

# Elektrochemia

## ogniwa galwaniczne

5.2.1. Ogniwa elektrochemiczne – wprowadzenie

5.2.2. Klasyfikacja półogniw

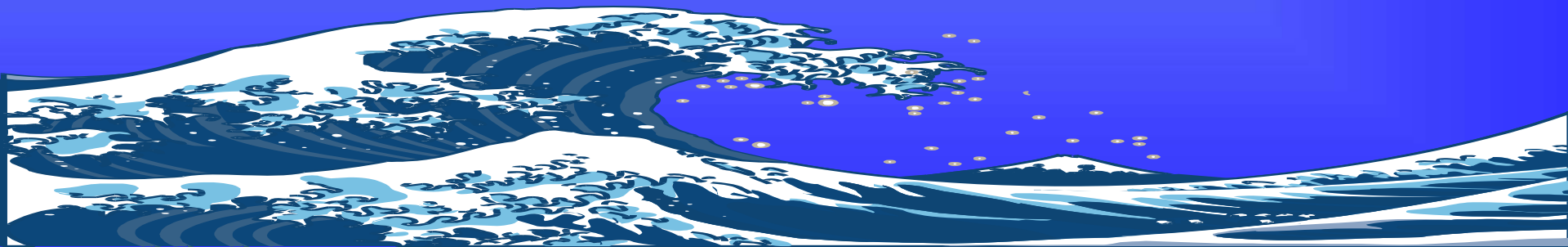
5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego; równanie Nernsta

5.2.4. Pomiar SEM ogniw galwanicznych; zastosowania

5.2.5. Kierunkowość procesów elektrochemicznych

5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

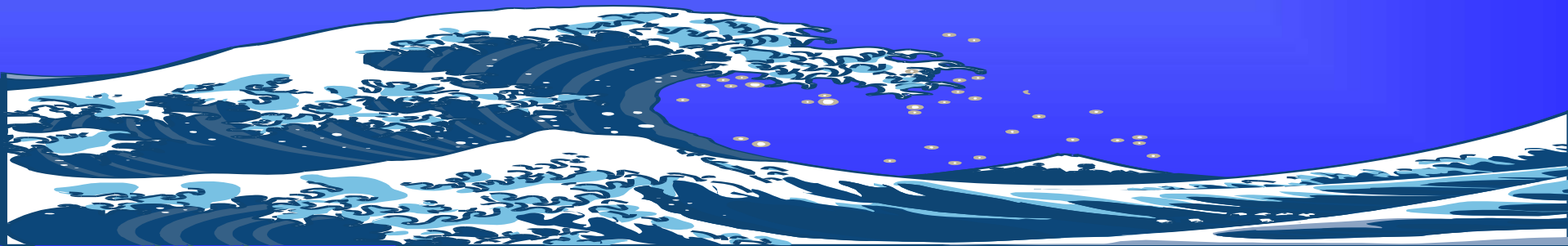
5.2.7. Biochemiczne procesy utleniania i redukcji



# Elektrochemia

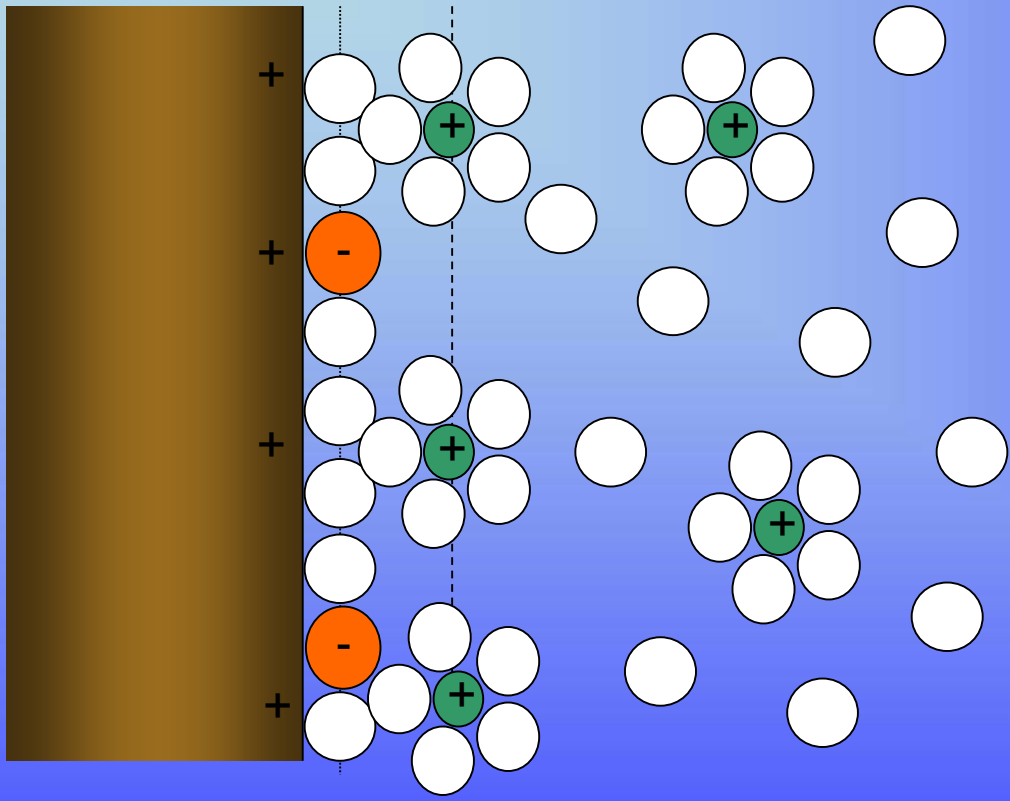
## ogniwa galwaniczne

### 5.2.1. Pojęcia podstawowe

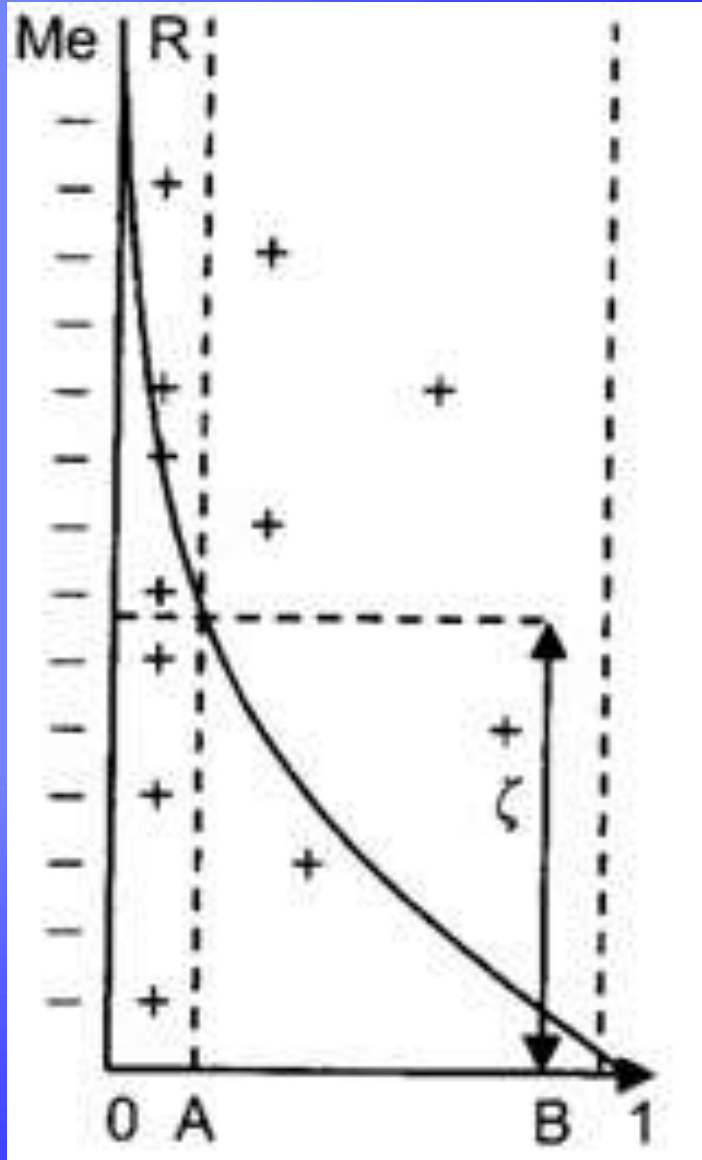


# 5.2.1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Elektryczna warstwa podwójna  
 elektroda                      elektrolit

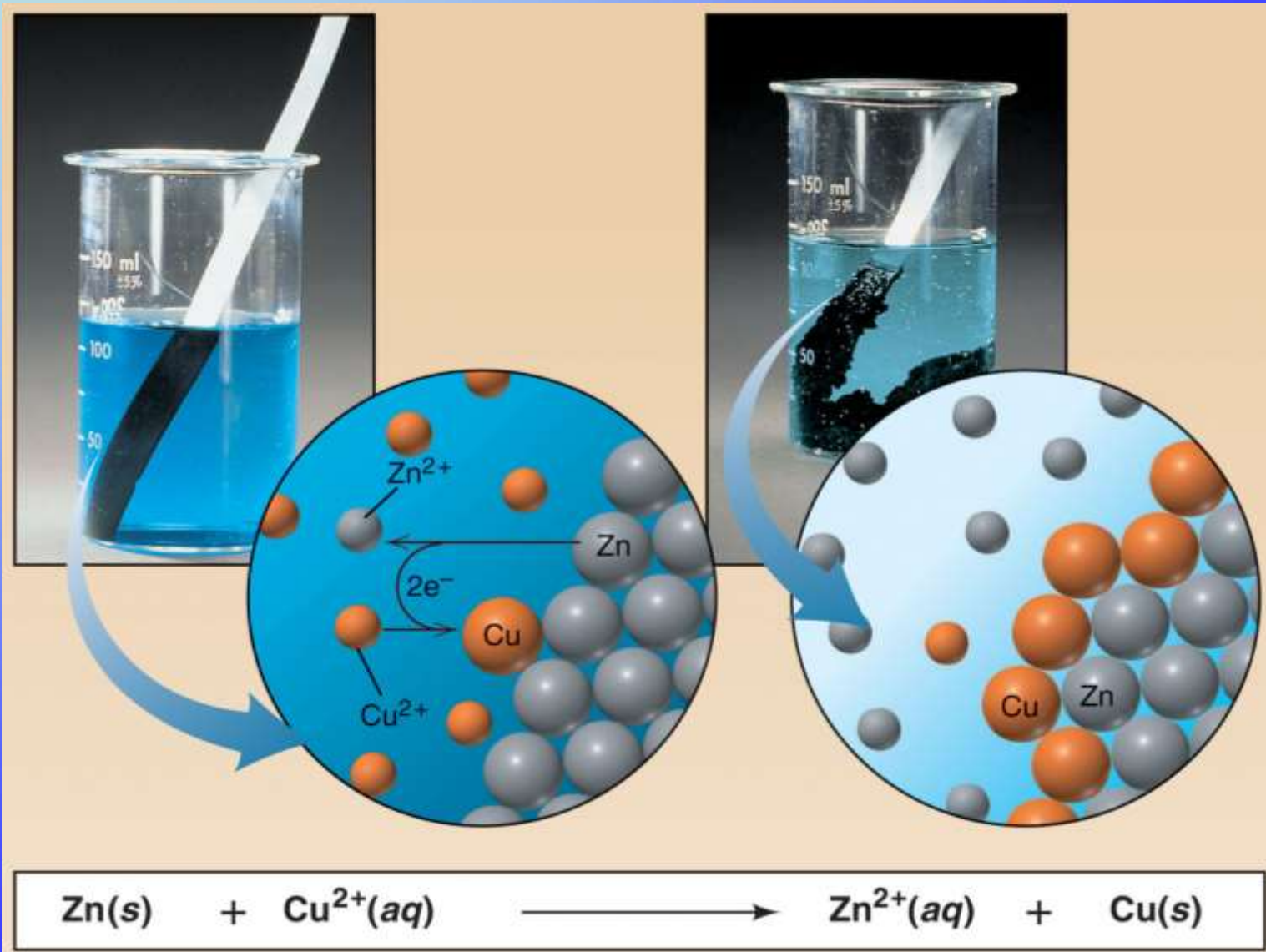


$$E = E^{\oplus} + f(a_1, a_2, \dots, a_n)$$



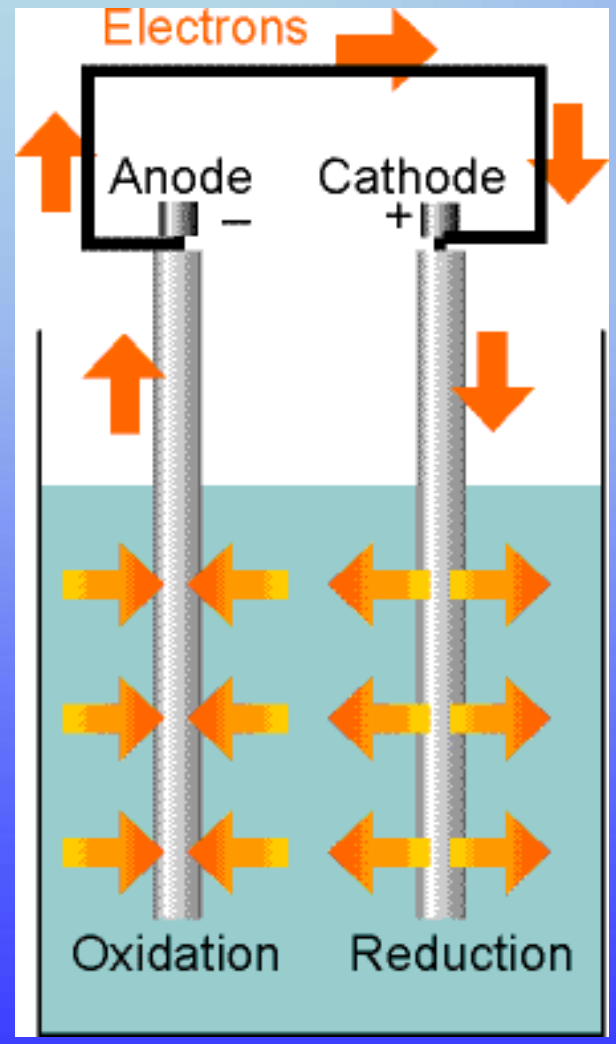
## 5.2.1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

