

Termodinamika galvanskog elementa

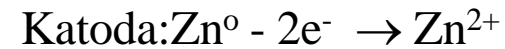
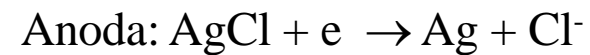
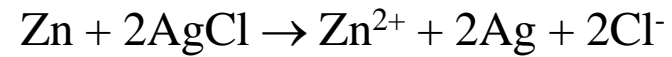
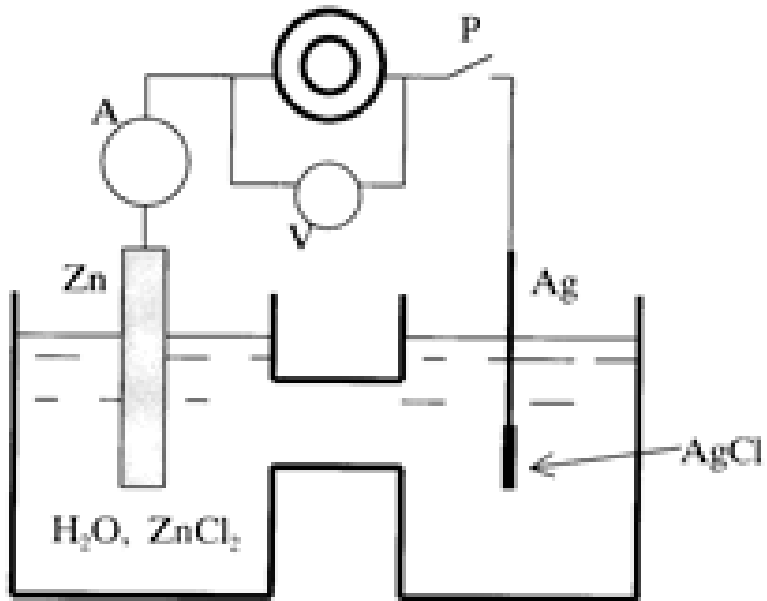
Predavanje 8, 18.03.2020.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 99-114

Sta do sada znamo?

- Elektrohemijski sistem posebno konstruisan – fazne granice elektronski jonski provodnik
- Promene termodinamičkih funkcija moraju biti iste kao u hemijskom reakcionom sistemu
- Možemo da kontrolišemo brzinu i smer odigravanja reakcije (**galvanski element i elektrolitička ćelija**)

