

Termodinamika galvanskog elementa

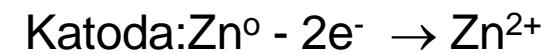
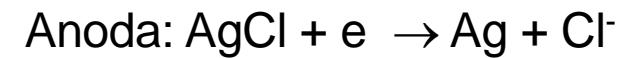
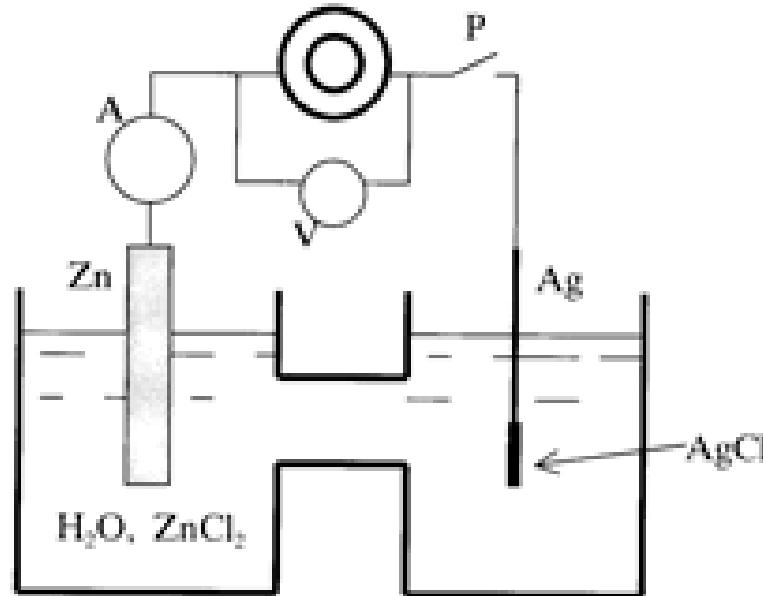
Predavanje 8, 31.03.2021.

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

Sta do sada znamo?

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

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad



Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

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

$$Q = nFU$$

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

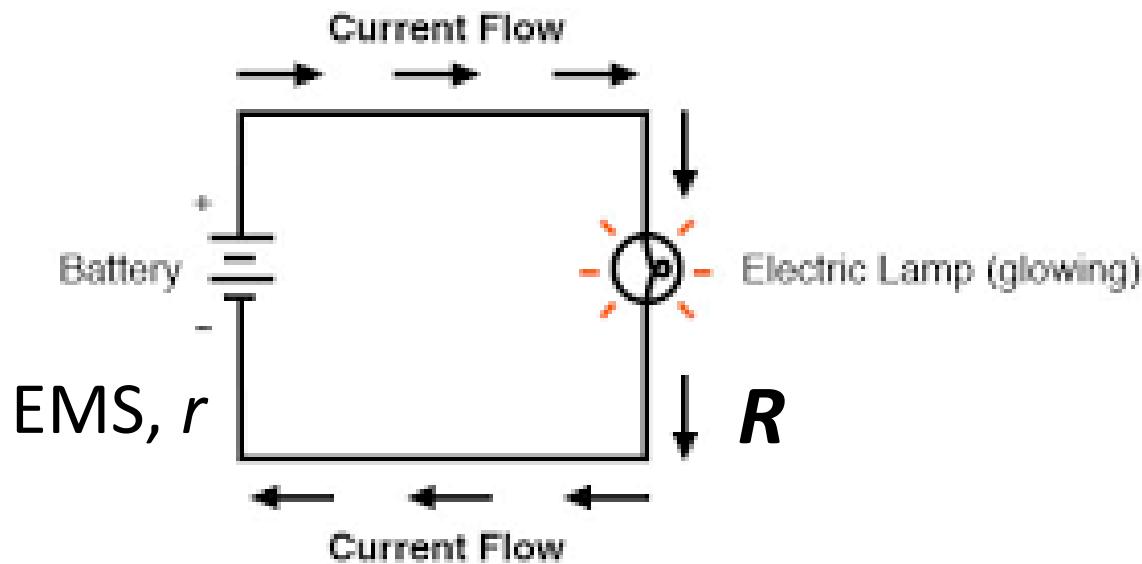
$$U = \varepsilon - Ir$$

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

$$Q = I^2 Rt$$

$$Q = (IR)(It) = Ult$$

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad



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

Potpuno irevezibilni režim rada

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

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

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

Ukupna energija se oslobađa na otporu izvora

Potpuno irevezibilni režim rada

Ukupna energija se raspodeljuje na potrošač i izvor

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

Dobijamo maksimalni rad

Termodinamika galvanskog elementa, reverzibilni i ireverzibilni rad

Revezibilni 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 $Cd + 2 AgCl = 2 Ag + CdCl_2$, izmeren je napon otvorenog kola na 25°C, $\varepsilon = 0,67533$ V i temperaturski koeficijent elektromotorne sile od $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -6,5 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K}$. Naći promene termodinamičkih funkcija hemijske reakcije u ovom galvanskom elementu.