### Elektryczna warstwa podwójna – przykład

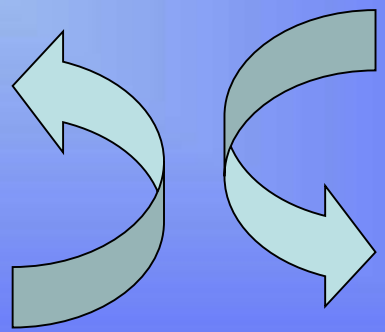


# 5.2.1. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

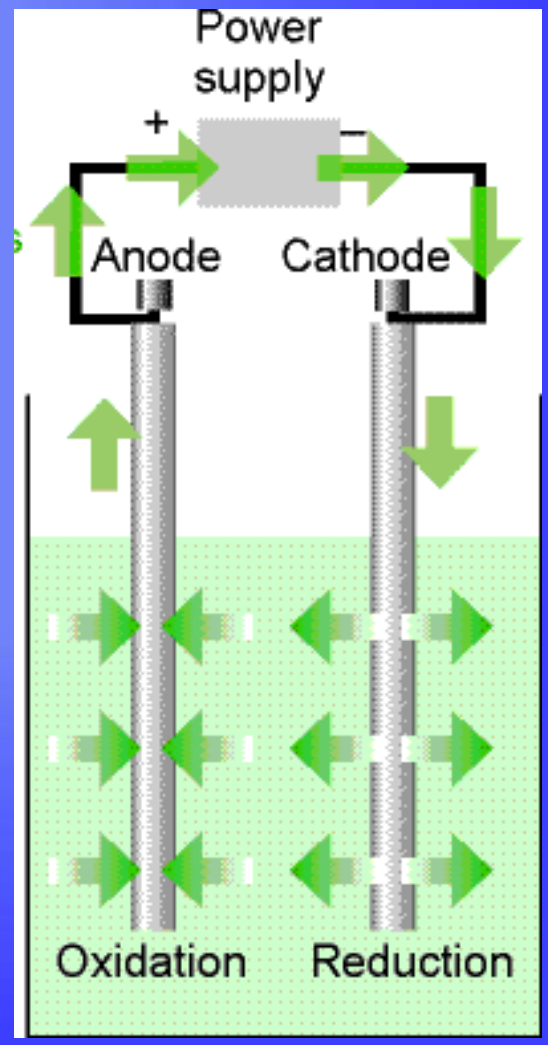
Ogniwo elektrochemiczne  
 $\Delta G < 0$



Kierunek transportu energii



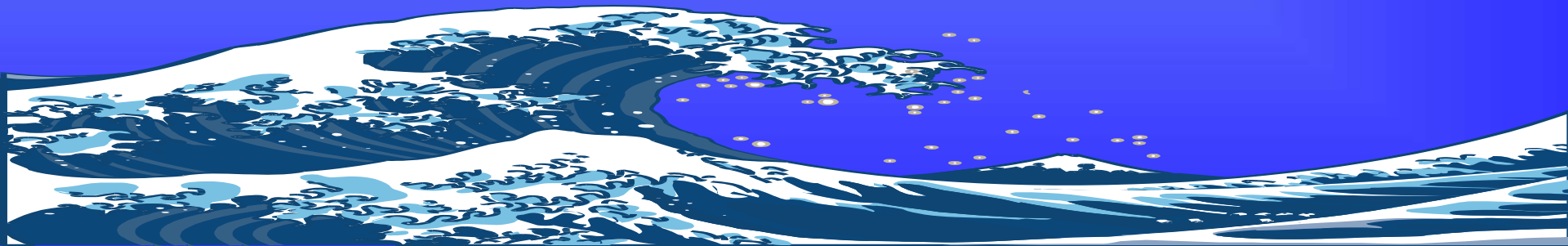
Elektrolizer  
 $\Delta G > 0$



# Elektrochemia

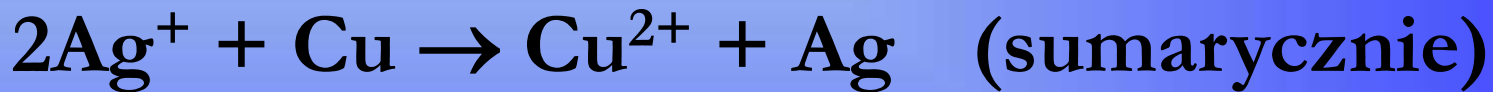
## ogniwa galwaniczne

### 5.2.2. Typy półogniw



## 5.2.2. Ogniwa elektrochemiczne - wprowadzenie

Nazewnictwo



## 5.2.2. 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 – półogniwo, w którym zachodzi proces redukcji
- Anody – półogniwo, w którym zachodzi proces utlenienia

Budowę ogniwa można przedstawić w sposób schematyczny:



**anoda | elektrolit anodowy || elektrolit katodowy | katoda**



## 5.2.2. Typy półogniwi

### Półogniwa pierwszego rodzaju

Półogniwa odwracalne względem kationu

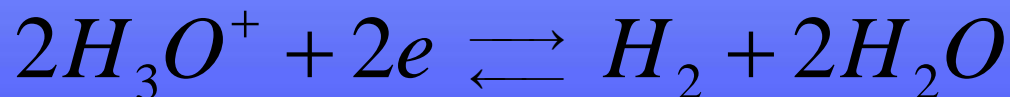
a) Półogniwa z aktywną elektrodą metalową.



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

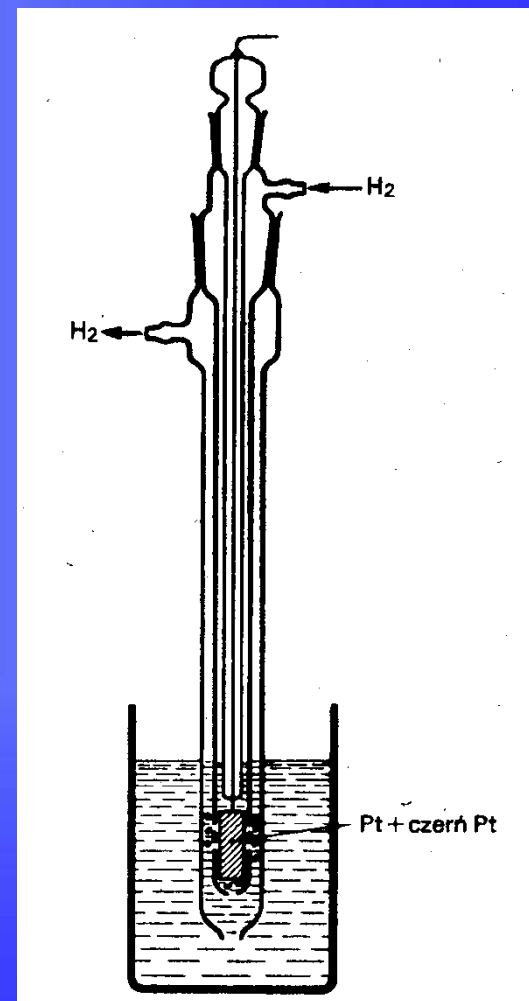
b) Półogniwa gazowe.

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:**



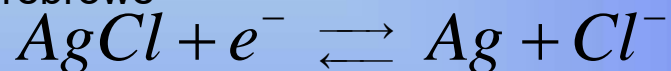
## 5.2.2. Typy półogniw

### 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

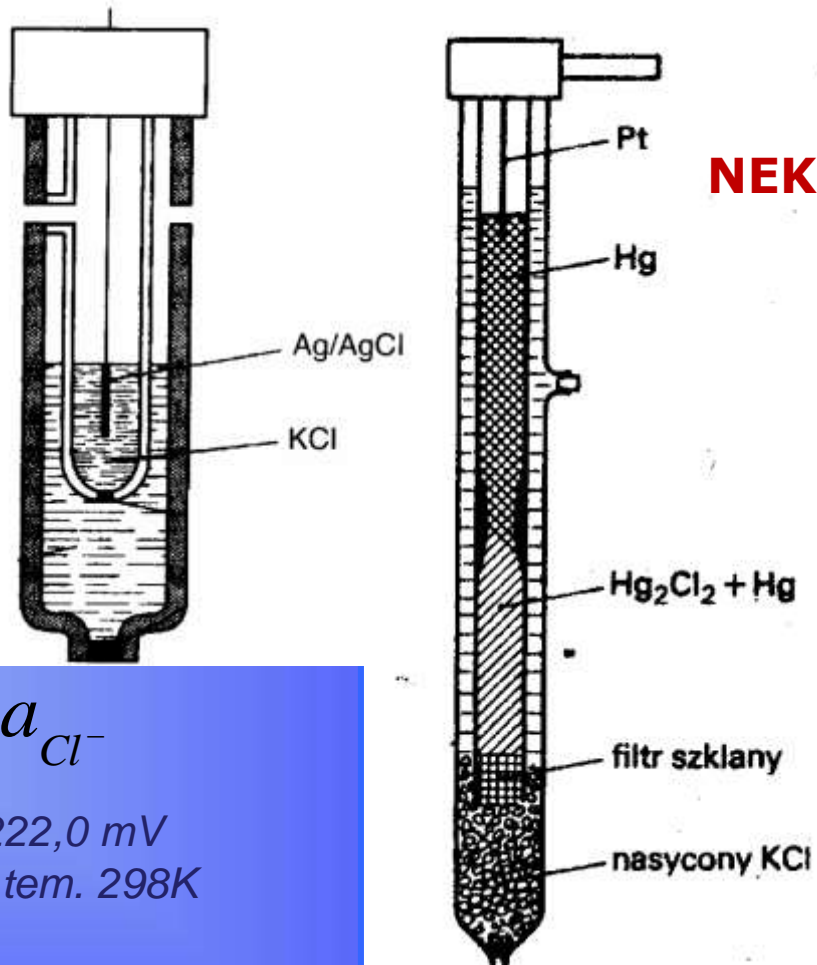


$$E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

#### 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)

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

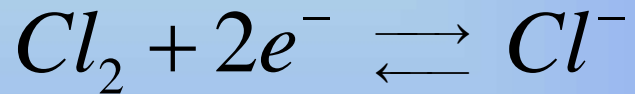
Potencjał NEK w temperaturze 298 K wynosi 242,0 mV

## 5.2.2. Typy półogniw

### Półogniwa drugiego rodzaju

#### Półogniwa odwracalne względem anionu

b) Półogniwa gazowe np. półogniwo chlorowe

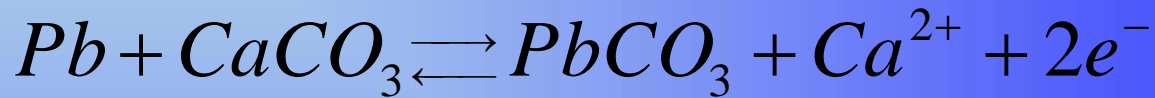
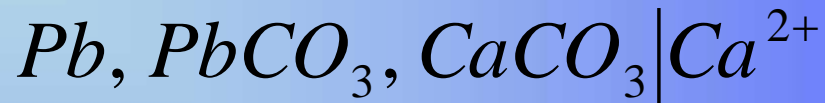


$$E_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}} = E_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}}^\oplus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{f_{\text{Cl}_2}}}$$

## 5.2.2. Typy półogniw

### Półogniwa trzeciego rodzaju

odwracalne względem wspólnego kationu.

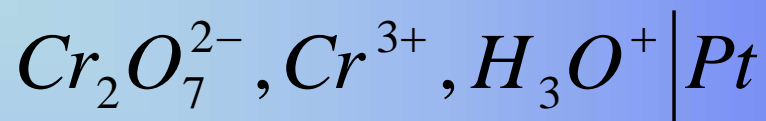


$$E = E_{PbCO_3, Ca^{2+} / Pb, CaCO_3}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Ca^{2+}]$$

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

## 5.2.2. Typy półogniw

### Półogniwa redoks

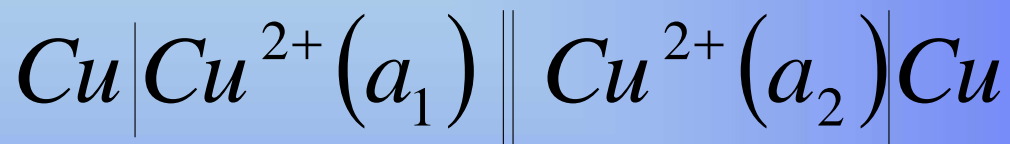


$$E_{red,ox|Pt} = E_{red,ox|Pt}^{\oplus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

## 5.2.2. Typy półogniw

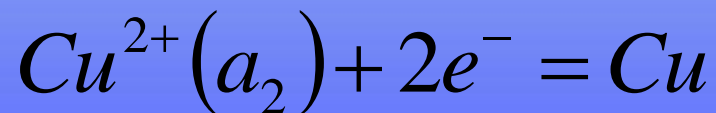
### Półogniwa stężeniowe

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

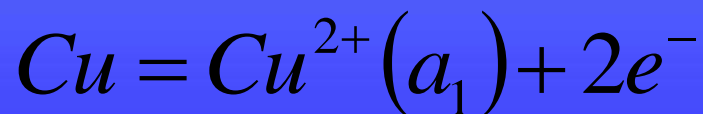


$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

w prawym półogniwie zachodzi reakcja:



w lewym półogniwie zachodzi reakcja:



## 5.2.2. Typy półogniw

### 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.



## 5.2.3. Przykłady 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:

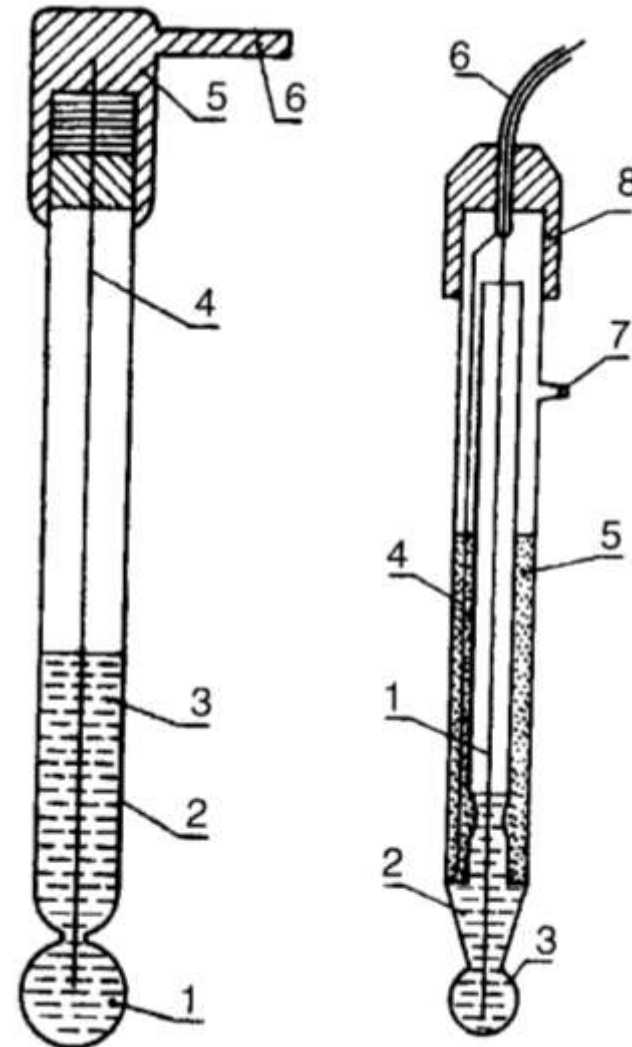
- 1-banieczka ze szkła elektrodowego
- 2-rurka szklana ze szkła wysokooporowego
- 3 - roztwór wewnętrzny (0,1M HCl)
- 4 - elektroda chlorosrebrowa
- 5 - oprawka
- 6 - zewnętrzny kontakt elektrody