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad



Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

$$I = \frac{\varepsilon}{R + r}$$

$$\varepsilon = IR + Ir = U + Ir$$

$$U = \varepsilon - Ir$$

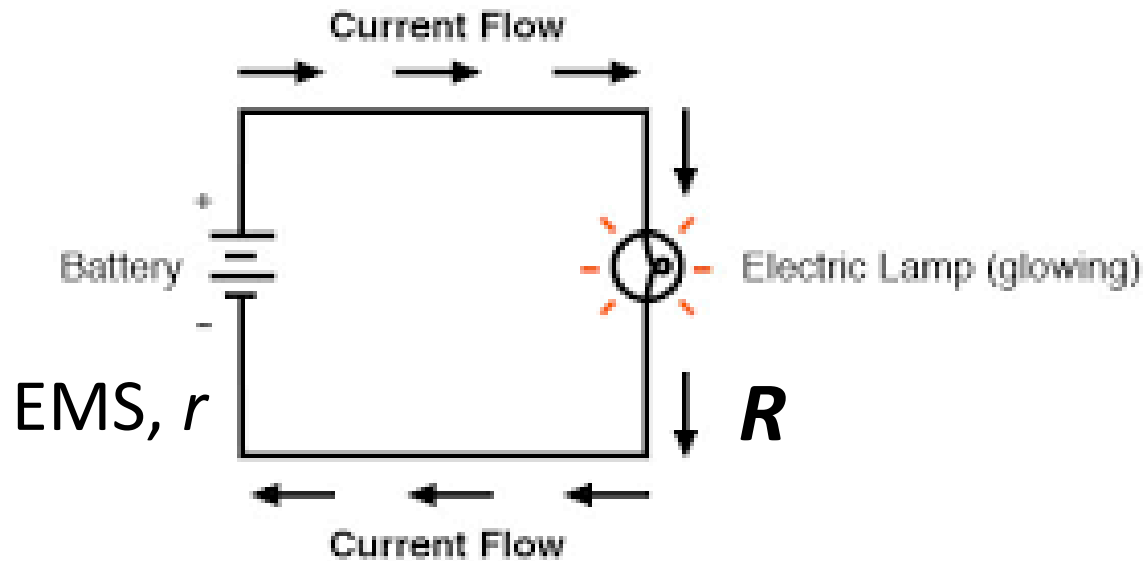
$$Q = I^2 R t$$

$$Q = (IR)(It) = UI t$$

$$Q = nFU$$

$$Q_{max} = nF\varepsilon$$

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad



Potpuno ireverzibilni režim rada –
kratak spoj ($R=0$)

Potpuno ireverzibilni režim rada

Reverzibilni režim rada ($R \rightarrow \infty$)

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

Potpuno ireverzibilni režim rada –
kratak spoj ($R=0$)

Ukupna energija se oslobađa na otporu izvora

Potpuno ireverzibilni režim rada

Ukupna energija se raspodeljuje na potrošač i izvor

Reverzibilni režim rada ($R \rightarrow \infty$)

Dobijamo maksimalni rad

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

Reverzibilni režim rada ($R \rightarrow \infty$)

Dobijamo maksimalni rad

1. Korisni rad galvanskog elementa dostiže najveću moguću vrednost samo kad se hemijski proces odigrava reverzibilno, tj. beskonačno sporo. Najveći mogući rad određen je naponom otvorenog kola i iznosi $Q_{max} = \varepsilon nF$, gde je n broj elektrona prenetih po jednoj reagujućoj čestici reaktanta ili proizvoda po kojem se računa količina rada.
2. Ako se hemijski proces u galvanskom elementu vodi konačnom brzinom, onda je radni napon U manji od napona otvorenog kola. Tada se samo deo maksimalnog korisnog rada Q_{max} , jednak UnF , ostvaruje kao korisni rad, a ostatak u iznosu $Q_{max} - UnF$, gubi se kao toplota koja odlazi na zagrevanje okoline.
3. U krajnjem slučaju, kada galvanski element radi u režimu kratkog spoja ($U=0$), energija galvanskog elementa u punom iznosu, Q_{max} , gubi se kao toplota.

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

Reverzibilni režim rada ($R \rightarrow \infty$)

Dobijamo maksimalni rad

1. Korisni rad galvanskog elementa dostiže najveću moguću vrednost samo kad se hemijski proces odigrava reverzibilno, tj. beskonačno sporo. Najveći mogući rad određen je naponom otvorenog kola i iznosi $Q_{max} = \varepsilon nF$, gde je n broj elektrona prenetih po jednoj reagujućoj čestici reaktanta ili proizvoda po kojem se računa količina rada.
2. Ako se hemijski proces u galvanskom elementu vodi konačnom brzinom, onda je radni napon U manji od napona otvorenog kola. Tada se samo deo maksimalnog korisnog rada Q_{max} , jednak UnF , ostvaruje kao korisni rad, a ostatak u iznosu $Q_{max} - UnF$, gubi se kao toplota koja odlazi na zagrevanje okoline.
3. U krajnjem slučaju, kada galvanski element radi u režimu kratkog spoja ($U=0$), energija galvanskog elementa u punom iznosu, Q_{max} , gubi se kao toplota.

Određivanje termodinamičkih funkcija hemijske reakcije na osnovu merenja EMS

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nF\varepsilon + nFT \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

Određivanje termodinamičkih funkcija hemijske reakcije na osnovu merenja EMS

Primer izračunavanja termodinamičkih funkcija hemijske reakcije

Za galvanski element sastavljen od kadmijumove i Ag/AgCl,Cl⁻ elektrode u zasićenom vodenom rastvoru kadmijumhlorida, u kojem se odigrava hemijska reakcija $\text{Cd} + 2 \text{AgCl} = 2 \text{Ag} + \text{CdCl}_2$, izmeren je napon otvorenog kola na 25°C, $\varepsilon = 0,67533 \text{ V}$ i temperaturni koeficijent elektromotorne sile od $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -6,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}}$. Nađi promene termodinamičkih funkcija hemijske reakcije u ovom galvanskom elementu.