Rešenje:

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

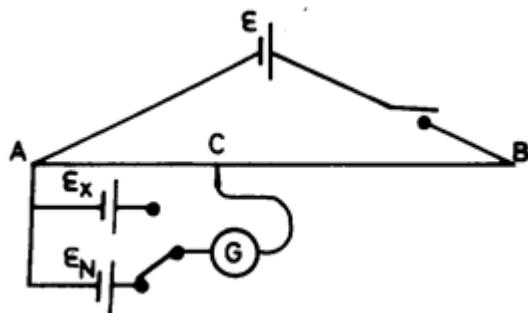
$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 96500 = -0,125 \frac{kJ}{mol}$$

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

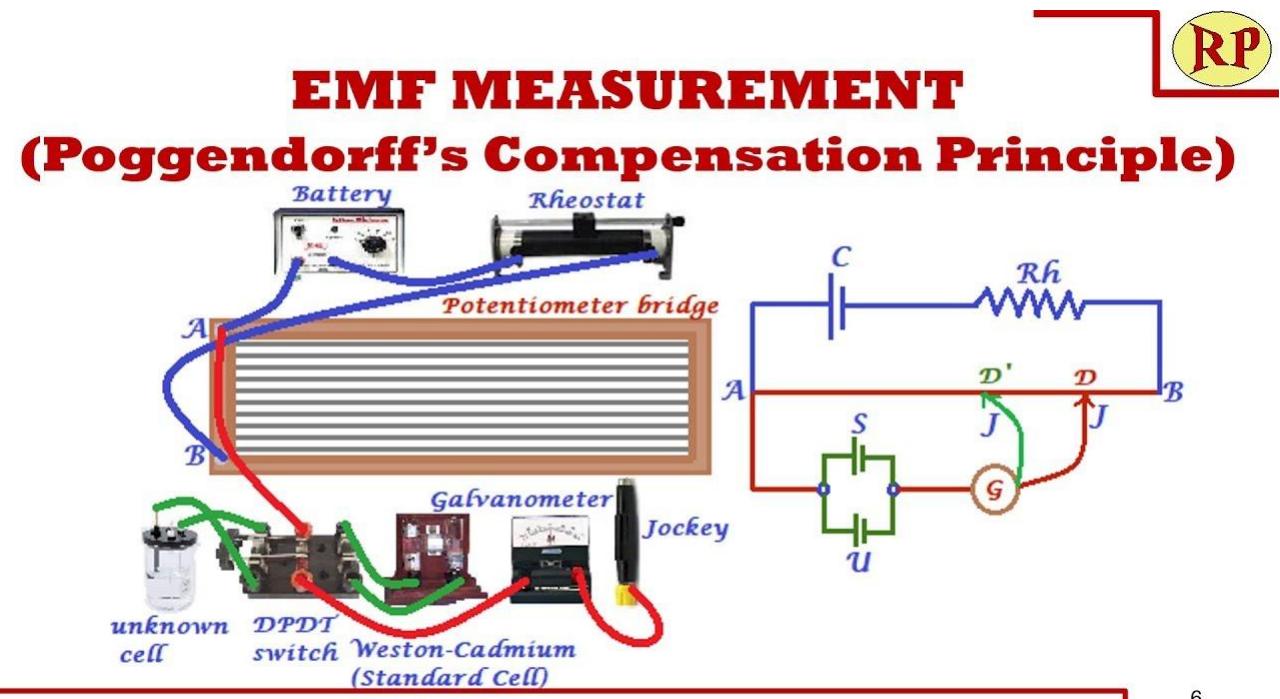
Deo entalpije ove hemijske reakcije koji teorijski može da se iskoristi kao rad, jednak promeni slobodne energije, iznosi 130 kJ/mol, a deo, $T\Delta S$, koji ne može na posmatranoj temperaturi da se prevede u rad nego predstavlja obavezni topotni gubitak je 37,25 kJ/mol.