#### 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:

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



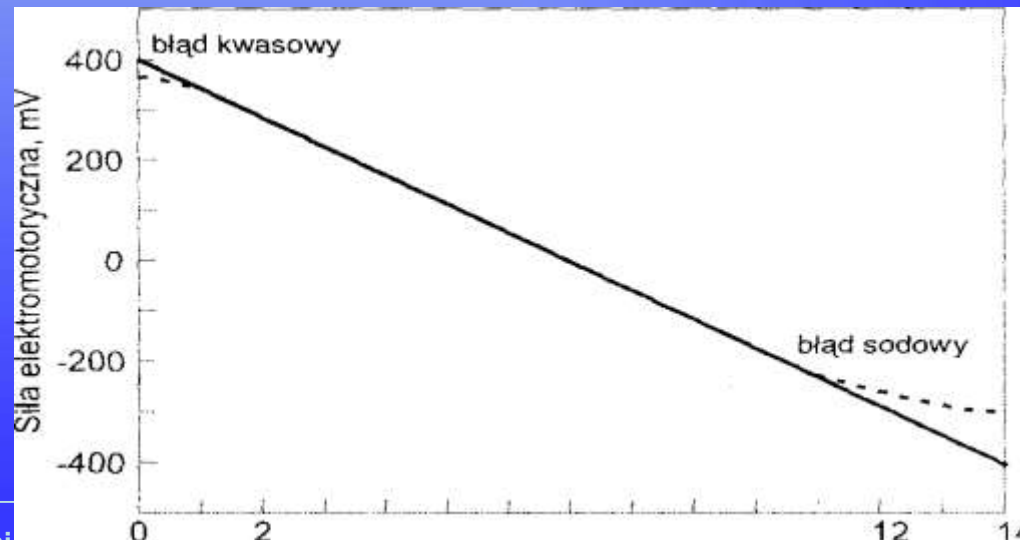


## 5.2.3. Przykłady półogniw

### 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.



## 5.2.3. Przykłady półogniw

### Elektroda szklana - *elektroda z membraną szklaną*

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

- Dla nowej elektrody współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej zbliżony jest do wartości teoretycznej 59,6 mV/pH. W miarę starzenia się elektrody współczynnik ten zmniejsza się odbiegając od wartości teoretycznej.
- Na wynik pomiaru pH mają również wpływ substancje łatwo absorbujące się na szkło, jak tłuszcze, białka, oleje i koloidy. Substancje te powinny być usunięte z roztworu przed oznaczaniem.
- Membranę elektrody szklanej trzeba przed użyciem doprowadzić do równowagi z roztworem zawierającym jony, które mają być oznaczone. Najczęściej zalecane jest pozostawienie elektrody przez 24 godziny w roztworze tych jonów o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i w takim roztworze należy ją przechowywać. Elektrode pH po namoczeniu w roztworze kwasu solnego o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  należy przechowywać w wodzie destylowanej. Podczas pomiarów cała banieczka elektrody powinna znajdować się poniżej poziomu cieczy. Banieczka elektrody szklanej jest bardzo wrażliwa na uszkodzenia mechaniczne i dlatego często osłania się ją polietylenową osłonką, żeby zapobiec stłuczeniu.
- *Elektroda sodowa* jest elektrodą szklaną wykonaną ze specjalnego szkła selektywnego względem jonów sodowych, o konstrukcji analogicznej do elektrody pehametrycznej. Jako elektrolit wewnętrzny stosowany jest chlorek sodu. Głównymi jonami przeszkadzającymi są jony  $\text{H}^+$  i  $\text{Ag}^+$ . Wytwarzane są również selektywne elektrody szklane dla innych kationów jednowartościowych, jednak wpływ jonów przeszkadzających na wyniki pomiaru jest znacznie większy niż dla elektrody pH i sodowej. Elektrody szklane wykazują trwałość do kilku lat i nie wymagają specjalnego przygotowania przed pomiarem oprócz przechowywania w roztworze oznaczanego jonu

## 5.2.3. Przykłady półogniw

### Przykłady innych elektrod

**Elektrody z membranami krystalicznymi** Membrany krystaliczne wykonuje się w postaci sprasowanej tabletki z homogenicznej mieszaniny kryształów (np.  $\text{Ag}_2\text{S}$  w elektrodzie siarczkowej czy  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgI}$  w elektrodzie jodkowej) lub z monokryształu (np.  $\text{LaF}_3$  w elektrodzie fluorkowej). Elektrody z membranami krystalicznymi przechowuje się w stanie suchym i nie wymagają one wstępnego kondycjonowania przed pomiarem.

**Elektrody z membranami heterogenicznymi** Membrany heterogeniczne wykonywane są z trudno rozpuszczalnych soli (np.  $\text{CdS}$  w elektrodzie kadmowej) lub związków kompleksowych oznaczanych jonów zawieszonych w obojętnym nośniku, np. PCW lub gumie silikonowej. Wymagają kondycjonowania przed pierwszym użyciem w ciągu ok. 2 godzin, w roztworze oznaczanego jonu o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Nie można dopuszczać do wyschnięcia i porysowania powierzchni membrany.

**Elektrody z membranami ciekłymi** Funkcję membrany spełnia porowata płytka lub półprzepuszczalna membrana polimeryczna nasycona roztworem elektroaktywnego związku, (np. ciekłego wymiennicza jonowego) w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą. Stosuje się również elektrody z membranami heterogenicznymi wykonanymi ze związku elektroaktywnego zawieszzonego w obojętnym, plastyfikowanym polimerze.

**Elektrody enzymatyczne** Elektrody enzymatyczne mają zastosowanie do analizy związków organicznych, w tym aminokwasów. Wykorzystuje się w nich selektywną reakcję rozkładu analizowanej substancji, pod wpływem enzymu, na prostsze jony, które mogą być oznaczane za pomocą innych elektrod jonoselektywnych. Enzym jest zazwyczaj наносzony na półprzepuszczalną membranę oddzielającą analizowany roztwór od elektrody pomiarowej.

## 5.2.3. Przykłady półogniw

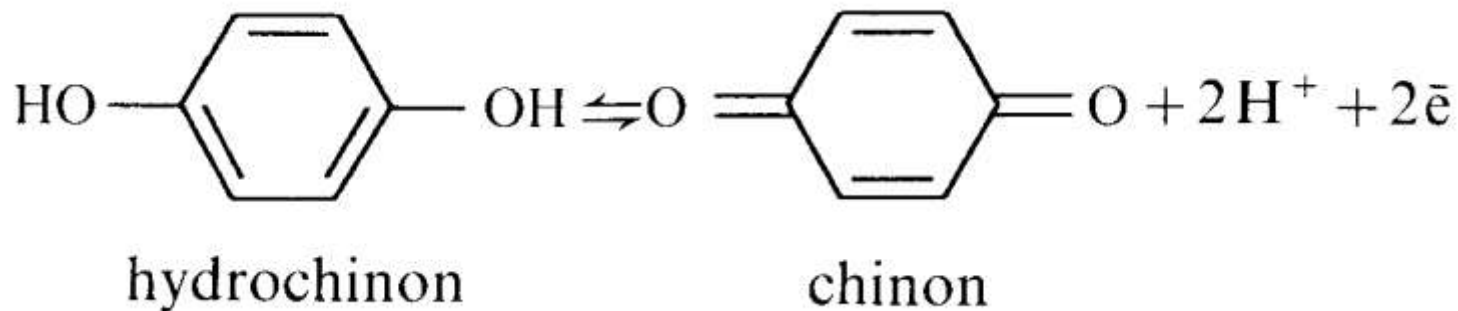
### Przykłady innych elektrod

Znane są elektrody gazowe służące do oznaczania  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , tlenków azotu  $\text{NO}_x$  i inne. Wykorzystuje się w nich chemicznie obojętną membranę, przez którą mogą dyfundować gazy, a nie przedostają się znajdujące się w analizowanym roztworze jony. Gazy po przejściu przez membranę reagują z wodą. W wyniku reakcji powstają jony  $\text{H}^+$  lub  $\text{OH}^-$  zmieniając pH elektrolitu znajdującego się za membraną. Zmiany te rejestrowane są za pomocą pehametrycznej elektrody kombinowanej (elektroda wskaźnikowa szklana i elektroda porównawcza w jednej obudowie). Jako elektrolity wykorzystywane są roztwory o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  zawierające jony  $\text{NH}_4^+$  (elektroda  $\text{NH}_3$ ),  $\text{HCO}_3^-$  (elektroda  $\text{CO}_2$ ) lub  $\text{HSO}_3^-$  (elektroda  $\text{SO}_2$ ). Przy stałym stężeniu tych jonów wskazania elektrody szklanej są proporcjonalne do stężenia gazu rozpuszczonego w analizowanej próbce wody. Elektrody gazowe powinny być przechowywane w roztworach o takim samym składzie jak ich elektrolity wewnętrzne.

## 5.2.3. Przykłady półogniw

### Elektroda chinhydronowa

Elektroda chinhydronowa jest przykładem elektrody redoks.



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

## 5.2.2. Przykłady półogniw

Napisać równania reakcji oraz wyrażenia wiążące potencjał półogniwa z aktywnościami reagentów.

### $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd} (\text{Hg})$



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

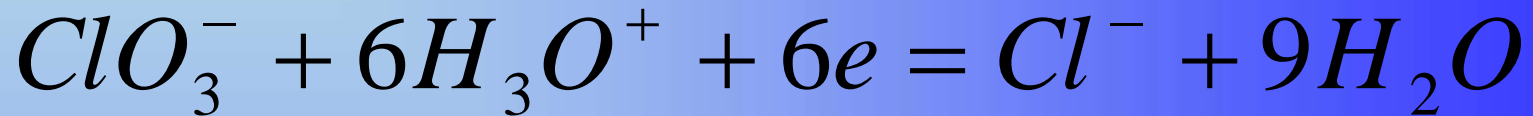


$$E = E^{\oplus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

## 5.2.2. Przykłady półogniw

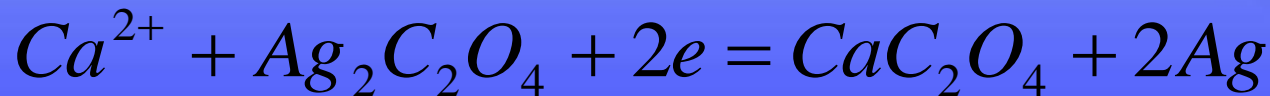
Napisać równania reakcji oraz wyrażenia wiążące potencjał półogniwa z aktywnościami reagentów.

**$\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  | Pt;**



$$E_{\text{ClO}_3^-, \text{Cl}^- | \text{Pt}} = E_{\text{ClO}_3^-, \text{Cl}^- | \text{Pt}}^{\oplus} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{ClO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^6}{a_{\text{Cl}^-}}$$

**$\text{Ca}^{2+}$  |  $\text{CaC}_2\text{O}_4$   $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $\text{Ag}$**

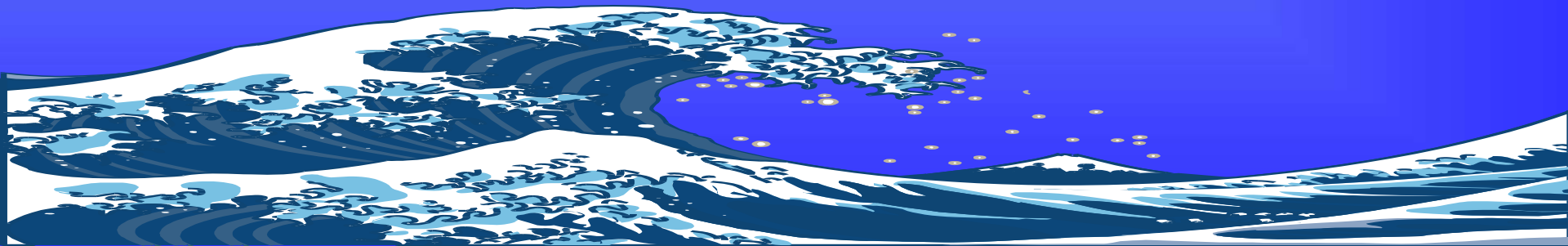


$$E_{\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Ag}} = E_{\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Ag}}^{\oplus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

# Elektrochemia

## ogniwa galwaniczne

### 5.2.3. Termodynamika ogniw





## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Równanie Nernsta

Różnicę potencjałów elektrod ogniwa w warunkach quasi-statycznego przepływu ładunku nazywa się **siłą elektromotoryczną (SEM) ogniwa**:

Praca przeniesienia ładunku  $q$  w polu o różnicy potencjałów  $d\varphi$ :

$$\overline{W}_{el} = dq \int_1^2 d\varphi = dq(\varphi_2 - \varphi_1)$$

$$\left(\overline{W}_{el}\right)_{quasi-stat.} = Edq$$

Elementarna praca elektryczna wykonana w quasi-statycznym procesie izotermiczno-izobarycznym jest równa zmianie entalpii swobodnej:

$$dG = \overline{W}_{el} = Edq$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

Z drugiej strony zmiana entalpii swobodnej układu związana jest z przebiegiem reakcji chemicznej, a miarę tego przebiegu stanowi zmiana liczby postępu reakcji:

$$A = -E \frac{dq}{d\xi} \quad \frac{dq}{d\xi} = -n \cdot F$$

$$dG = -Ad\xi \\ -Ad\xi = Edq$$

$F$  oznacza stałą Faradaya.

Podstawowe równanie termodynamiczne ogniwa elektrochemicznego:

$$A = nEF$$

$$A = RT \ln \frac{K_m(T, p)}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots}$$

Po podstawieniu otrzymuje się wzór **Nernsta**:

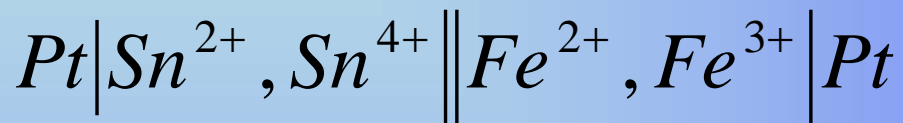
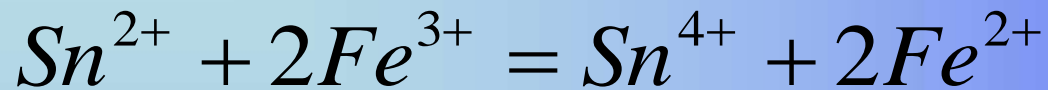
$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(a_r^{v_r} a_s^{v_s} \dots\right)_{prod}}{\left(a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots\right)_{substr}}$$

gdzie jest standardową siłą elektromotoryczną.

$$E^o = \frac{RT}{nF} \ln K_m = \frac{A^o}{nF}$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

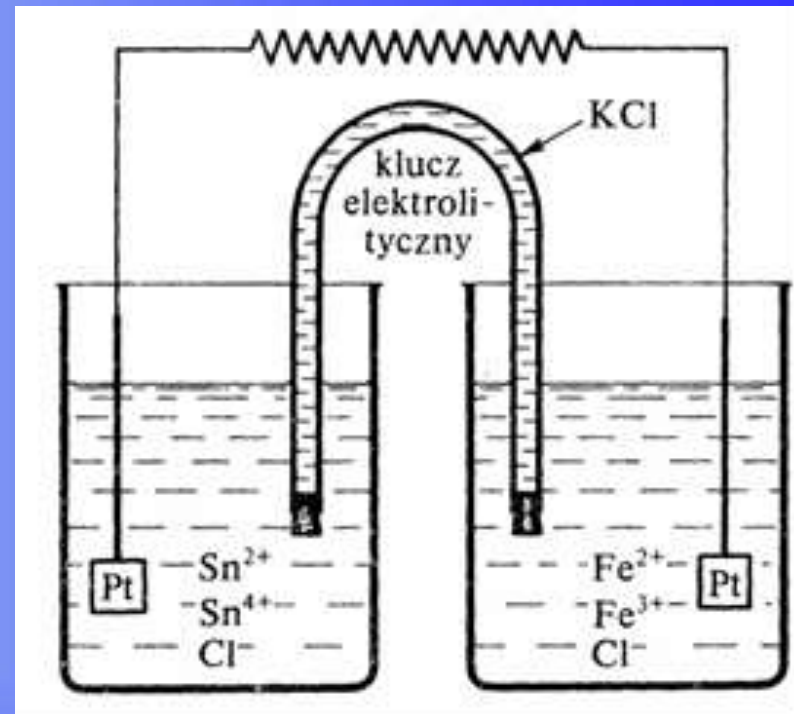
Przykład: Napisać równanie Nernsta dla reakcji



Reakcje utlenienia:



Reakcje redukcji:



$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Entalpia swobodna oraz stała równowagi

Korelacje SEM z wartością entalpii swobodnej:

Q jest ilorazem aktywności produktów i substratów reakcji.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = E_{ox}^\circ + E_{red}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

n = liczba elektronów biorących udział w procesie

F = stała Faraday'a =  $9.6487 \cdot 10^4$  C/mol e<sup>-1</sup> =  $9.6487 \times 10^4$  J/V mol e<sup>-</sup>

T = 298.2 K

R =  $8.314 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol K

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

Korelacja pomiędzy danymi termodynamicznymi i elektrochemicznymi

**Dane kalorymetryczne**

$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**Dane elektrochemiczne**

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$\Delta G^\circ$

$\Delta E^\circ$

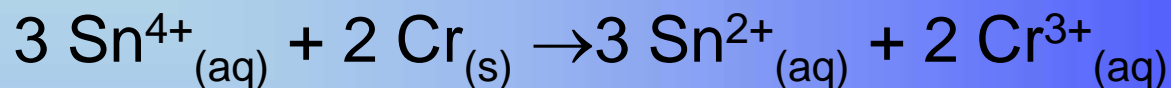
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$E^\circ = \frac{0.02569}{n} \ln K$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Przykład

Obliczenie wartości zmian entalpii swobodnej reakcji znając wartości potencjałów półogniw.