Rešenje:

$$\Delta G = -nF\varepsilon = -2 \cdot 96500 \cdot 0,67533 = -130,32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

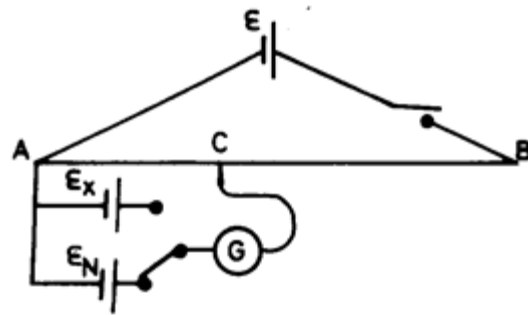
$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 96500 = -0,125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -130,32 + 298 \cdot (-0,125) = -167,72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Deo entalpije ove hemijske reakcije koji teorijski može da se iskoristi kao rad, jednak promeni slobodne energije, iznosi 130 kJ/mol, a deo, $T\Delta S$, koji ne može na posmatranoj temperaturi da se prevede u rad nego predstavlja obavezni toplotni gubitak je 37,25 kJ/mol.

Kompenzaciona metoda merenja EMS

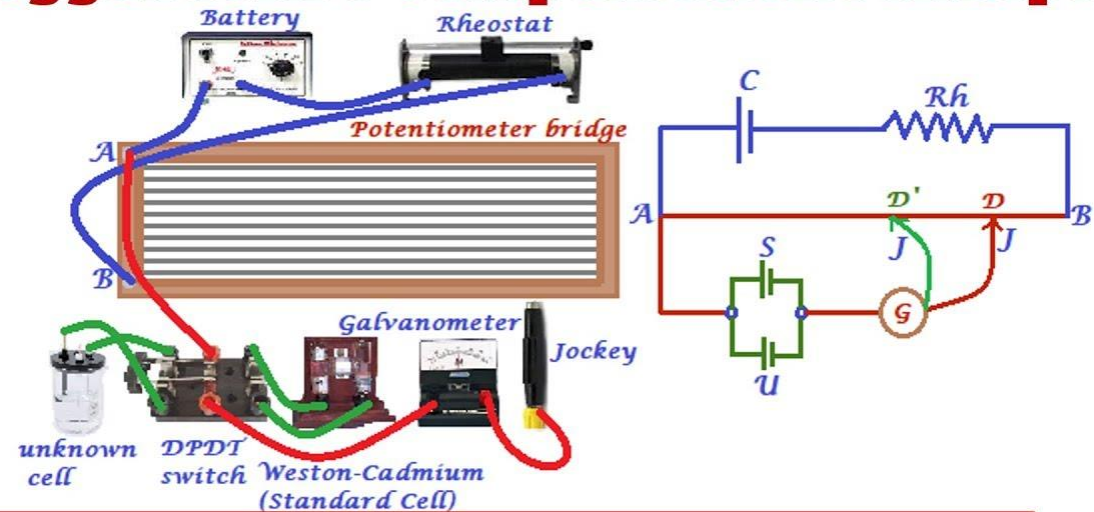
- Instrument sa visokom ulaznom impedansom
- Kompenzaciona metoda merenja EMS



$$\frac{AC_N}{AC_x} = \frac{\mathcal{E}_N}{\mathcal{E}_x}$$

EMF MEASUREMENT (Poggendorff's Compensation Principle)