Kompenzaciona metoda merenja EMS

- Instrument sa visokom ulaznom impedansom
- Kompenzaciona metoda merenja EMS



$$\frac{\overline{AC_N}}{\overline{AC_x}} = \frac{\epsilon_N}{\epsilon_x}$$

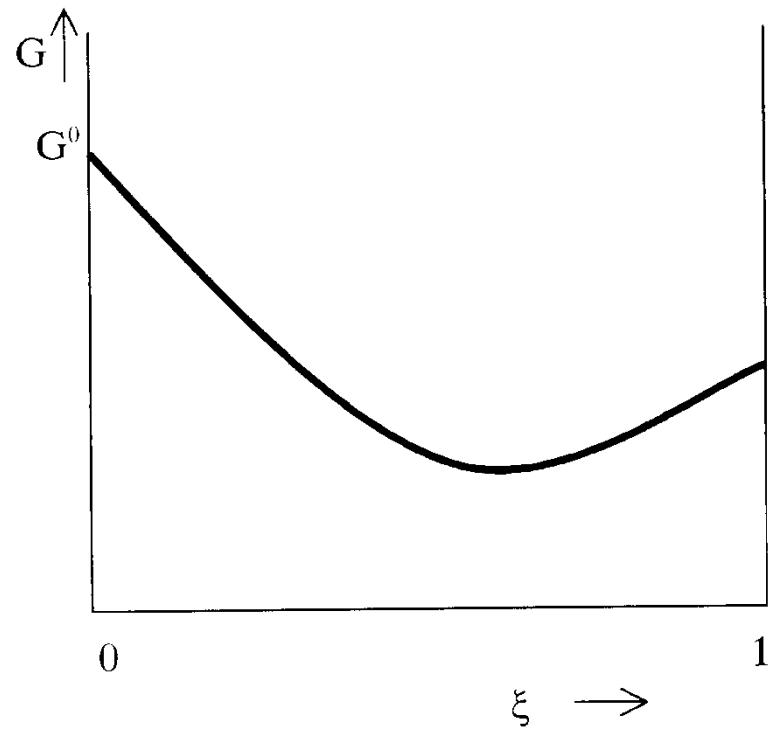


Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata

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

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

Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata



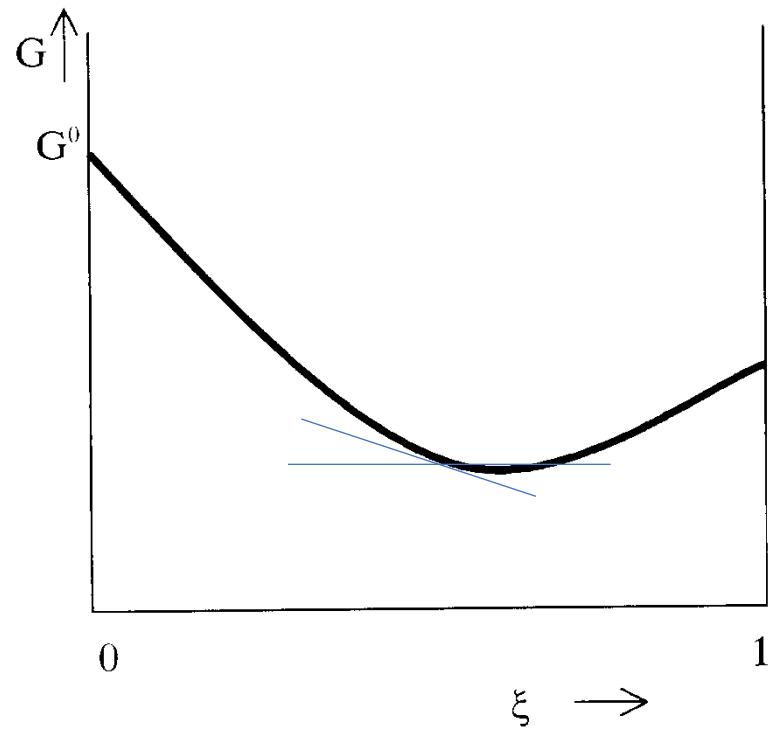
$$G^0 = n_1^0 \mu_1 + n_2^0 \mu_2 + n_3^0 \mu_3 + n_4^0 \mu_4$$

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

$$G = n_1^0 \mu_1 + n_2^0 \mu_2 + \dots + (v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots) \xi$$

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

Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata

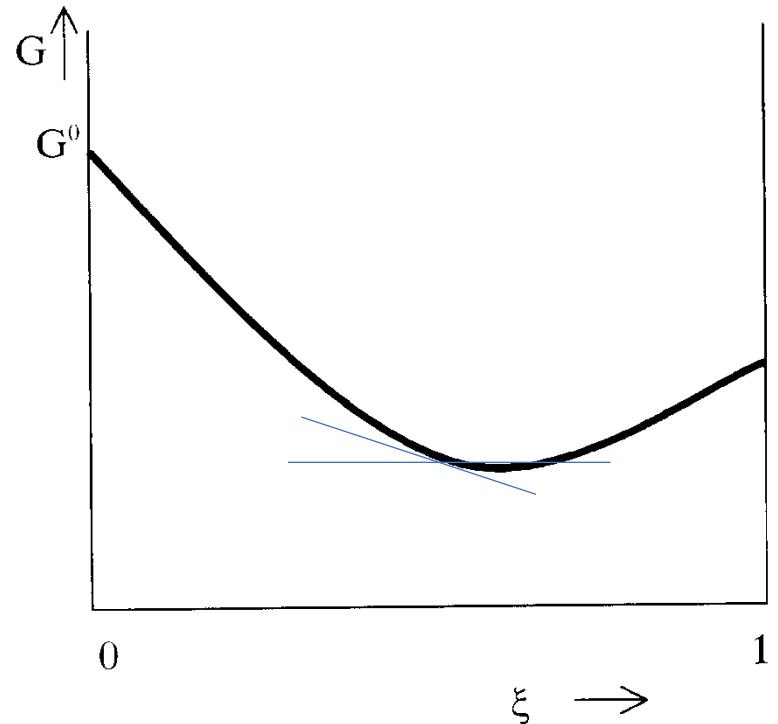


$$G = G^0 + \xi \sum v_i \mu_i$$

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

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

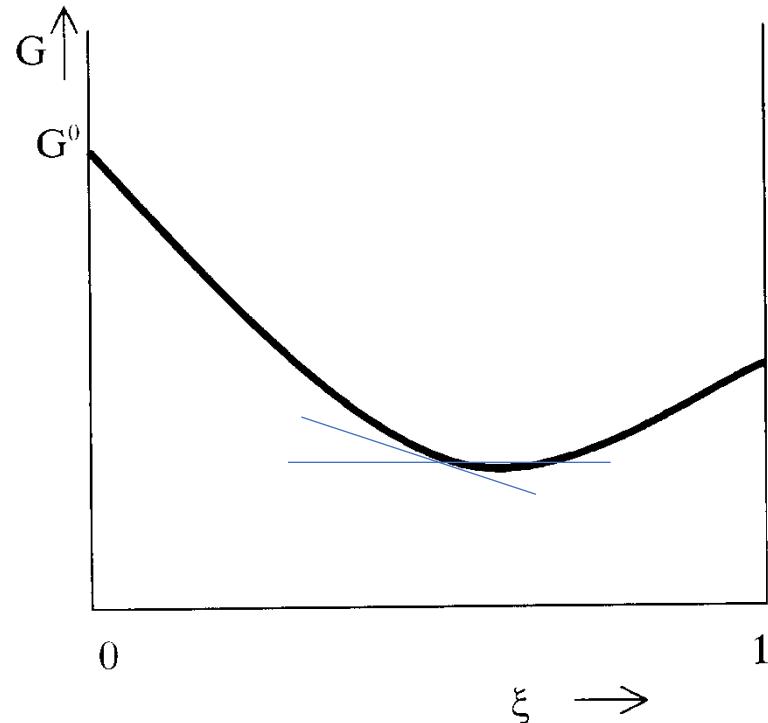
Zavisnost EMS galvanskog elementa od koncentracije reaktanata



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

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

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

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

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

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

Standardna elektromotorna sila

Zavisnost EMS od aktivnosti učesnika hemijske reakcije

Primer korištenja 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 jedini~ne 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 slu~aj glasi:

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

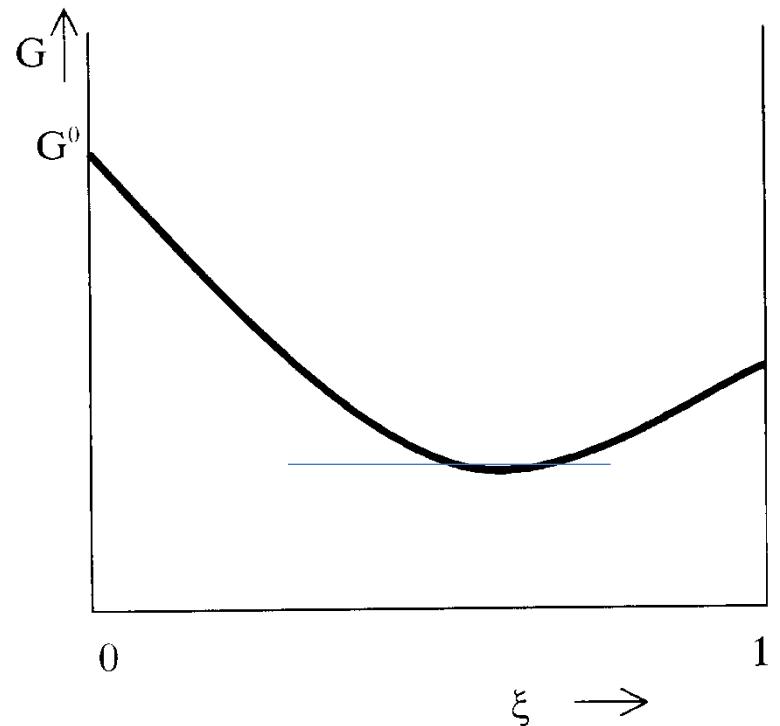
Posle zamene $-nF\varepsilon = \Delta G$ i deljenjem cele jedna~ine sa nF , dobija se:

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

Za op~tu reakciju oblika $2A + B = \frac{1}{2}C + 3D$, u kojoj su aktivnosti svih u~esnika promenljive, izraz (III.11) mo`e da se pi~e u slede}em 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