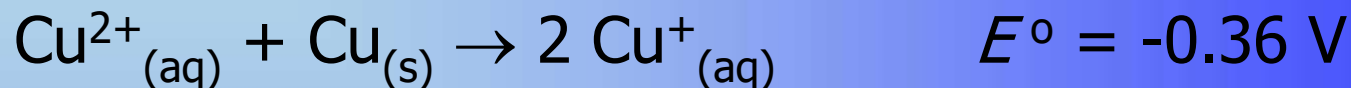
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -6 \cdot 96500 \text{ J} \cdot 0.89 \text{ V} = -5.2 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Przykład

Obliczenie stałej równowagi procesu elektrodowego:



$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad E^{\circ} = \frac{0.02569}{n} \ln K$$

$$\ln K = \frac{nE^{\circ}}{0.02569} = \frac{2 \cdot (-0.36)}{0.02569}$$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Entropia i entalpia procesów elektrochemicznych

Z II zasady termodynamiki wynika, że:

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta S_r = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, \xi}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H_r = nF \left[ T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, \xi} - E \right]$$

Wniosek: gdy współczynnik temperaturowy SEM ogniwa jest dodatni ( $\Delta S > 0$ ), wówczas praca, jaką można z ogniwa uzyskać, jest większa od bezwzględnej wartości ciepła egzotermicznej reakcji przebiegającej w ogniwie.



## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Przykład

Dla reakcji przebiegającej w ogniwie  $\Delta H/\Delta G = 1,25$ . Czy reakcja w ogniwie jest egzo- czy endotermiczna? Jak zmienia się SEM z temperaturą?

Jeżeli reakcja przebiega samorzutnie to  $\Delta G < 0$ . Zatem  $\Delta H$  musi mieć ten sam znak czyli reakcja jest **egzotermiczna**. Ze stosunku  $\Delta H/\Delta G = 1,25$  -wynika, że:

$$|\Delta H| > |\Delta G|$$

Z równania Gibbsa-Helmholtza zastosowanego do reakcji w ogniwie mamy:

$$-nFT \left( \frac{dE}{dT} \right)_P = \Delta G - \Delta H < 0$$

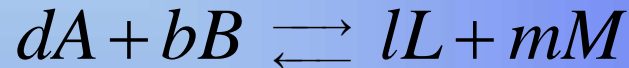
Ponieważ wartości  $n$ ,  $F$ ,  $T$  są zawsze dodatnie współczynnik  $dE/dT < 0$ .  
Wniosek SEM maleje ze wzrostem temperatury.

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Czynniki wpływające na wartość SEM

$$\Delta G = -nFE$$

Zmianę entalpii swobodnej towarzyszącą dowolnej reakcji chemicznej:



$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

Q jest ilorazem aktywności produktów i substratów reakcji.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Z równania tego wynika, że w stałej temperaturze SEM zależy od:

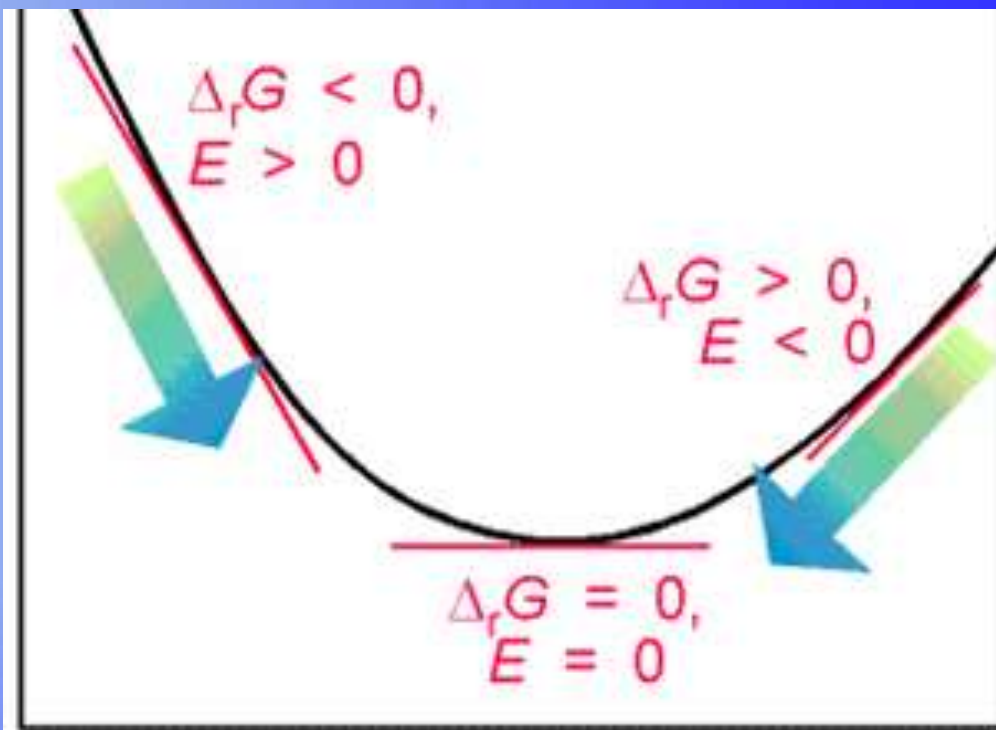
- od rodzaju elektrod i reakcji przebiegającej w ogniwie, czego wyrazem jest stała  $K$
- od stosunku aktywności produktów i substratów reakcji, czego wyrazem jest wielkość  $Z$

## 5.2.3. Termodynamika ogniwa galwanicznego

### Czynniki wpływające na wartość SEM

➤ Jeżeli aktywności produktów i substratów są jednostkowe, tzn. składniki reagujące w ich stanach standardowych, to  $Q=1$  oraz

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$



	procesy samorzutne	procesy nie samorzutne	stan równowagi
<b>SEM</b>	>0	<0	=0
<b>ΔG°</b>	<0	>0	=0
<b>K</b>	Q>K	Q<K	Q=K
	ogniwo galwaniczne	ogniwo elektrolityczne	zepsuta bateria

im mniejsza wartość  $G^{\circ}$   
tym większy potencjał  
elektrodowy

Konwencja Sztokholmska:

SEM ogniwa jest dodatnia gdy w ogniwie elektrochemicznym przebiega reakcja samorzutna, a ujemna, gdy reakcja jest wymuszona.

- z lewej strony zapisu schematu ogniwa umieszcza się zawsze elektrodę ujemną, a po prawej stronie elektrodę dodatnią
- jeżeli reakcja w ogniwie przebiega samorzutnie, to na lewej elektrodzie (ujemnej) przebiega zawsze reakcja utleniania, a na prawej (dodatniej) reakcja redukcji.
- Reakcja przebiegająca w ogniwie jest sumą tych dwóch procesów elektrodowych, a siła elektromotoryczna SEM ogniwa  $E$  jest równa różnicy potencjałów elektrod tworzących ogniwo.

## Uzasadnienie

Dla ogniwa odwracalnego:

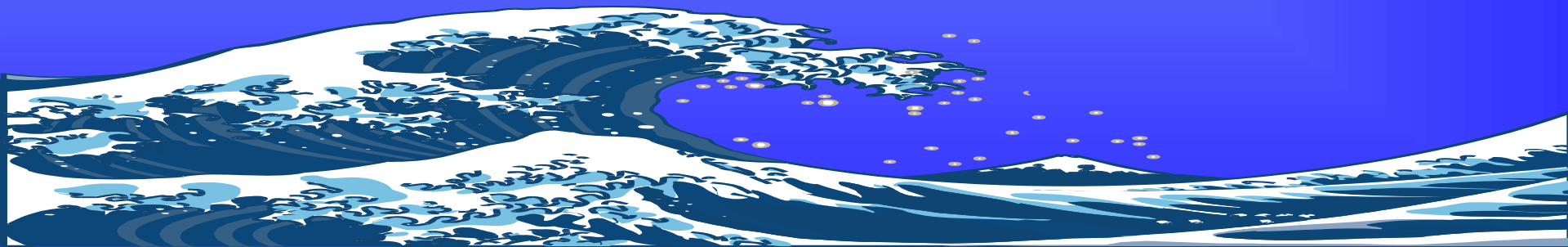
$$-\Delta G = nEF$$

**Ponieważ dla reakcji samorzutnej  $\Delta G < 0$  zatem SEM  $> 0$**

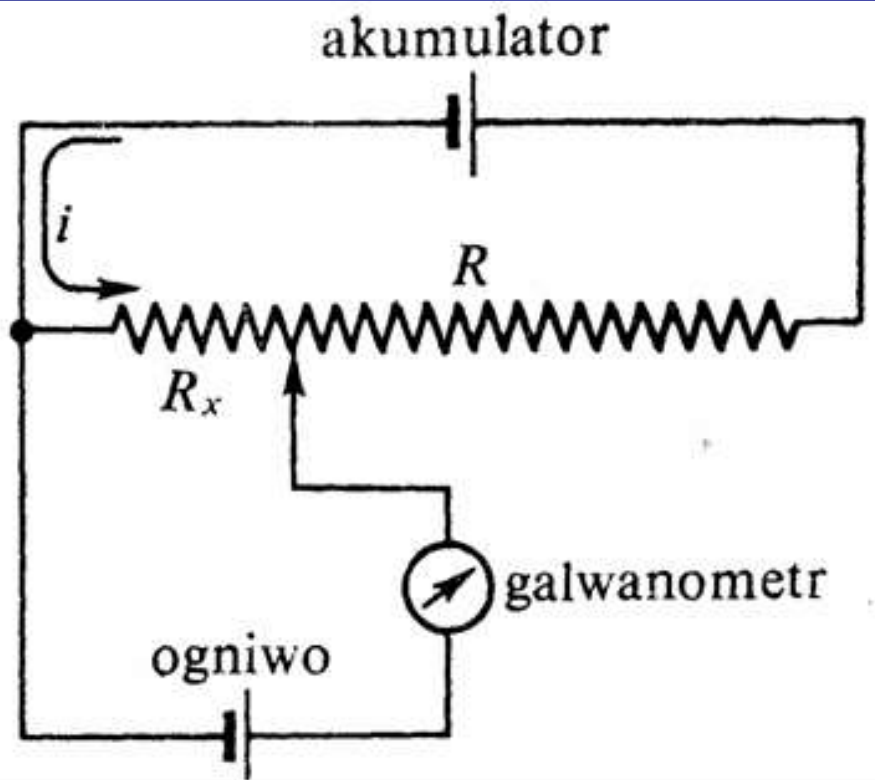
# Elektrochemia

## ogniwa galwaniczne

### 5.2.4. Pomiar SEM



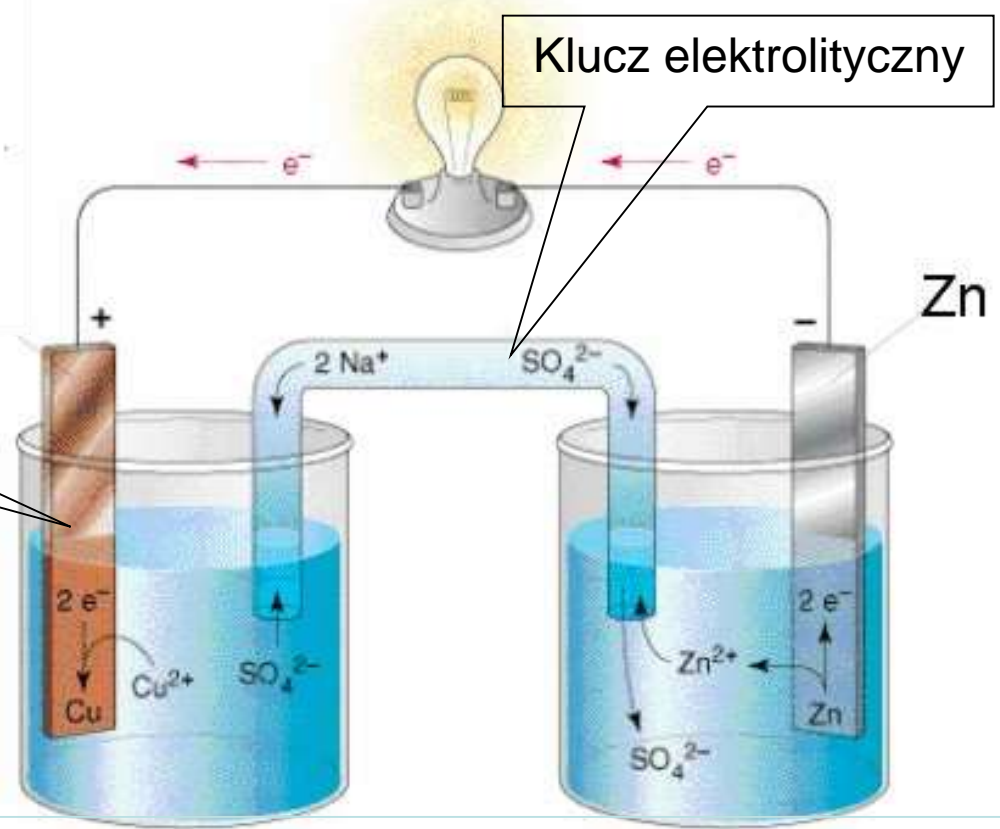
# 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa



Metoda kompensacyjna

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

Katoda  
redukcja



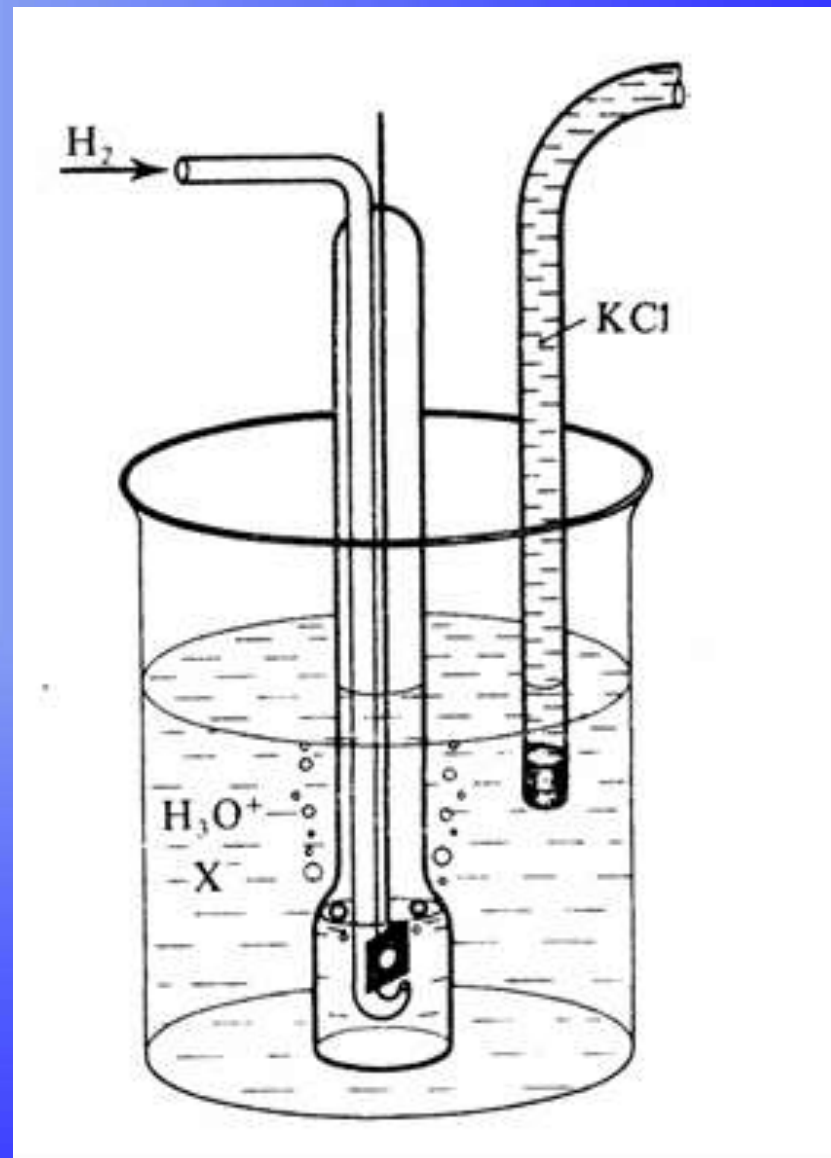
## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

Potencjały standardowe

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

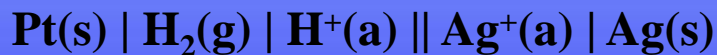
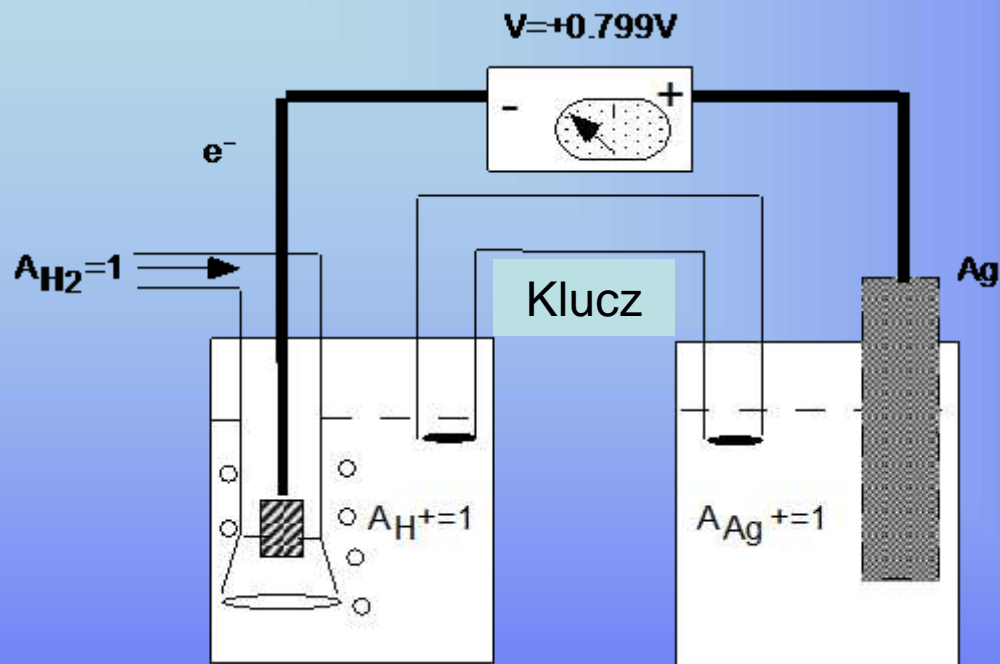
Standardowy potencjał półogniwa wodorowego równy jest zeru. (w każdej temperaturze!).

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

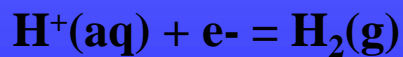


## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

### Potencjały standardowe



NEW



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

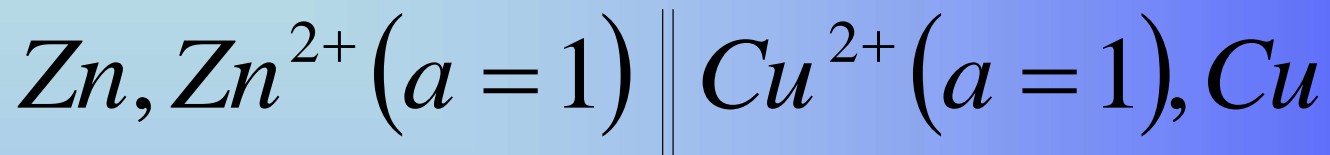
### Szereg napięciowy

... 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	

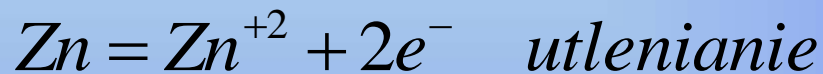


## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

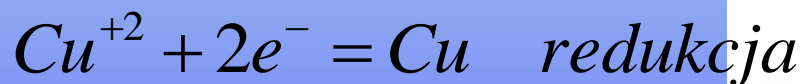
### Przykład: ogniwo Daniella



Reakcja na lewej elektrodzie:



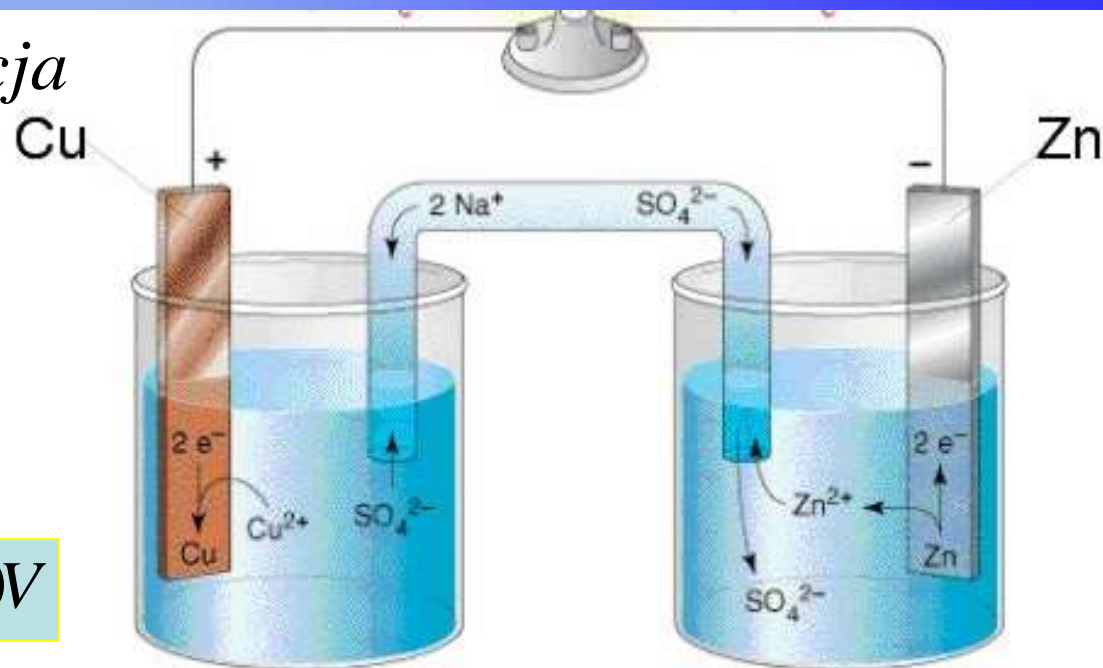
Reakcja na prawej elektrodzie:



Reakcja w ogniwie:



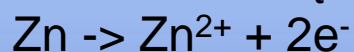
$$E_0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10V$$



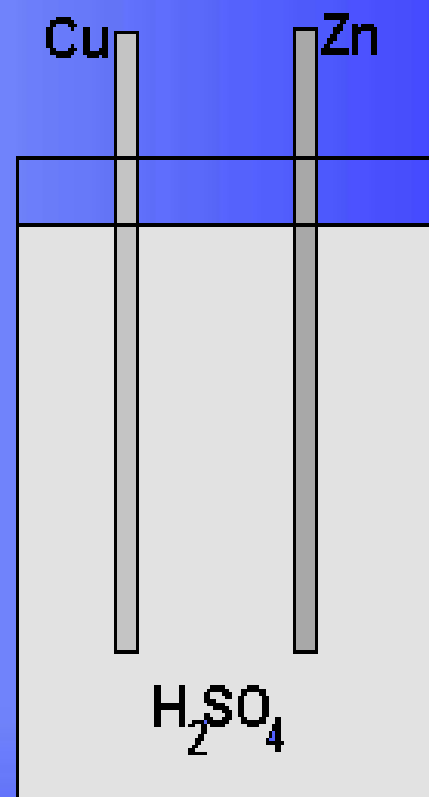
## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

### Ogniwo Volty

Jest ogniwem nieodwracalnym  
Jeżeli płyty Zn i Cu nie są połączone  
zewnętrznym przewodnikiem, to cynk roztwarza  
się w kwasie siarkowym. Dopiero po dołączeniu  
odvodu zewnętrznego zachodzi proces:



a wodór wydziela się na elektrodzie miedzianej

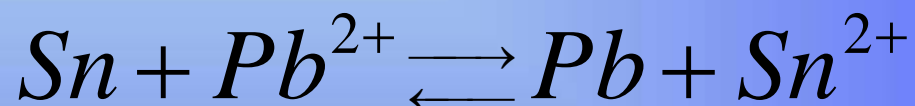


## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

### Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

#### Obliczenie stałej równowagi

Obliczyć stałą równowagi reakcji w ogniwie:



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

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

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

# 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<sup>-3</sup>*

*KCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup>*

*KCl roztwór nasycony*

## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

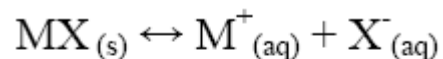
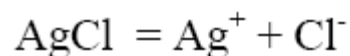
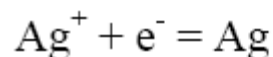
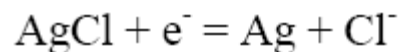
### Przykłady zastosowań pomiarów SEM

Iloczyn rozpuszczalności elektrolitów

$I_r(\text{AgCl})$

P Ag | AgCl | Cl<sup>-</sup>

L Ag | Ag<sup>+</sup>



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

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

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

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

$$E = 0 \text{ (stan równowagi)}$$

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

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

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

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

## 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

### Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

#### Wyznaczanie termodynamiki reakcji

Pomiar:  $E = f(T)$

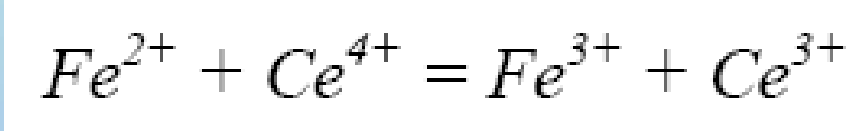
Obliczenie:  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  reakcji zachodzącej w ogniwie

$$\begin{aligned} \Delta G &= -zFE & dG &= VdP - SdT \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \\ & & & & \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P &= -\Delta S \\ \Delta S &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P & \leftarrow & & \left(\frac{\partial(-zFE)}{\partial T}\right)_P &= -\Delta S \\ \Delta H &= \Delta G + T\Delta S \end{aligned}$$

# 5.2.4. Pomiar SEM ogniwa

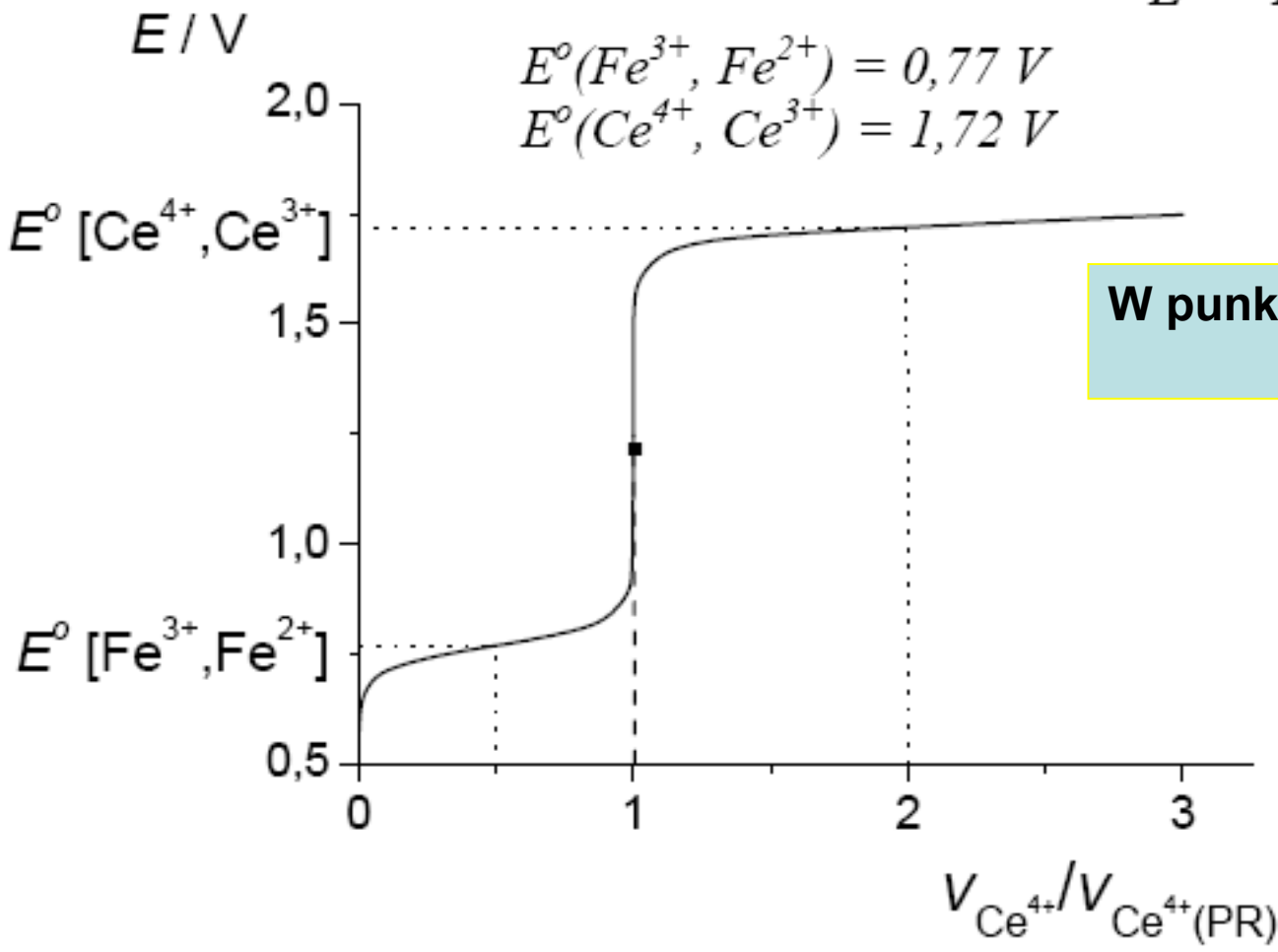
## Przykłady stosowania pomiarów elektrochemicznych