RP

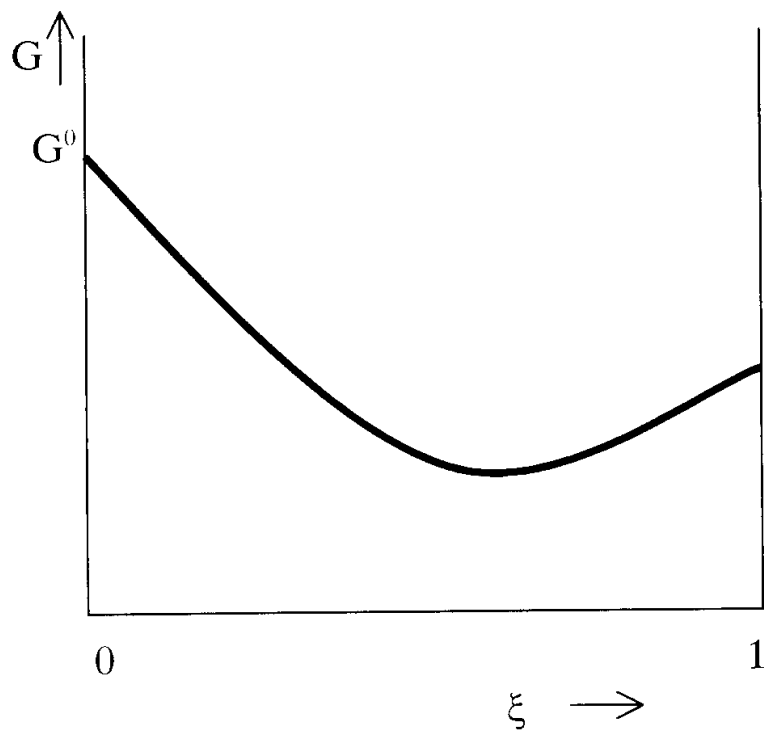


Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{gde je} \quad \mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_{j \neq i}}$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad T, P = \text{const}$$

Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata



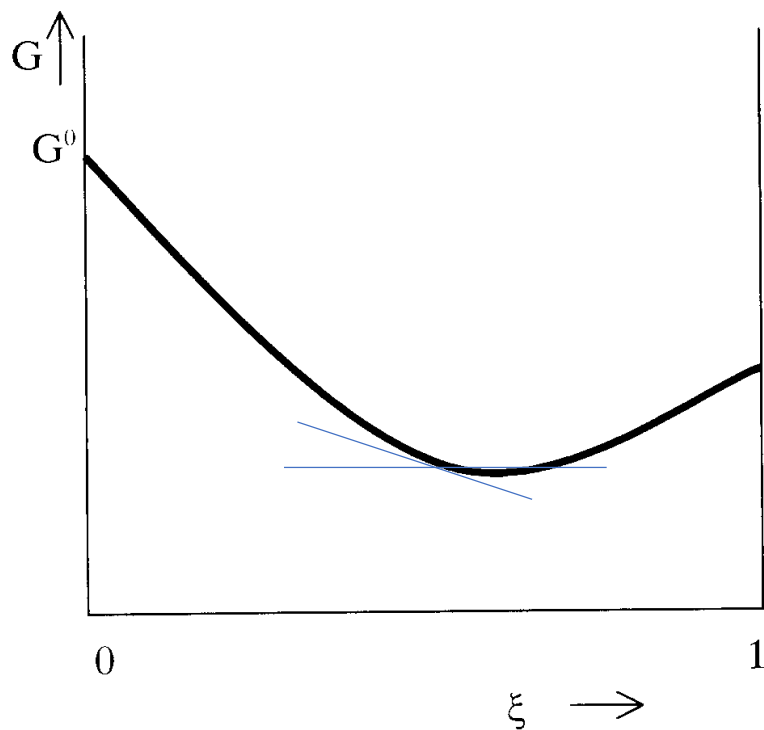
$$G^0 = n_1^0 \mu_1 + n_2^0 \mu_2 + n_3^0 \mu_3 + n_4^0 \mu_4$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

$$G = n_1^0 \mu_1 + n_2^0 \mu_2 + \dots + (\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots) \xi$$