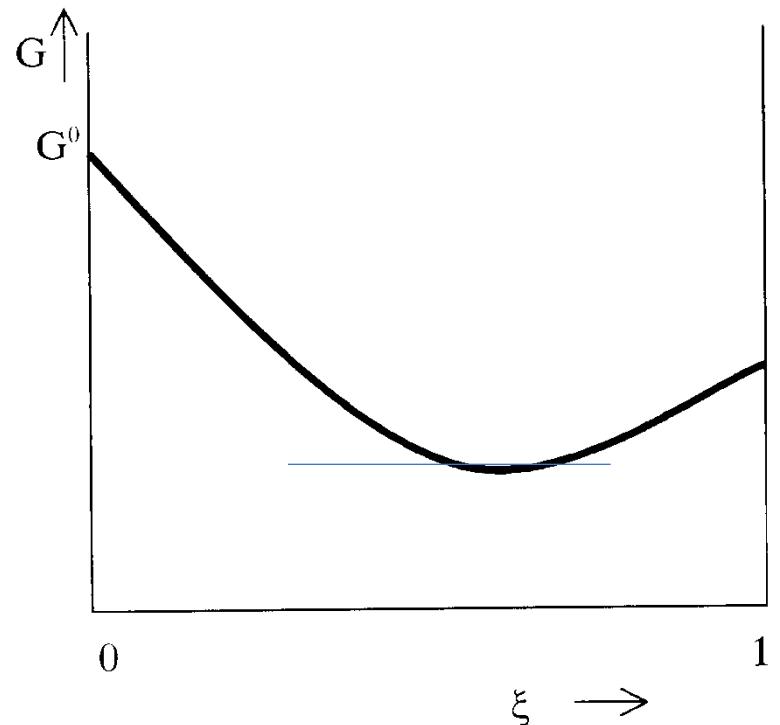
$$\Delta G = 0$$

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

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

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

EMS i konstanta ravnoteže

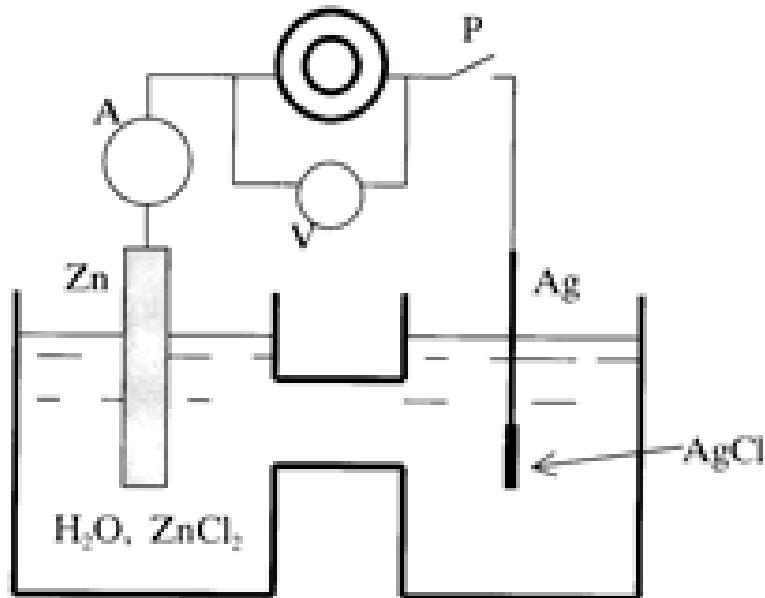


$$\varepsilon^0 = 0,0591 \cdot \frac{\log K}{n} (V)$$

Određivanje
standardne EMS

Određivanje
konstante
ravnoteže

Tumačenje ravnoteže elektrohemiskog sistema pomoću elektrohemiskih potencijala

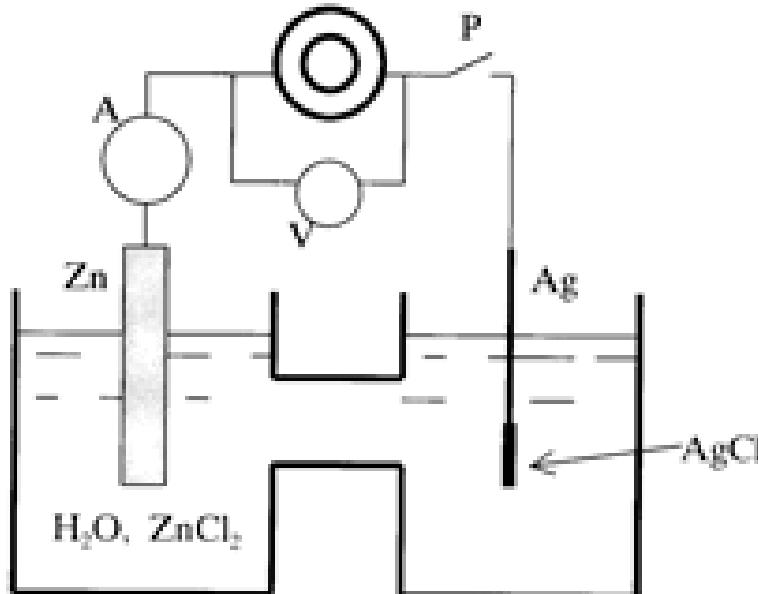


$$\sum v_i \mu_i = 0$$

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

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

Tumačenje ravnoteže elektrohemiskog sistema pomoću elektrohemiskih potencijala



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

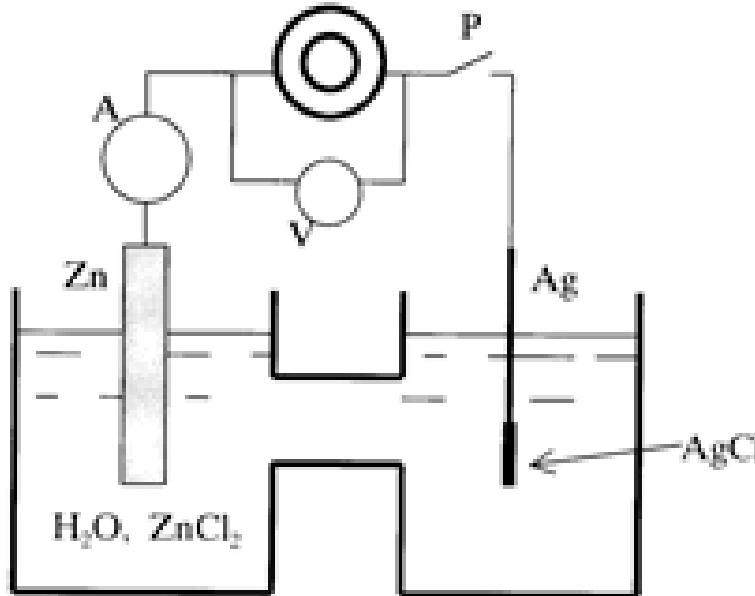
Pri korištenju elektrohemiskih potencijala treba da se vodi računa o sledećim pravilima.

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

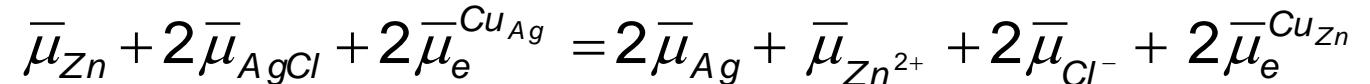
$$\bar{\mu}_e = \mu_e^0 - F\varphi \quad (\text{III.18})$$

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

Tumačenje ravnoteže elektrohemiskog sistema pomoću elektrohemiskih potencijala



Ukupna reakcija u galvanskom elementu je:



Tumačenje ravnoteže elektrohemiskog sistema pomoću elektrohemiskih potencijala

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

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

$$-2F\epsilon = \Delta G^0 + RT \ln a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2 \quad \rightarrow$$

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

Korisni linkovi

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

Elektromotorna sila zbog razlike koncentracije reaktanata

Predavanje 9, 31.03.2021.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 114-120

Sta do sada znamo?

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

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

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

Standardna elektromotorna sila

Sta do sada znamo?

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

Elektromotorna sila



**Priroda učesnika
reakcije**

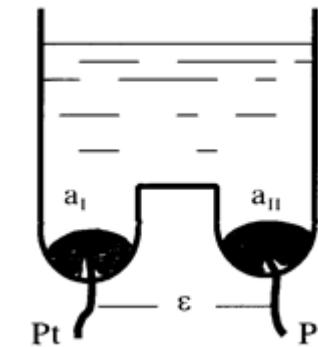
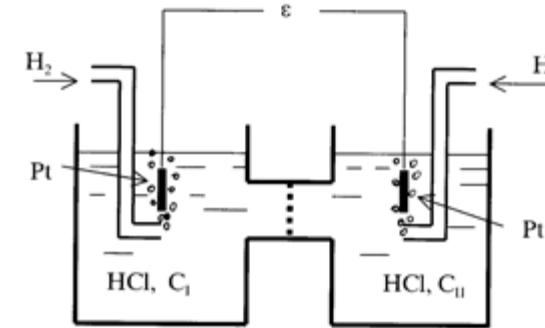


