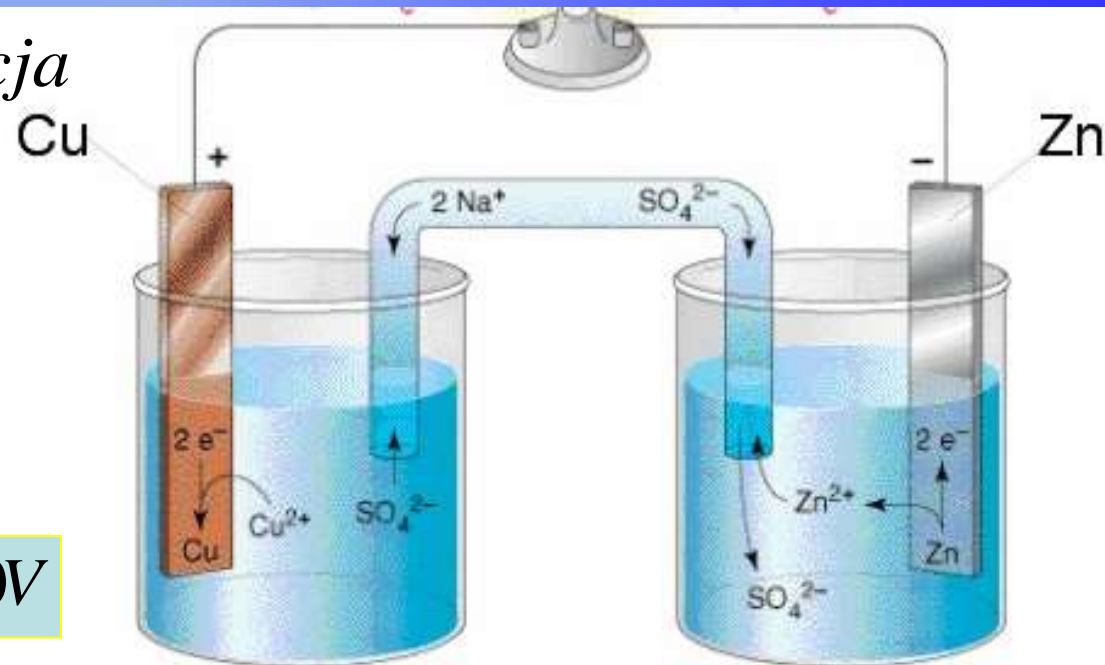
Reakcja na prawej elektrodzie:



Reakcja w ogniwie:



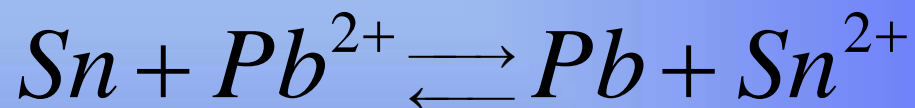
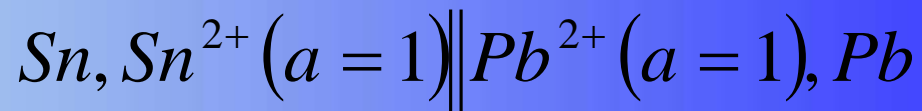
$$E_0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10V$$



Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Obliczenie stałej równowagi

Obliczyć stałą równowagi reakcji w ogniwie:



$$E_0 = -0,126 - (-0,140) = 0,014V$$

$$nFE_0 = RT \ln K \quad E_0 = \frac{0,0591}{n} \log K$$

$$0,014 = \frac{0,0591}{2} \log K \quad K = a_{Sn^{2+}} / a_{Pb^{2+}} = 2,97$$

Pomiar SEM ogniwa

Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Współczynniki aktywności elektrolitów

Ogniwo Harneda: $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(\text{aq})} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$

Reakcja: $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{AgCl} = \text{Ag} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Siła elektromotoryczna: $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\pm}^2)$

Pomiar pH

$\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl}(c) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$

elektroda wodorowa

elektroda chinhydronowa

elektroda szklana

elektroda kalomelowa:

KCl 0,1 mol dm⁻³

KCl 1,0 mol dm⁻³

KCl roztwór nasycony

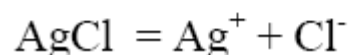
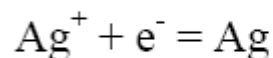
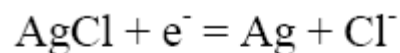
Pomiar SEM ogniwa

Przykłady zastosowań pomiarów SEM Iloczyn rozpuszczalności elektrolitów

$I_r(\text{AgCl})$

P Ag | AgCl | Cl⁻

L Ag | Ag⁺



$$K_a = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-} \equiv I_r$$

$$a_{\text{MX}_{(s)}} = 1$$

$$m_{\text{M}^+} = m_{\text{X}^-} \approx \sqrt{I_r}$$

$$E = E_p^o - E_l^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$$E = 0 \text{ (stan równowagi)}$$

$$E_p^o - E_l^o = \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$$\ln I_r(\text{AgCl}) = \frac{F(E_p^o - E_l^o)}{RT}$$

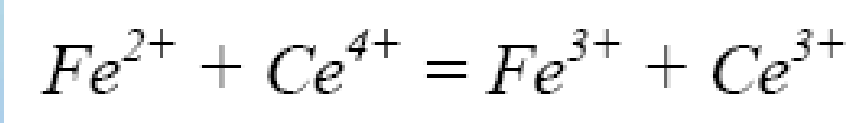
$$\ln I_r(\text{AgCl}) = \frac{96485(0,221 - 0,799)}{8,314 \cdot 298} = -22,51$$

$$I_r(\text{AgCl}) = 1,68 \cdot 10^{-10}$$

Pomiar SEM ogniwa

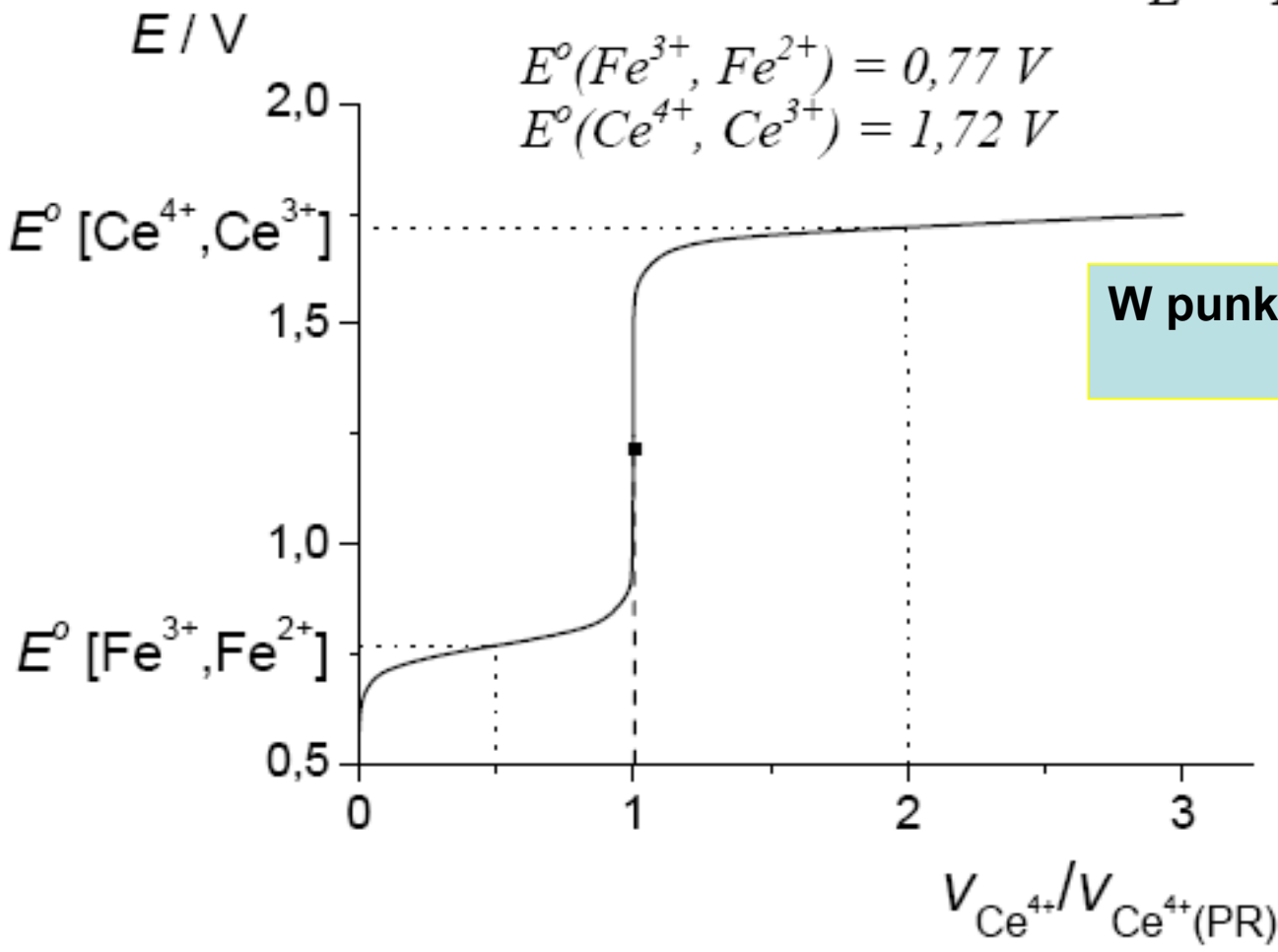
Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