$$G = \sum n_i^0 \mu_i + \xi \sum \nu_i \mu_i$$

Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata

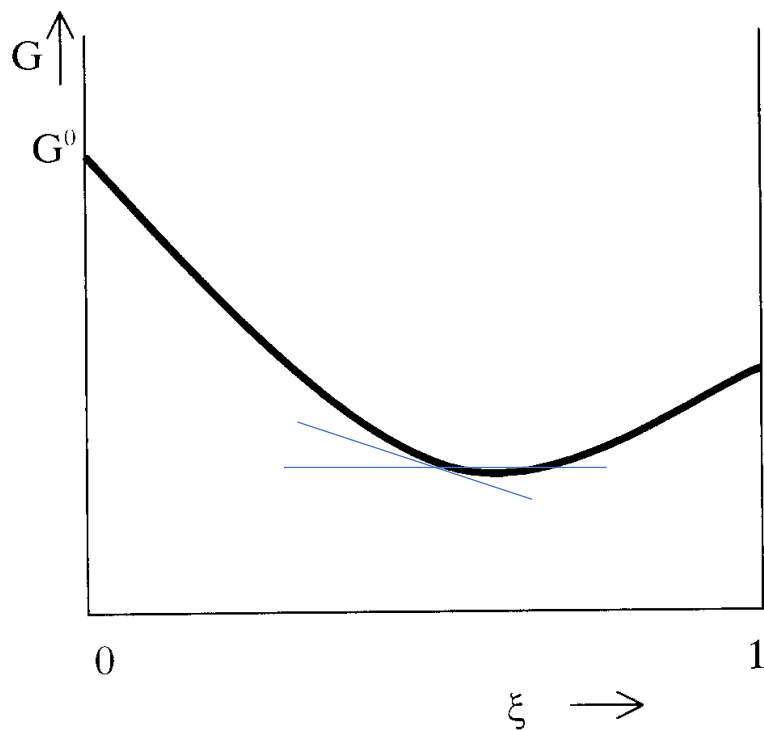


$$G = G^0 + \xi \sum v_i \mu_i$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta G = \sum v_i \mu_i$$

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i = \sum v_p \mu_p + \sum v_r \mu_r$$

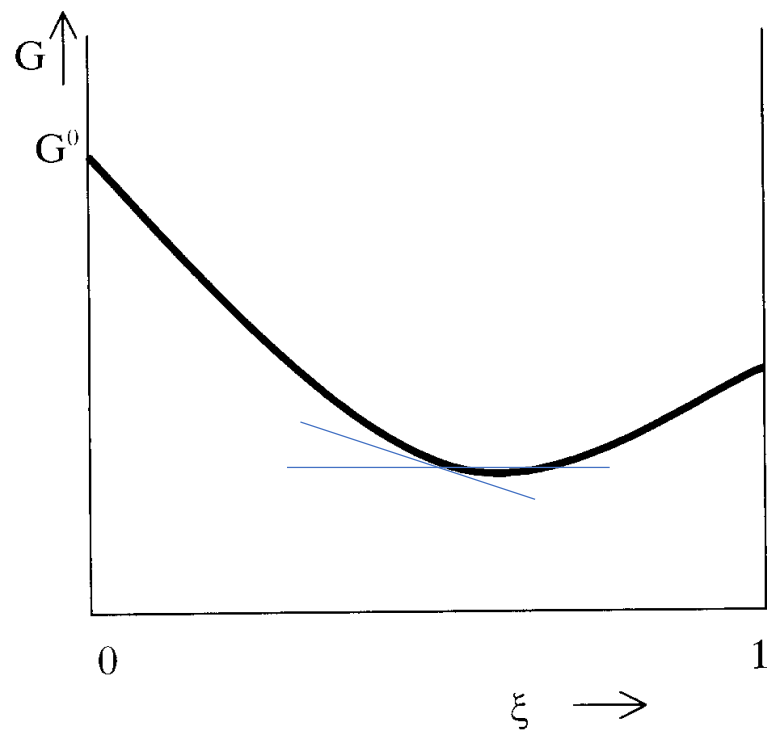
Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata



$$\Delta G = \sum v_i \mu^0 + \sum v_i RT \ln a_i$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a_i^{v_i}$$

Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata



Primer primene izraza (III.10):

Neka galvanski element daje elektri~nu energiju na osnovu hemijske reakcije:



Promena slobodne energije po jedna~ini (III.9), po{to su stehiometrijski koeficijenti reaktanata negativni, iznosi:

$$\Delta G = (\mu_{\text{Zn}^{2+}} + 2\mu_{\text{Ag}} + 2\mu_{\text{Cl}^-}) - (\mu_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{AgCl}})$$

Stanje ravnote`e, prema (III.10), definisano je izrazom:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} + 2\mu_{\text{Ag}} + 2\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{AgCl}}$$

Zavisnost EMS od aktivnosti učesnika hemijske reakcije

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

$$\varepsilon^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}$$

Standardna elektromotorna sila

Zavisnost EMS od aktivnosti učesnika hemijske reakcije

Primer korišćenja izraza (III.11) i (III.12)

U reakciji $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ag} + 2\text{Cl}^-$ koja se odigrava u galvanskom elementu, pošto srebro, cink i AgCl kao iste vrste faze imaju jedinične aktivnosti, njihove aktivnosti ne pojavljuju se u izrazu (III.11). Aktivnosti cinkovih i hloridnih jona u rastvoru su promenljive, pa izraz (III.11) za ovaj slučaj glasi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$$