**Koncentracija učesnika
reakcije**

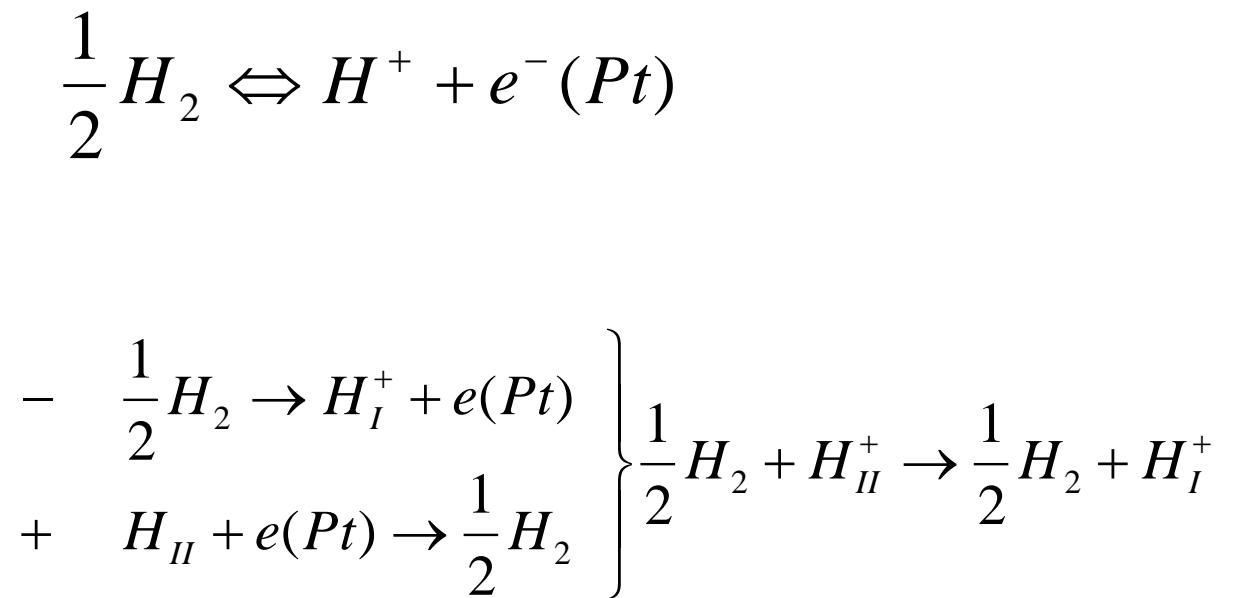
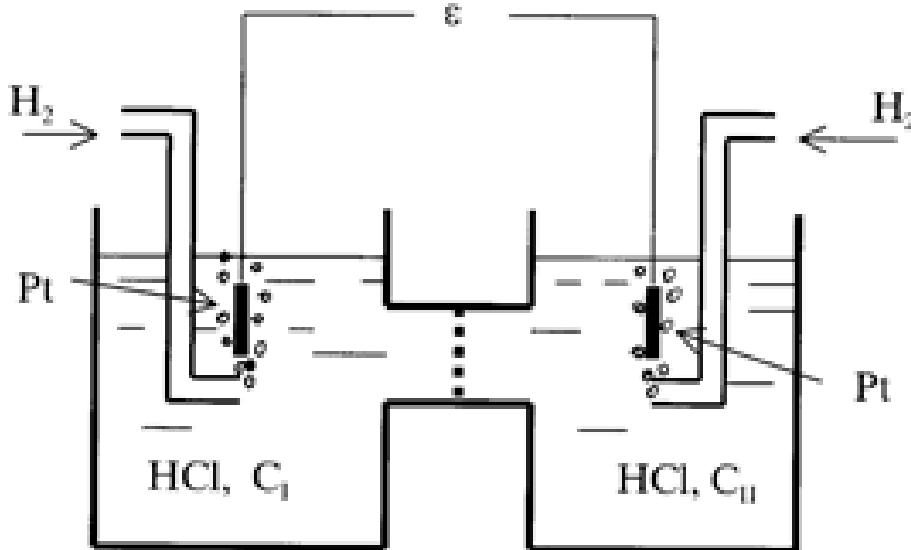
Koncentracioni galvanski elementi

EMS je rezultat različitih aktivnosti (istih) učesnika anodne i katodne reakcije

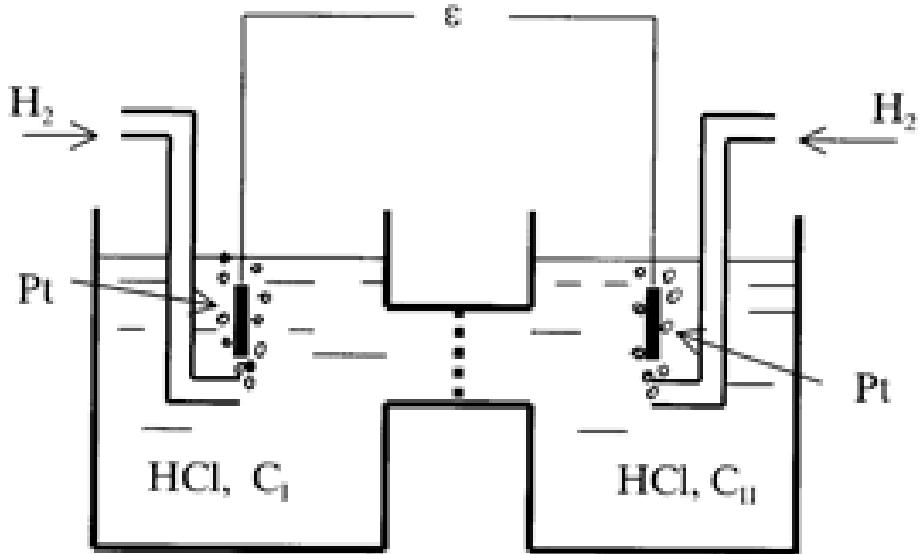
1. Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama elektrolita
2. Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama metalnih faza



Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama elektrolita



Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama elektrolita

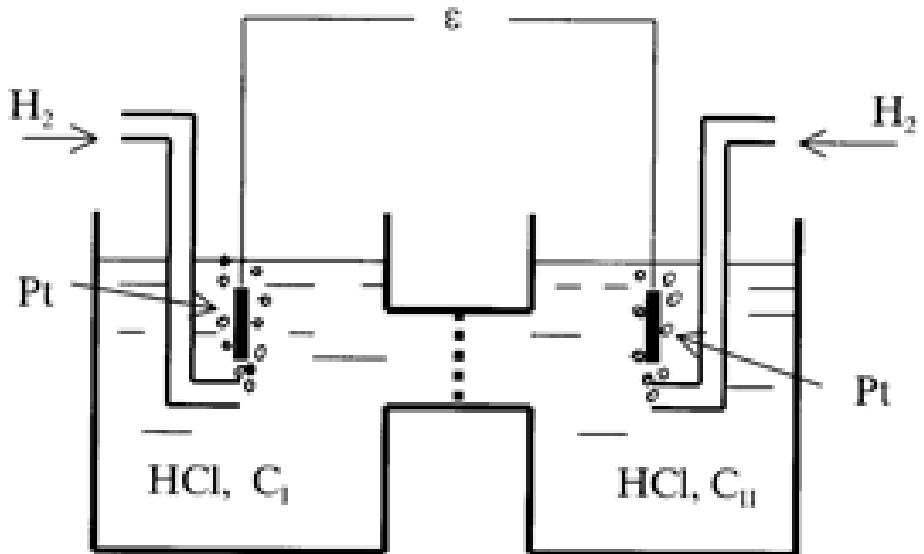


$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{H}_I^+} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}_{II}^+} = \mu_{\text{H}_I^+} - \mu_{\text{H}_{II}^+}$$

$$\Delta G = \left(\mu_{\text{H}^+, I}^0 - \mu_{\text{H}^+, II}^0 \right) + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+, I}}{a_{\text{H}^+, II}}$$

Kolika je standardna EMS koncentracionog galvanskog elementa?

Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama elektrolita



$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,I}}{a_{\pm,II}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,konc}}{a_{\pm,razb}}$$

$$U = \varepsilon \pm E_d$$

$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,konc}}{a_{\pm,razb}} - (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,razb}}{a_{\pm,kond}}$$

Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama elektrolita

Primer izračunavanja EMS u prisustvu difuzionog potencijala

Galvanski element je sačinjen od dve vodonikne elektrode s rastvorima HCl kao elektrolitima, od kojih koncentrovanijsima ima srednju jonsku aktivnost 0,1 a razblagreniji 0,01 mol dm⁻³. Načini napon između elektroda na 25 °C ako difuzioni potencijal nije uklonjen.

Rešenje:

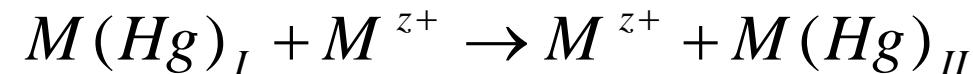
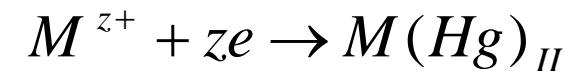
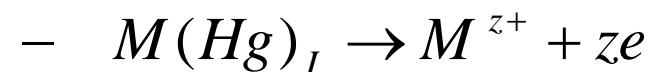
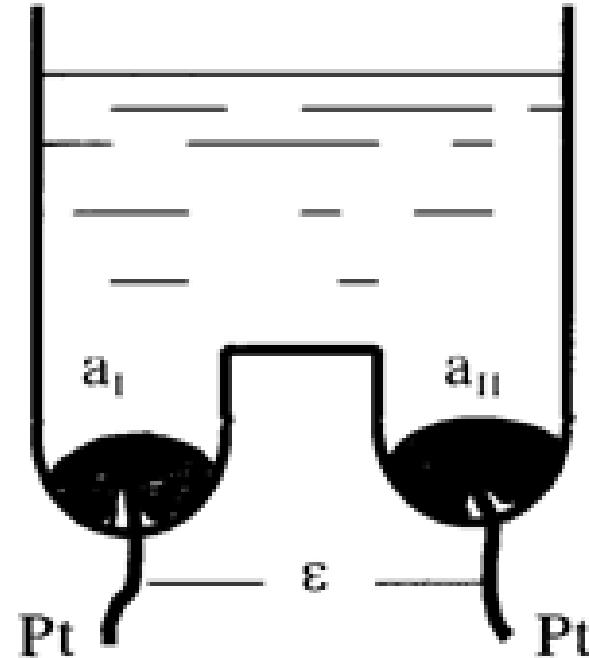
Prema jednačini (II.124) prilagođenoj za sobnu temperaturu i tabeli prenosnih brojeva II.6, difuzioni potencijal iznosi:

$$E_d = (0,17 - 0,83) \cdot 0,0591 \cdot \log \frac{0,01}{0,1} = 0,0391V$$

dok je napon na krajevima galvanskog elementa prema jednačini (III.17):

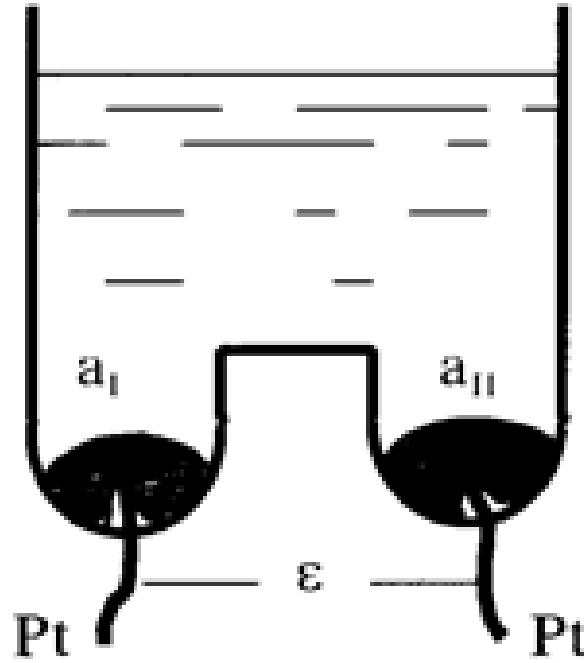
$$U = 0,0591 \cdot \log \frac{0,01}{0,1} - 0,0391 = 0,0591 - 0,0391 = 0,020V$$

Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama metalnih faza



$$\Delta G = \mu_{M^{z+}} + \mu_{M(Hg)_{II}} - \mu_{M(Hg)_I} - \mu_{M^{z+}}$$

Koncentracioni elementi sa različitim koncentracijama metalnih faza



$$\Delta G = \mu_{M(Hg)_{II}} - \mu_{M(Hg)_I}$$

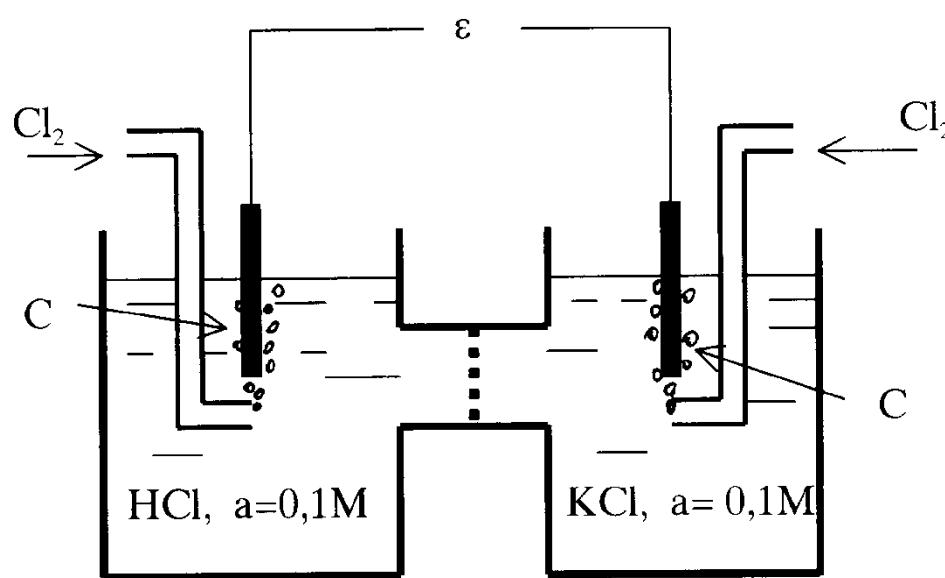
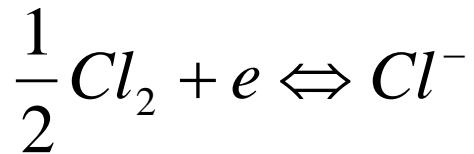
$$\Delta G = \mu_{M(Hg)_{II}}^0 - \mu_{M(Hg)_I}^0 + RT \ln a_{M(Hg)_{II}} - RT \ln a_{M(Hg)_I}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{M(Hg) \text{ razb}}}{a_{M(Hg) \text{ konc}}} \quad \xrightarrow{\text{blue arrow}} \quad \varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(Hg) \text{ konc}}}{a_{M(Hg) \text{ razb}}}$$

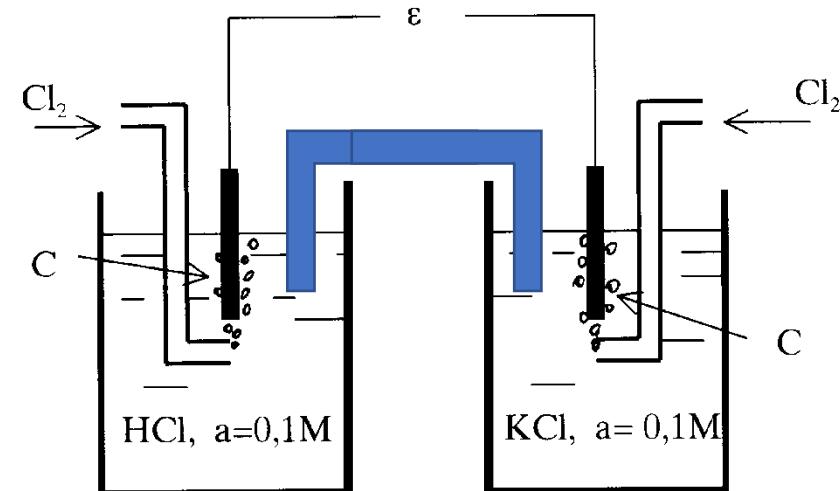
$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln a_{M(Hg)}$$

Ako je jedna elektroda čist metal

Uklanjanje difuzionog potencijala



E_d oko 27 mV



C_{KCl} (M)	E_d (mV)
0,1	27
0,2	20
0,5	13
1,0	8,4
2,5	3,4
3,5	1,1
4,2 (zasićen)	< 1

Merenja prenosnih brojeva

$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm, \text{konc}}}{a_{\pm, \text{razb}}} - (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm, \text{razb}}}{a_{\pm, \text{kond}}}$$



$1 - 2t_-$

1. Merenje – sa difuzionim potencijalom

2. Merenje – uklonjen difuzioni potencijal



RAZLIKA

$$(t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm, \text{razb}}}{a_{\pm, \text{kond}}}$$

Korisni linkovi (prođite kroz rešene primere u tekstovima)

- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Voltaic_Cells/Electrochemical_Cells_under_Nonstandard_Conditions/Concentration_Cell](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Voltaic_Cells/Electrochemical_Cells_under_Nonstandard_Conditions/Concentration_Cell)
- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_\(Zumdahl_and_Decoste\)/11%3A_Electrochemistry/11.4%3A_Dependence_of_Cell_Potential_on_Concentration](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_(Zumdahl_and_Decoste)/11%3A_Electrochemistry/11.4%3A_Dependence_of_Cell_Potential_on_Concentration)