### Miareczkowanie potencjometryczne



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

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



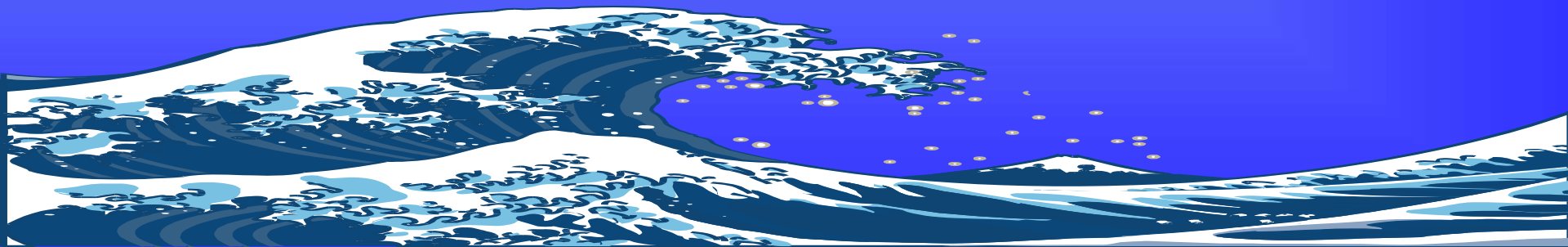
**W punkcie równoważnikowym  
E' = E''**

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

# Elektrochemia

## ogniwa galwaniczne

### 5.2.5. Kierunkowość procesów elektrochemicznych





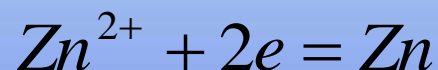
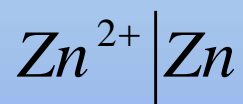
## 5.2.5. Kierunkowość procesów elektrochemicznych

### Potencjał utleniająco redukujący

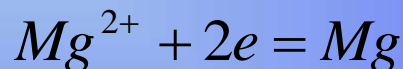
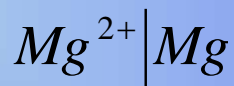
Kierunkowość procesów redoks

Im wyższa wartość potencjału półogniwa  
tym większa zdolność utleniająca.

Przykładowe reduktory:

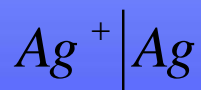


$$E^{\circ} = -0,7628\text{V}$$

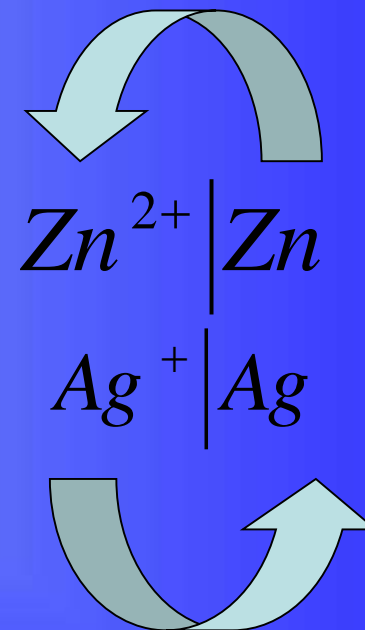
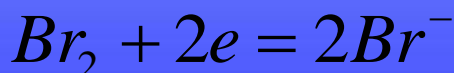
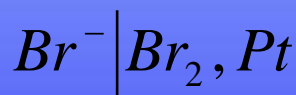


$$E^{\circ} = -2,37\text{V}$$

Przykładowe utleniacze:



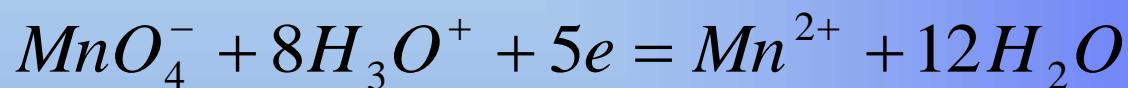
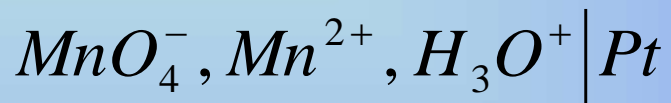
$$E^{\circ} = +0,7994\text{V}$$



## 5.2.5. Kierunkowość procesów elektrochemicznych

### Przykłady: Ocena kierunkowości procesów redoks

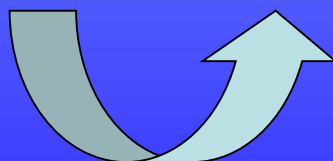
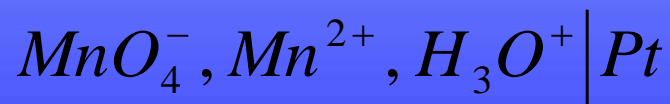
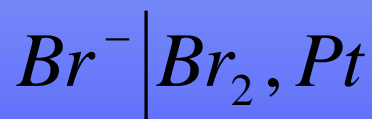
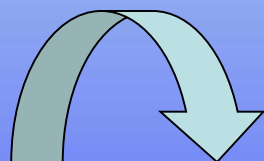
Czy możliwa jest reakcja pomiędzy dwoma utleniaczami?



$$E^\circ = +1,51V$$



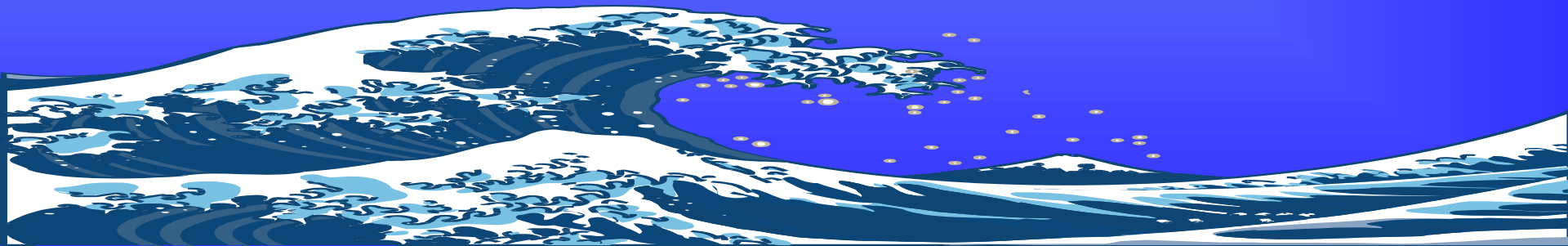
$$E^\circ = +1,087V$$



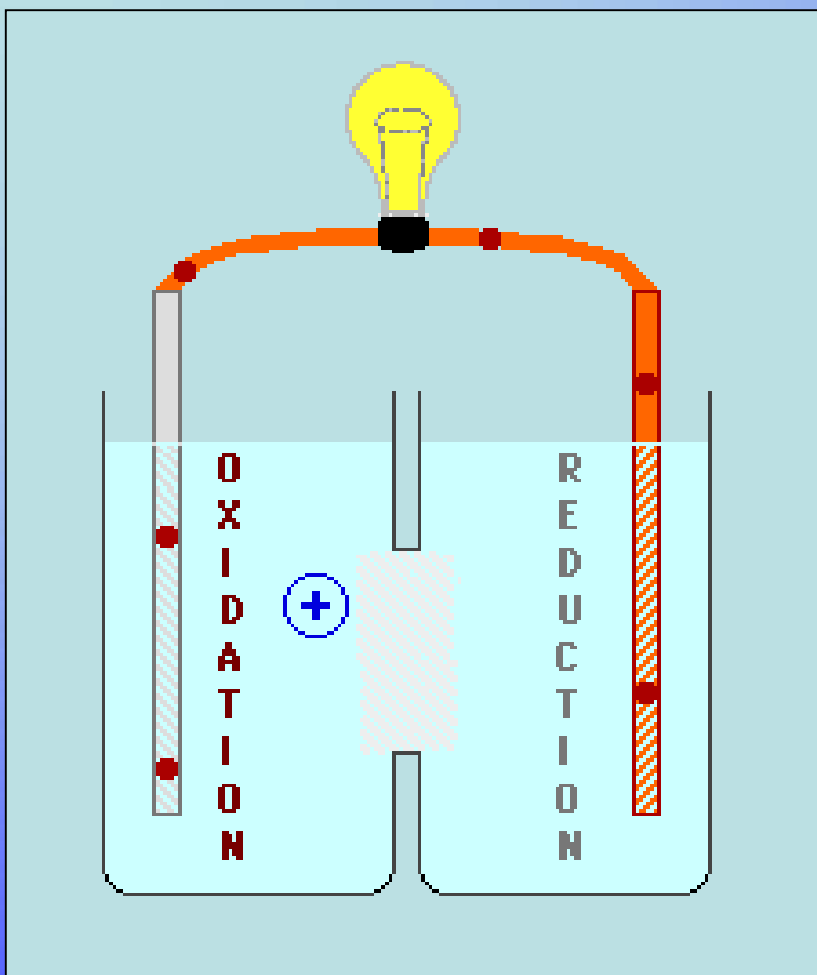
# Elektrochemia

## ogniwa galwaniczne

### 5.2.6. Ogniwa jako źródło energii



## 5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej



Warunek spontanicznej konwersji energii chemicznej na elektryczną

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = -nFE$$

## 5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

### Ogniwo Leclanchego (tzw. sucha bateria)



Opracowane zostało w 1877 r

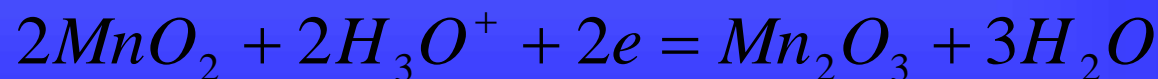
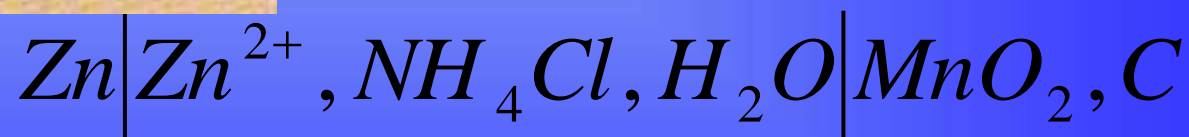
**SEM** = 1,5V

**Budowa:**

dodatnią elektrodę stanowi węgiel; ujemną - cynk;  
 elektrolitem jest 20% roztwór **NH<sub>4</sub>Cl**;

depolaryzatorym jest **MnO<sub>2</sub>**, który otacza elektrodę  
 węglową w postaci sproszkowanej;

elektrolit zmieszany jest z trocinami i mąką tworząc  
 ciasto wypełniające ujemną elektrodę, którą jest  
 cynkowy kubeczek;

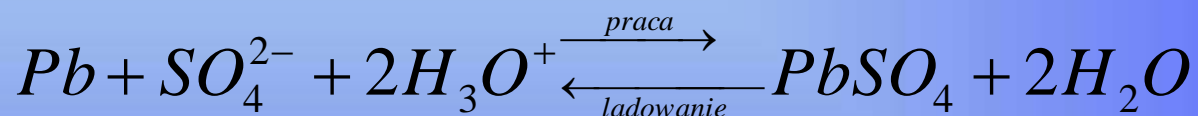


## 5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

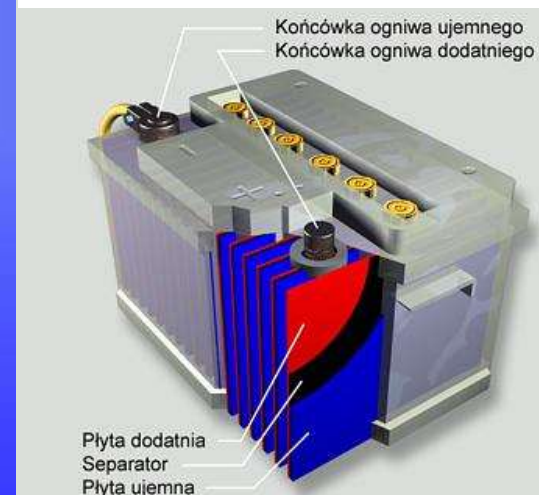
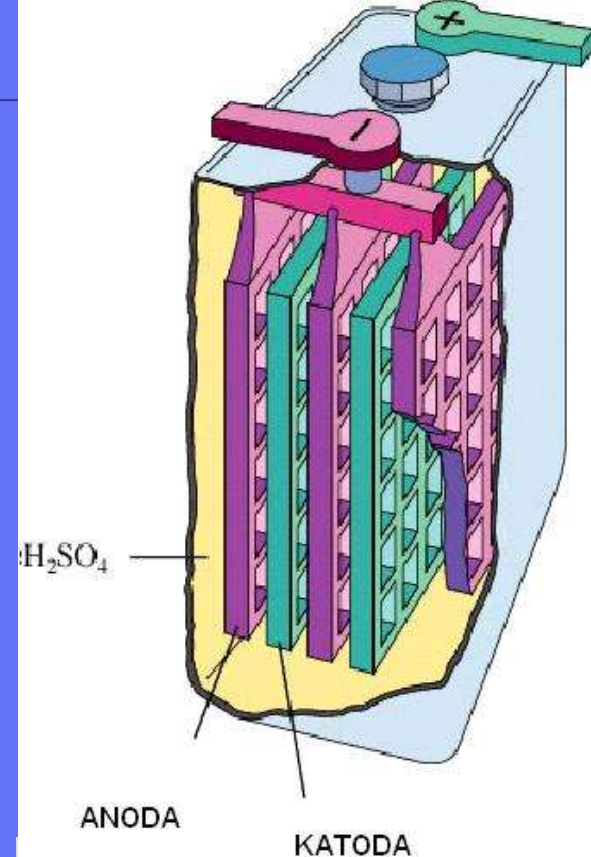
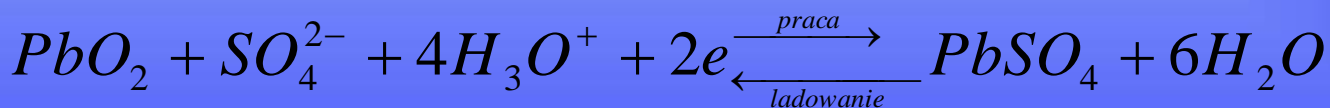
### Akumulator ołowiowy



Lewe półogniwo jest ogniwem odwracalnym względem kationu (II rodzaju),

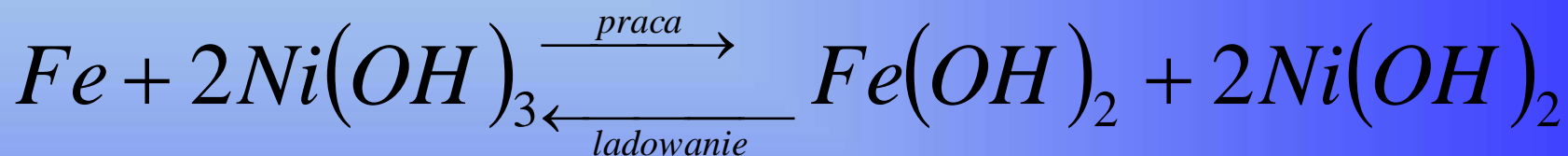


natomiast prawe złożonym, na którym zachodzi reakcja:



## 5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

### Akumulator Edisona



Modyfikacją akumulatora Edisona jest dość często stosowany *akumulator niklowo-kadmowy*, w którym zamiast elektrody żelaznej stosuje się elektrodę ze stopu Fe-Cd lub z kadmu.