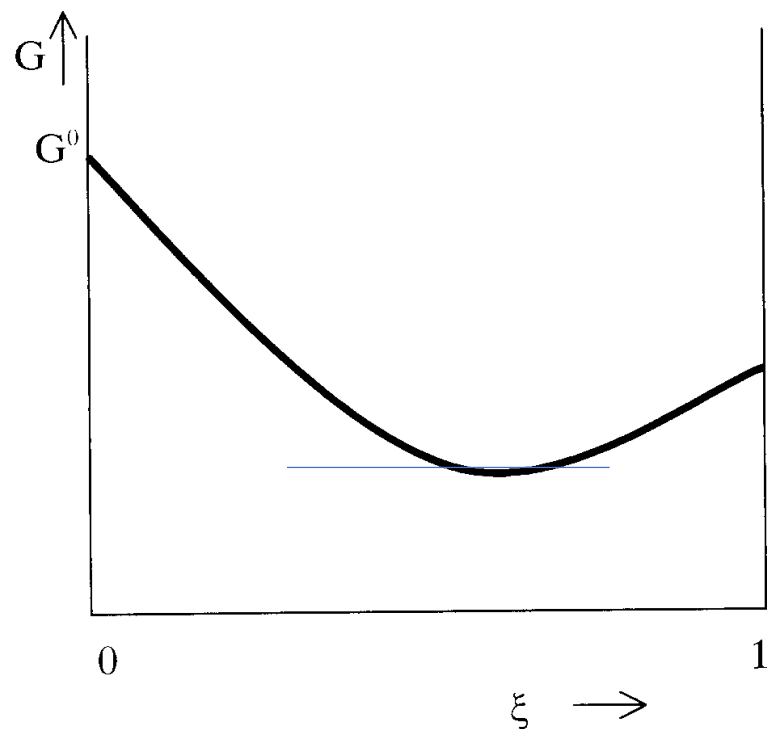
Posle zamene $-nF\varepsilon = \Delta G$ i deljenjem cele jednačine sa nF , dobija se:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$$

Za opštu reakciju oblika $2A + B = \frac{1}{2}C + 3D$, u kojoj su aktivnosti svih učesnika promenljive, izraz (III.11) može da se piše u sledećem obliku:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{1/2} \cdot a_D^3}{a_A^2 \cdot a_B}$$

EMS i konstanta ravnoteže



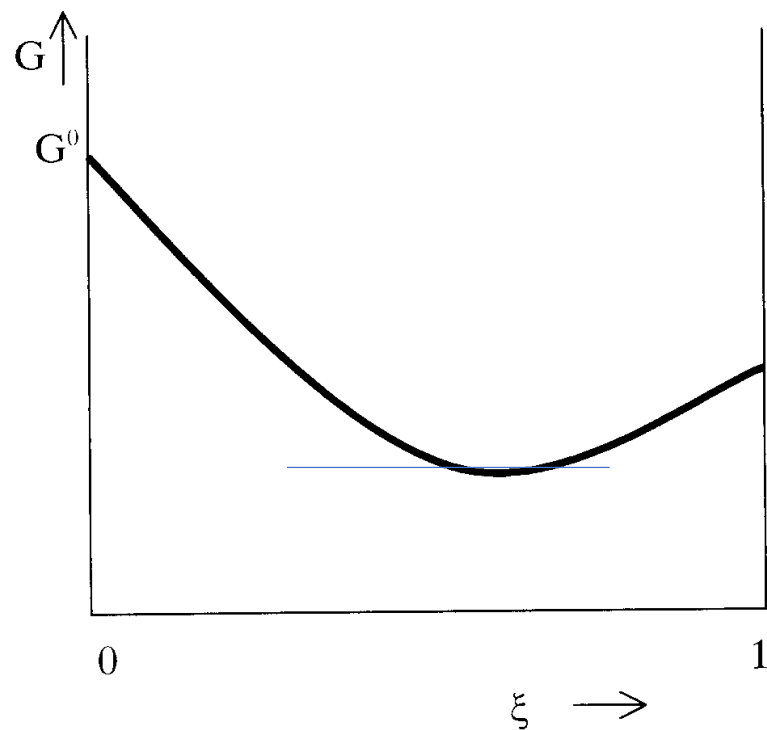
$$\Delta G = 0$$

$$0 = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod (a_i^{v_i})_r$$

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{nF} \ln \prod (a_i^{v_i})_r$$