Miareczkowanie potencjometryczne



$$E' = E^o_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$E'' = E^o_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}}$$



W punkcie równoważnikowym $E' = E''$

- elektroda wskaźnikowa – *potencjał zależy od stężenia substancji miareczkowanej*
- elektroda odniesienia – *potencjał jest stały*

Pomiar SEM ogniwa: pH-metria

Mierząc stężenie jonów wodorowych wkraczamy w zakres pH-metrii.

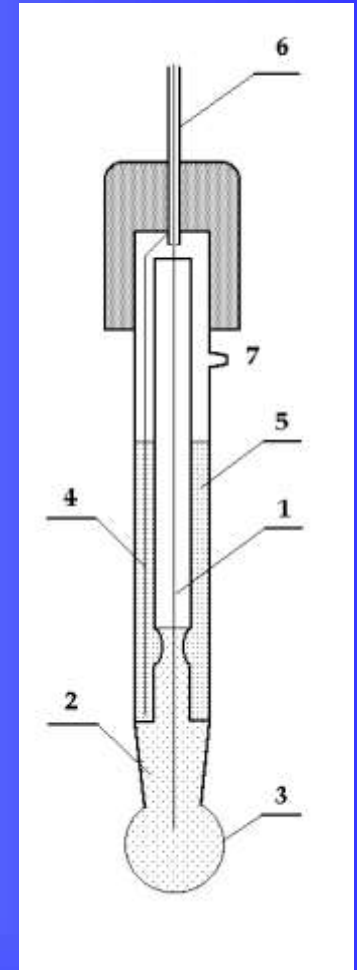
Pomiaru stężenia jonów dokonuje się praktycznie mierząc SEM ogniwa złożonego z dwóch elektrod: elektrody pracującej i elektrody odniesienia (wchodzących w skład tzw. elektrody kombinowanej)

Pehametria dzieli się na:

- **pehametrię bezpośrednią** niewymagającą buforów, a do pomiarów wykorzystywane są elektrody: wodorowa, chinhydrynowa, antymonowa;
- **pehametrię porównawczą**, która odbywa się z udziałem dwóch elektrod: jedna jest wskaźnikowa, a druga odniesienia. Metoda ta bezwzględnie wymaga stosowania przed pomiarami kalibracji roztworami buforów (te same wymogi dotyczą całej potencjometrii nie bezpośredniej).
- **Miareczkowanie potencjometryczne**