## 5.2.6. Ogniwa jako źródła energii elektrycznej

### Ogniwa paliwowe

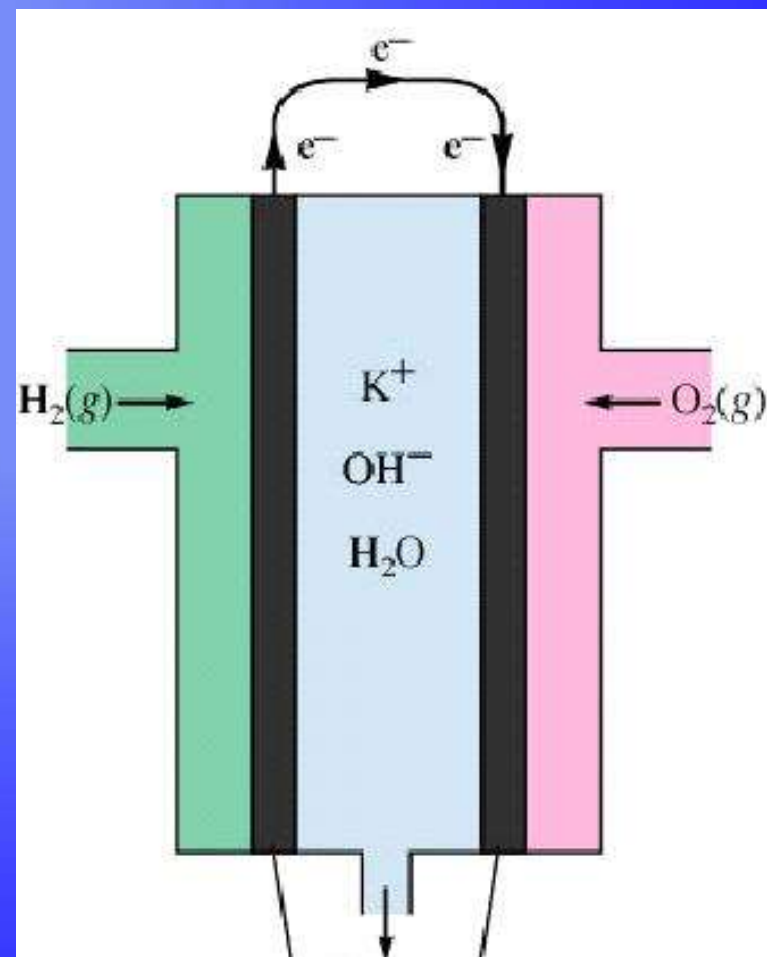
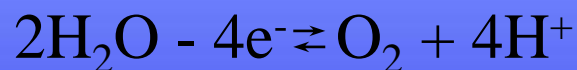
Ogniwa, w których wykorzystuje się energię reakcji spalania konwencjonalnych paliw (takich jak  $H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CO$ , węglowodory) w tlenie.

Stosuje się elektrody z bardzo aktywnych katalizatorów o silnie rozwiniętej powierzchni (nikiel aktywowany palladem o porowatości powyżej 80%).

Najprostsze ogniwo paliwowe używane jest jako źródło energii na statkach kosmicznych.



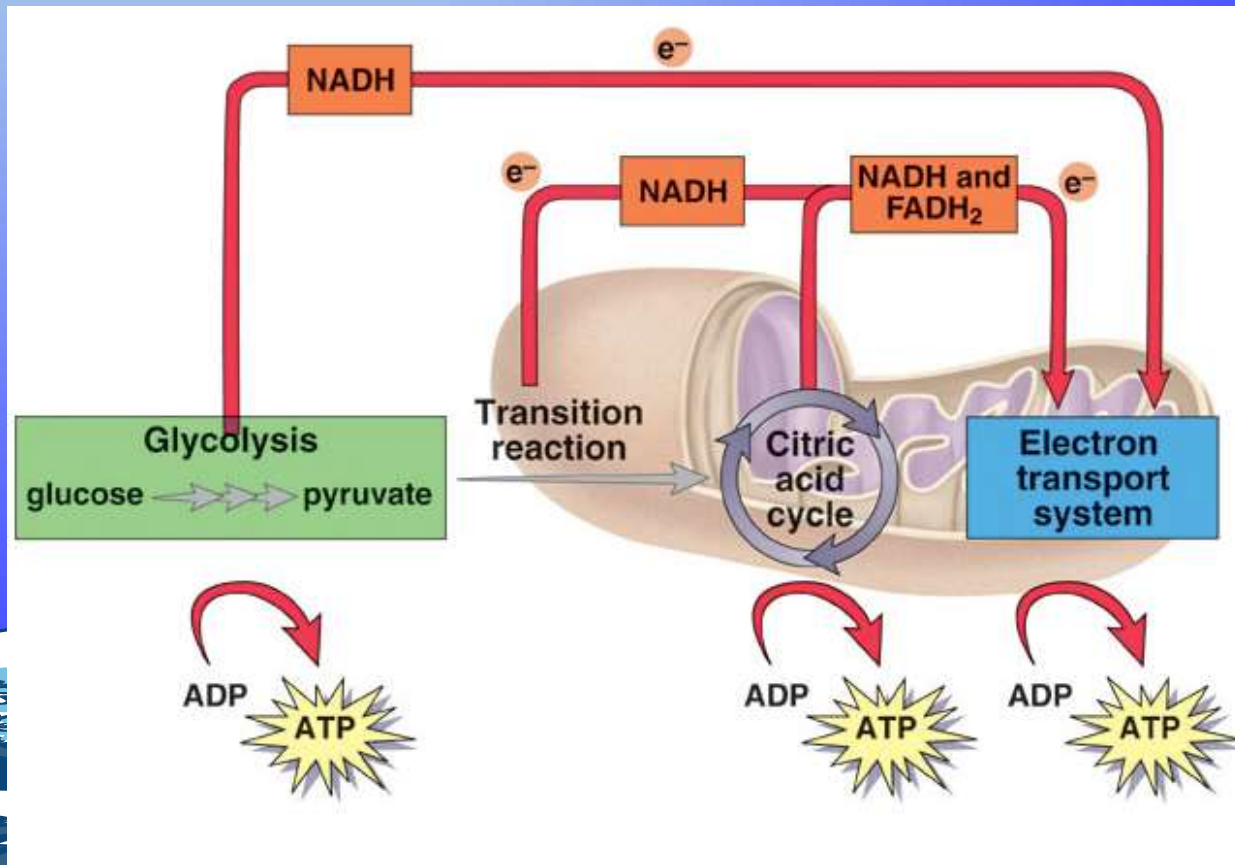
Sir William Grove  
1811–1896





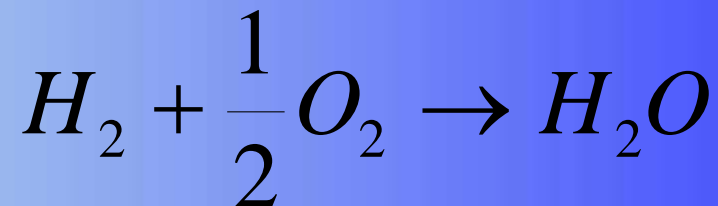
# Elektrochemia ogniwa galwaniczne

## 5.2.7. Biologiczne procesy elektrochemiczne



## 5.2.7. Biochemiczne procesy elektrochemiczne

Utlenianie chemiczne



Co jest źródłem energii w procesach życiowych komórek?

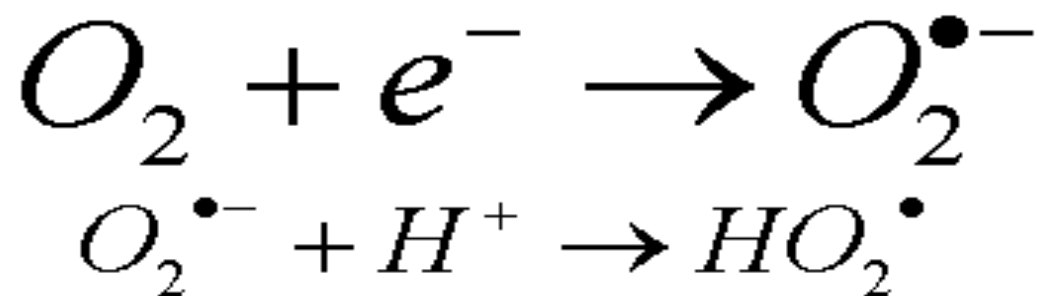
Utlenianie biologiczne

Ciąg reakcji redoks, trakcie których następuje transport protonów elektronów ze zredukowanych substratów na tlen (cząsteczkowy dostarczany w wyniku oddychania).

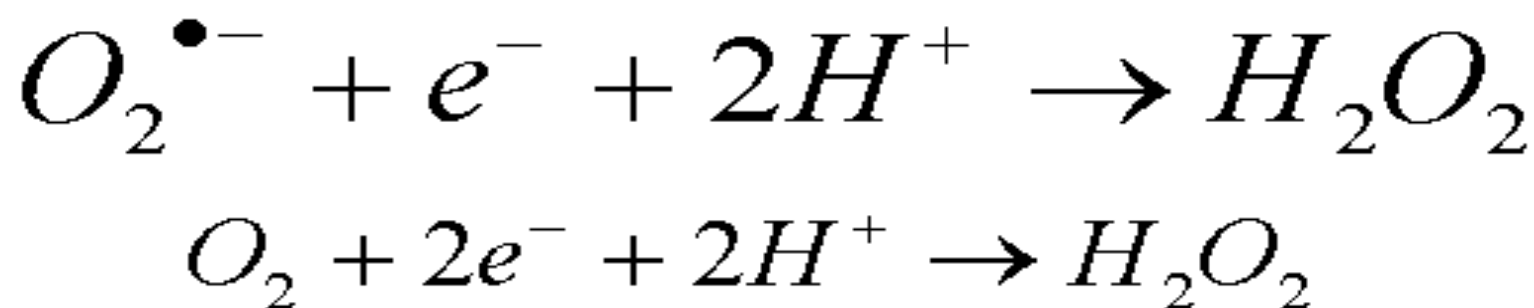
Reakcja redukcji tlenu cząsteczkowego



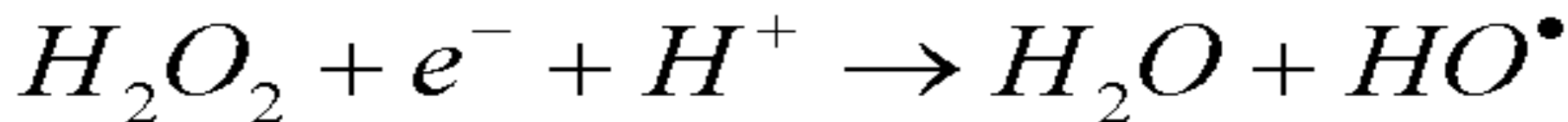
pierwszy elektron



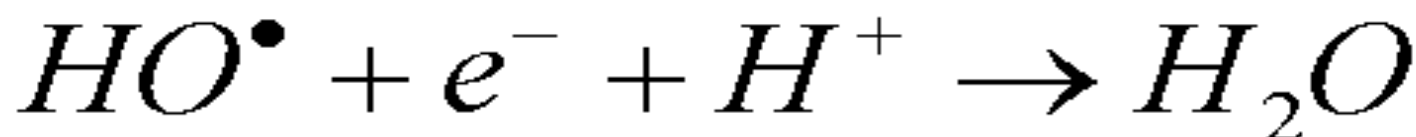
drugi elektron



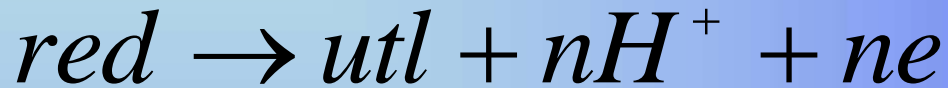
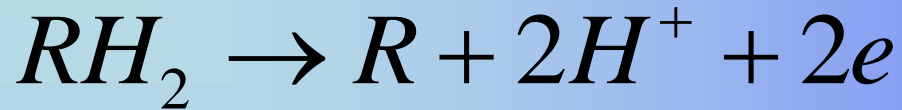
trzeci elektron



czwarty elektron



## Utlenianie biologiczne – potencjały elektrochemiczne



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl] \cdot [H^+]^n}{[red]}$$

$$E = E^0 + 0.059 \log [H^0] + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

$$E = E^0 - 0.059 pH + \frac{0.059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

# Utlenianie biologiczne – potencjały elektrochemiczne

Dla układów biologicznych potencjał wyznacza się przy pH=7 oraz w temperaturze 25°C

$$E = E^0 - 0.41 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

Biologiczny potencjał standardowy redukcji:

$$E^{0'} = E^0 - 0.41$$

**Dla biologicznego półogniwa postać równania Nernsta:**

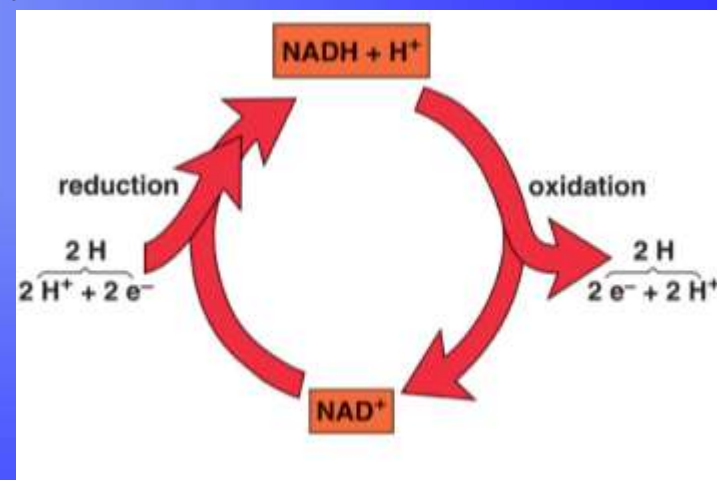
$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

# Utlenianie biologiczne – mechanizm

- Reakcja utleniania substratu (S) rozpoczyna proces przepływu elektronów wzdłuż łańcucha oddechowego (mitochondrialnego)
- Składniki pożywienia (polisacharydy, tłuszcze, białka) ulegają degradacji do monomerów, a następnie w cyklu Krebsa (cykl kwasu cytrynowego) utlenione do CO<sub>2</sub>
- W czterech stadiach odwodorowania i utleniania zredukowanych substratów uczestniczą enzymy oksydacyjno-redukcyjne zwane dehydrogenazami:
  - FAD dinukleotyd flawinowy,
  - FMN nukleotyd flawinowy
  - NAD<sup>+</sup> koenzym dinukleotyd nikotynamidoadeninowy
  - NADH zredukowany nukleotyd

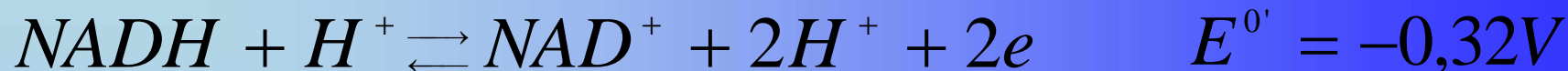


Sumarycznie:



# Utlenianie biologiczne - przykład

Podstawowa reakcja dostarczająca energię magazynowaną w postaci ATP:



$$\Delta G^{0'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{0'}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96,5 \cdot [0,82 - (-0,32)]$$

$$\Delta G^{0'} = -220 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Produktem tego procesu są trzy mole ATP, które w trakcie hydrolizy do ADP dostarczają komórkom ok.. 100 kJ/mol (co stanowi wydajność ok. 50%).