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2,303RT}{nF} \log K$$

EMS i konstanta ravnoteže

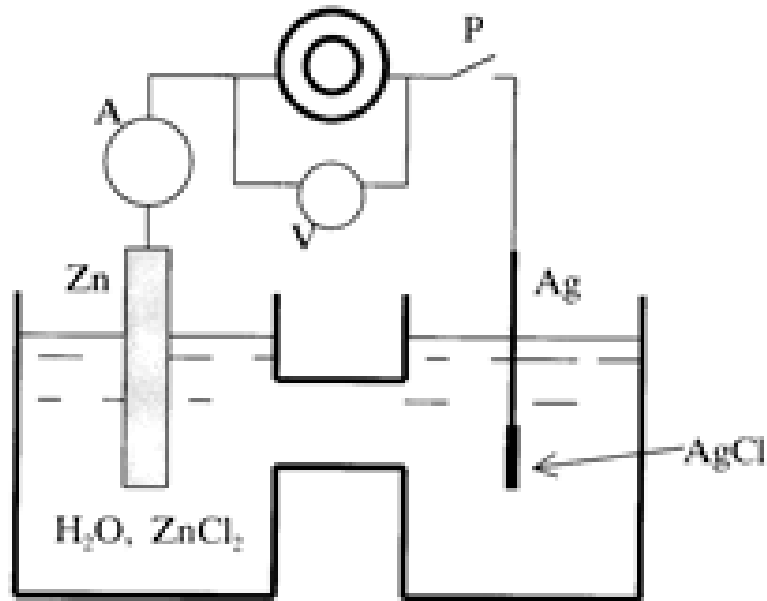


$$\varepsilon^0 = 0,0591 \cdot \frac{\log K}{n} \text{ (V)}$$

Određivanje
standardne EMS

Određivanje
konstante
ravnoteže

Tumačenje ravnoteže elektrohemijskog sistema pomoću elektrohemijskih potencijala

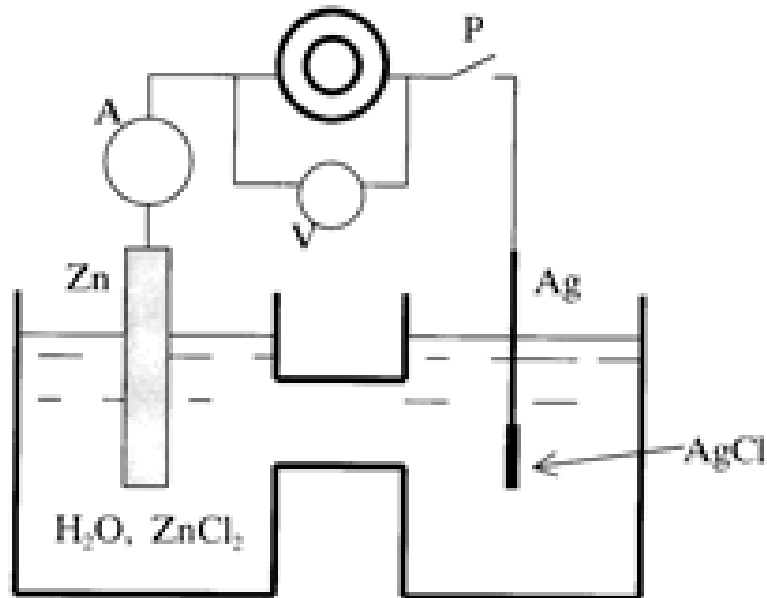


$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

$$\Delta G + nF \varepsilon = 0$$

$$\sum \nu_i \mu_i + nF \varepsilon = 0$$

Tumačenje ravnoteže elektrohemijskog sistema pomoću elektrohemijskih potencijala



$$\sum \nu_i \bar{\mu}_i = 0$$

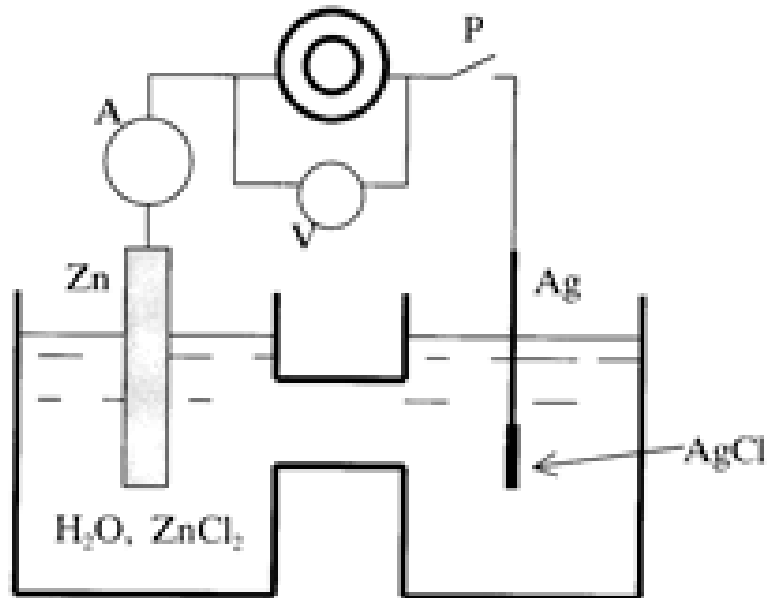
Pri korišćenju elektrohemijskih potencijala treba da se vodi računa o sledećim pravilima.

1. Elektrohemijski potencijal iste komponente, koja ima zasebnu fazu, zbog elektroneutralnosti i jedinične aktivnosti, jednak je njenom standardnom hemijskom potencijalu.
2. Elektrohemijski potencijal elektrona u metalu izražava se jednačinom:

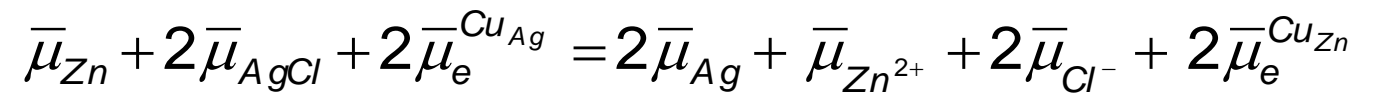
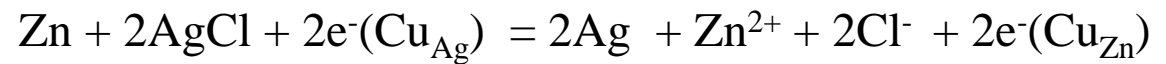
$$\bar{\mu}_e = \mu_e^0 - F\varphi \quad (\text{III.18})$$