Pomiar SEM ogniwa: pH-metria

- 1 - elektroda wyprowadzająca chlorosrebrowa
- 2 - roztwór wewnętrzny elektrody chlorosrebrowej ($0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$)
- 3 - membrana szklana (niskooporowa; $100\text{-}500 \text{ MW}$)
- 4 - elektroda porównawcza chlorosrebrowa
- 5 - roztwór wewnętrzny elektrody porównawczej (nasycony roztwór KCl nasycony AgCl)
- 6 - przewód wyprowadzający sygnał
- 7 - wlew roztworu wewnętrznego



Pomiar SEM ogniwa: potencjometria

Współczesna potencjometria bezpośrednia jest zdominowana przez elektrody jonoselektywne

W pomiarach wykorzystujemy dwie drogi postępowania:

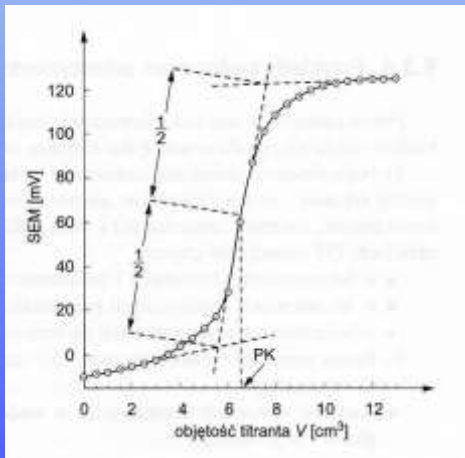
- **Metodę krzywych wzorcowych** - polega na wykreśleniu krzywej wzorcowej dzięki której można wyznaczyć nieznaną aktywność oznaczanego jonu. Możliwa do zastosowania przy szerokim prostoliniowym zakresie.
- **Metodę dodawania wzorca** - polega na przeprowadzeniu pomiarów potencjału przed i po dodaniu ilościowo odmierzonej ilości roztworu wzorcowego



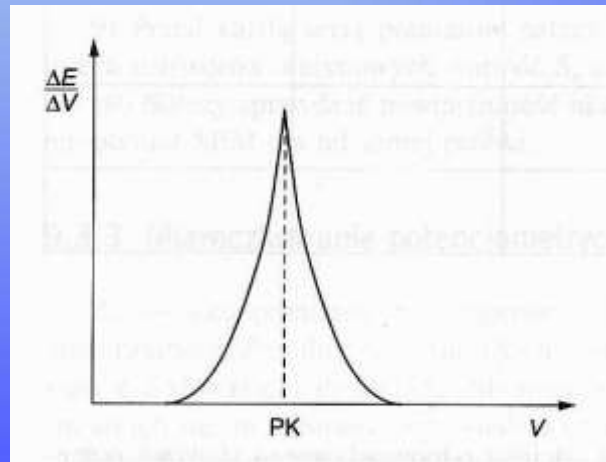
Pomiar SEM ogniwa: potencjometria

Za pomocą pomiarów potencjometrycznych można śledzić przebieg miareczkowania. Ważny jest odpowiedni dobór elektrody wskaźnikowej

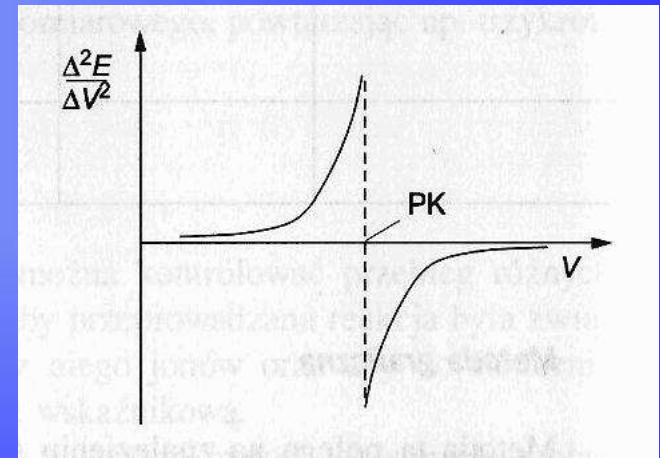
Metody wyznaczania punktu końcowego miareczkowania



metoda
graficzna



metoda pierwszej
pochodnej



metoda drugiej
pochodnej