Cykl Krebsa w połączeniu z łańcuchem oddechowym stanowi obfite źródło energii dla organizmów.

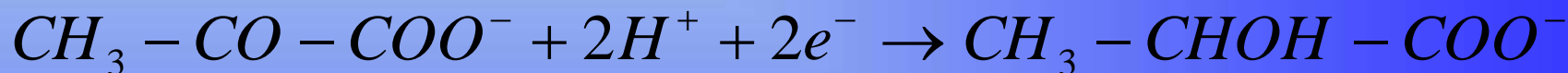
# Przykład

Oceń, w którym kierunku zajdzie reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej

**(a) w biologicznych warunkach standardowych,**

(b) gdy stosunek stężeń molowych  $[NAD^+] : [NADH] = 1000$  i stosunek stężeń molowych  $[mleczan] : [pirogronian] = 1000$ , w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

Znając wartości potencjałów standardowych:



$$E^{0'} = -0,19V$$



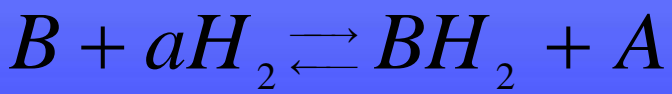
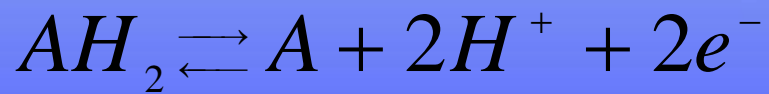
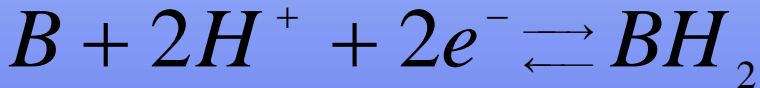
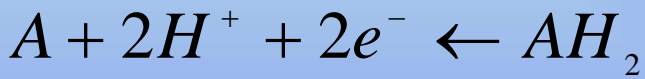
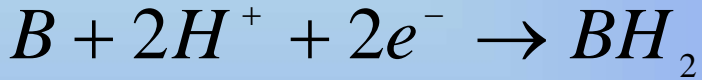
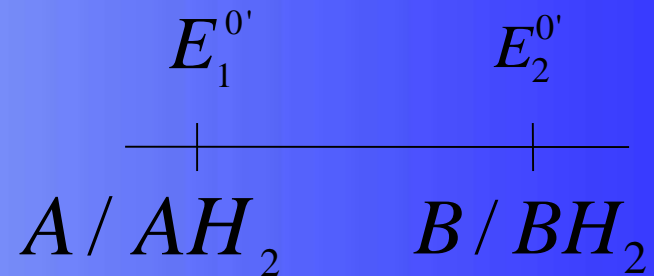
$$E^{0'} = -0,32V$$



# Przykład – Rozwiązanie części a/

## Przypomnienie:

Charakter utleniająco-redukujące wynika ze względnych wartości potencjałów



$$E_p > E_L$$

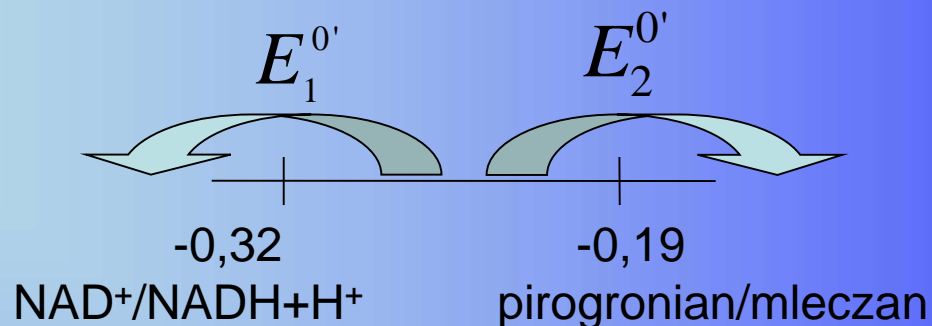
$$\Delta E^{0'} = E_2^{0'} - E_1^{0'} > 0$$

$$\Delta G^{0'} = -nF\Delta E^{0'}$$

$$\Delta E^{0'} = \frac{0,059}{n} \log K'$$

**Dodatnia wartość ΔE sugeruje, że reakcja przebiega zgodnie z zapisem, czyli AH2 zostaje utlenione przez B**

## Przykład - Rozwiązanie



$$\Delta E^{0'} = E_2^{0'} - E_1^{0'} = -0,19 - (-0,32) = +0,13V$$

$$\Delta G^{0'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{0'}$$

$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 96,5 \cdot 0,13 = -25,09kJ / mol$$

W warunkach standardowych spontanicznie przebiega reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu. Reakcja zachodzi w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej, współdziałającej z koenzymem NADH, który utlenia się do NAD<sup>+</sup>.

## Przykład – Rozwiązanie części b/

Oceń, w którym kierunku zajdzie reakcja redukcji pirogronianu do mleczanu w obecności enzymu dehydrogenazy mleczanowej

(a) w biologicznych warunkach standardowych,

**(b) gdy stosunek stężeń molowych [NAD<sup>+</sup>] : [NADH] = 1000 i stosunek stężeń molowych [mleczan] : [pirogronian] = 1000, w temperaturze 25°C.**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[utl]}{[red]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[utl]}{[red]}$$

$$E_2 = E_2^{0'} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[pirogronian]}{[mleczan]}$$

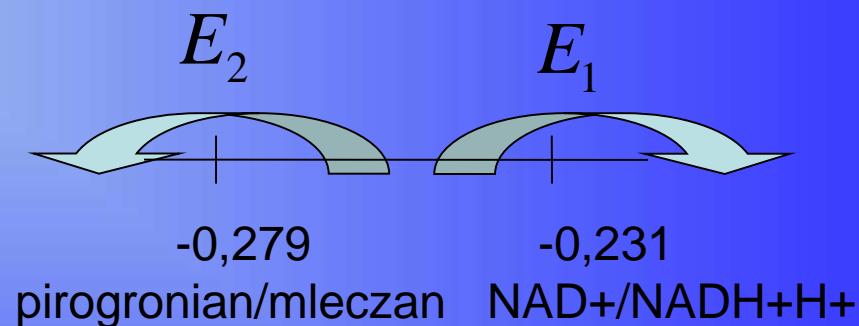
$$E_2 = -0,19 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1000} = -0,19 - 0,089 = -0,279$$

## Przykład – Rozwiązanie części b/

$$E_1 = E_1^{0'} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[NAD^+]}{[NADH + H^+]}$$

$$E_1 = -0,32 + \frac{0,059}{2} \log 1000 = -0,32 + 0,089 = -0,231$$

W warunkach niestandardowych kierunek reakcji samorzutnych może ulec zmianie. W podanej sytuacji dochodzi do utlenienia mleczanu z jednoczesną redukcją  $NAD^+$  do  $NADH$

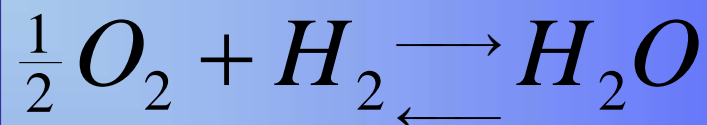


$$\Delta E = E_1 - E_2 = -0,231 - (-0,279) = +0,048V$$

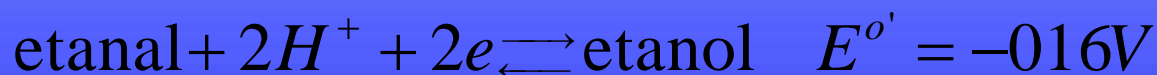
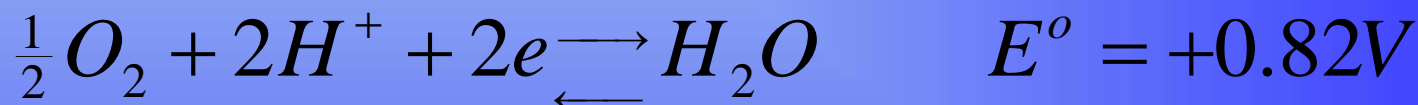
$$\Delta G = -2 \cdot 96,5 \cdot 0,048 = -9,26kJ / mol$$

# Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych połówkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.

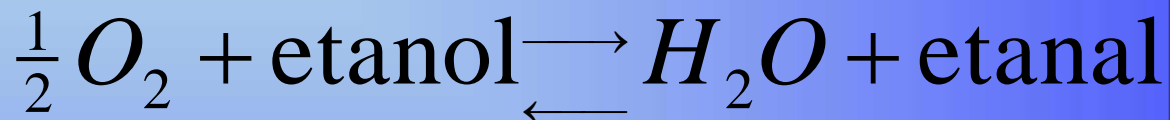


TAK/NIE



# Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych półkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.



TAK/NIE



# Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych półkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.

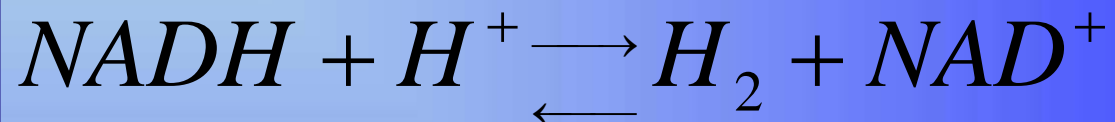


TAK/NIE



# Przykład

Na podstawie poniżej przedstawionych półkowych reakcji redukcji odpowiedz, czy poniższa reakcja może przebiegać samorzutnie w warunkach standardowych w pH=7.



TAK/NIE



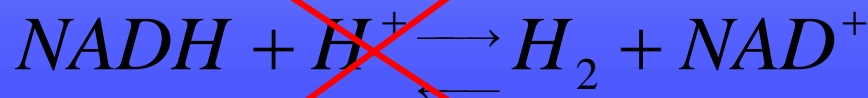
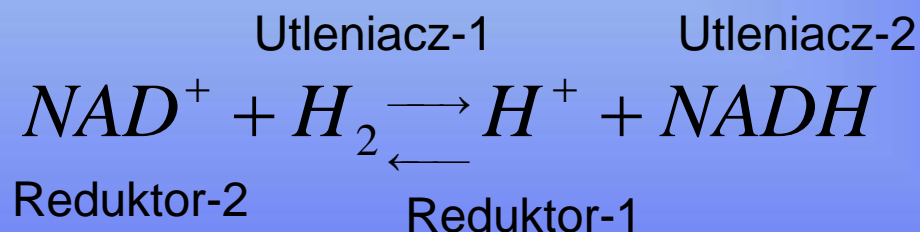
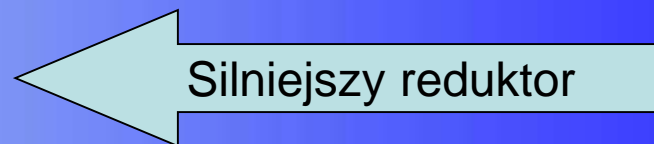


# Uzasadnienie

Utleniacz / Reduktor

NAD<sup>+</sup>/NADH      -0.32V

H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>            -0.42V



# Przykład

Oceń na podstawie podanych wartości połówkowych reakcji redoks, w którym kierunku przebiegnie reakcja w roztworze o stężeniach 1 mol/l wszystkich reagujących substancji?

Oblicz zmianę standardowej entalpii swobodnej tej reakcji.

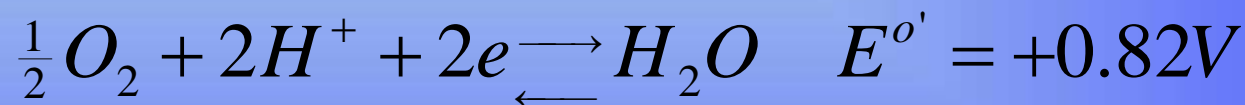
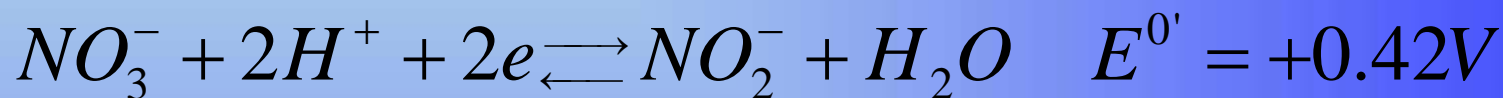


$$\Delta E^{o'} = 0.16V \quad \Delta G^{o'} = -nF\Delta E^{o'}$$

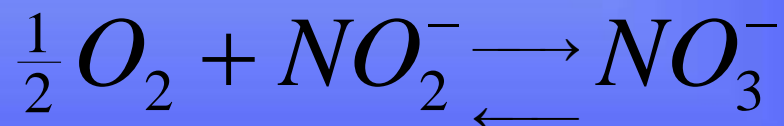
$$\Delta G^{o'} = -30.88kJ$$

# Przykład

Bakterie rodzaju *Nitrobacter* wykorzystują energię swobodną utleniania azotynu do azotanu tlenem do syntezy ATP. Oblicz  $\Delta G$  dla tej reakcji redoks. i napisz jej pełne równanie na podstawie następujących reakcji półwkowych. Ile moli ATP mogłoby powstać teoretycznie z ADP i fosforanu dzięki energii utleniania 1 mola w warunkach standardowych, jeśli hydrolizy ATP do ADP i fosforanu wynosi:  $-30,5 \text{ kJ/mol}$ ?



**Rozwiązanie:**



$$\Delta G^{0'} = -2 \cdot 0.4 \cdot 96.5 = -77 \text{ kJ} / \text{mol}$$

$$n = \frac{-77}{-30.5} \approx 2.5 \text{ moli ATP}$$