U ovom izrazu izostavljen je logaritam aktivnosti elektrona, jer se u elektrohemijskim procesima koncentracija elektrona u metalu zanemarljivo malo menja. Negativni predznak ispred električne potencijalne energije potiče od negativnog predznaka naelektrisanja elektrona.

Tumačenje ravnoteže elektrohemijškog sistema pomoću elektrohemijških potencijala



Ukupna reakcija u galvanskom elementu je:

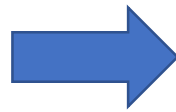


Tumačenje ravnoteže elektrohemijskog sistema pomoću elektrohemijskih potencijala

$$\mu_{\text{Zn}}^0 + 2\mu_{\text{AgCl}}^0 + 2\mu_e^0 - F\varphi^{\text{CuAg}} = 2\mu_{\text{Ag}}^0 + \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2F\varphi^s + 2\mu_{\text{Cl}^-}^0 + 2RT \ln a_{\text{Cl}^-} - 2F\varphi^s + 2\mu_e^0 - 2F\varphi^{\text{CuZn}}$$

$$-2F(\varphi^{\text{CuAg}} - \varphi^{\text{CuZn}}) = (-\mu_{\text{Zn}}^0 - 2\mu_{\text{AgCl}}^0 + 2\mu_{\text{Ag}}^0 + \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + 2\mu_{\text{Cl}^-}^0) + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$-2F\varepsilon = \Delta G^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$$



$$\Delta \bar{G} = 0$$

Korisni linkovi

- <https://www.youtube.com/watch?v=k077CwKGiwk>
- <https://www.youtube.com/watch?v=shJAV59NS6k>
- <https://www.youtube.com/watch?v=cbSKkrzdXe4>