

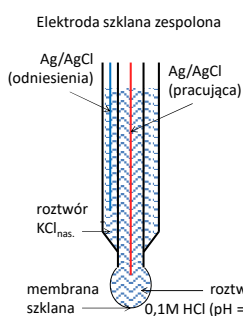
Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

SEM i potencjały

Praktyczne wykorzystanie SEM

Pomiar pH za pomocą **elektrody szklanej zespolonej**. Jest to zespół dwóch elektrod (ogniwo). Obie elektrody są elektrodami chlorosrebrowymi ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$), przy czym jedna jest zanurzona w izolowanym roztworze zawierającym chlorki. Druga jest zanurzona w roztworze mającym kontakt z roztworem badanym (zewnątrznym) poprzez membranę jonoselektywną. W membranie, zależnie od stężenia jonów H_3O^+ na zewnątrz, ustala się równowaga między protonami i jonami sodu naturalnie związanymi w membranie. Zmienia to stężenie roztworu wewnętrznego a więc i potencjał całego ogniwa.

Pomiar pH



SEM = $E_2 - E_1$
 $E_2 = E^0_{\text{AgCl}} + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(1/a_{\text{Cl}-(1)})$
 $E_1 = E^0_{\text{AgCl}} + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(1/a_{\text{Cl}-(2)})$
 więc:
 $SEM = R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(a_{\text{Cl}-(2)} / a_{\text{Cl}-(1)})$
 $SEM = 0,0592 \cdot \log(a_{\text{Cl}-(2)} / a_{\text{Cl}-(1)})$ [V]
 przy czym aktywność anionów w roztworze przy elektrodzie odniesienia (2) jest stała i znana a przy elektrodzie pracującej (1) zależy od stężenia jonów H_3O^+ na zewnątrz membrany.

Obliczenia

- Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody chlorosrebrowej zanurzonej w elektrolicie 1M KCl oraz z elektrody ołowianej zanurzonej w elektrolicie 0,01M PbCl_2 .
- Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody chlorosrebrowej i elektrody ołowianej zanurzonych w tym samym elektrolicie: 0,01M PbCl_2 .

Obliczenia

- Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody kadmowej ($E^0_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,81$ V) i elektrody z tlenowodorotlenku niklu ($E^0_{\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2} = 0,49$ V) zanurzonych w elektrolicie zawierającym odpowiednie jony w stężeniu 1M.
- Oblicz SEM ogniwa złożonego z elektrody cynkowej i elektrody z wodorotlenku manganu ($E^0_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = 0,74$ V) zanurzonych w 0,1M elektrolicie chlorku amonu i cynku.

Szereg elektrochemiczny

| | | | |
|--|----------|---|----------|
| Li^+/Li | -3,045 V | AgCl/Ag | +0,222 V |
| Ca^{2+}/Ca | -2,864 V | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}$ | +0,268 V |
| Na^+/Na | -2,711 V | Cu^{2+}/Cu | +0,338 V |
| Mg^{2+}/Mg | -2,370 V | $\text{I}_2/2\text{I}^-$ | +0,536 V |
| Al^{3+}/Al | -1,700 V | $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ | +0,558 V |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ | -0,932 V | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ | +0,771 V |
| Zn^{2+}/Zn | -0,763 V | Ag^+/Ag | +0,799 V |
| Cr^{3+}/Cr | -0,744 V | Pt^{2+}/Pt | +0,963 V |
| Fe^{2+}/Fe | -0,441 V | Cl_2/Cl^- | +1,358 V |
| Ni^{2+}/Ni | -0,234 V | Au^{3+}/Au | +1,498 V |
| Pb^{2+}/Pb | -0,126 V | $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ | +1,531 V |
| $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ | 0,000 V | F_2/F^- | +2,866 V |
| $(\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-)$ | | $(2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ | |

Stężenie a potencjał

Wpływ stężenia na potencjał elektrody wynika z wpływu, jakie ma stężenie na otoczenie elektrody. Np. gdy jon ma się redukować do metalu, wówczas niskie stężenie powoduje, że bardzo trudno o zajście tej reakcji, a wysokie, że łatwo. I odwrotnie, gdy metal ma się utleniać do jonu, to niskie stężenie powoduje, że bardzo chętnie będzie się utleniał (duży potencjał chemiczny z racji różnic w stężeniu jonu), a wysokie stężenie, że mniej chętnie (już jest duże stężenie, więc gradient/różnica potencjału jest niższa).

7

Prąd wymiany

Na granicy faz zachodzi równowaga dynamiczna. W czasie działania elektrody/ogniwa granica ta jest przekraczana w obie strony przez jony. Ruch tych jonów nazywamy prądem wymiany:

$$I_{\text{wym}} = |z_i| \cdot F \cdot N_i / N_A$$

(z – ładunek, N_i – ilość jonów przekraczających granicę faz / s)

Przy czym wartość prądu wymiany zależy wprost od tego, jak trudno jonom jest wyjść ze struktury krystalicznej. Jony w strukturze znajdują się w stanie równowagi i w lokalnym minimum energetycznym. Tak więc, aby wyjść, wymagają energii.

8

Prąd wymiany

Stąd prąd wymiany zależy od:

- Rodzaju elektrody (materiału) i ułożenia jonów w tym materiale (w tym samym materiale te same jony zależnie od warunków mogą być różnie umieszczone)
- Stężenia elektrolitu ($c \uparrow I_{\text{wym}} \downarrow$)
- Temperatury ($T \uparrow I_{\text{wym}} \uparrow$)
- Stan skupienia elektrody (ciekłe mają niższą energię aktywacji wyjścia jonu)
- Obecności innych substancji lub zanieczyszczeń.

9

Polaryzowalność granicy faz

Przepływ ładunku przez ogniwo powoduje jednokierunkową migrację jonów przez granicę faz. Powoduje to zaburzenie równowagi prądu wymiany i zmienia tymczasowo napięcie Galwaniego – czyli polaryzację granicy faz. Różnicę między napięciem wynikającym z polaryzacji granicy faz i równowagowym nazywamy nadpotencjałem.

10

Polaryzowalność granicy faz

Jeśli prąd wymiany jest bardzo duży w stosunku do tego wynikającego z przepływu ładunku przez ogniwo, to odchylenie od równowagi jest pomijalne, czyli granica faz nie jest polaryzowalna. Takim przykładem jest elektroda metaliczna (zwłaszcza ciekła, np. amalgamat) zanurzona w roztworze kationu tego metalu.

11

Polaryzowalność granicy faz

Jeśli prąd wymiany jest bardzo mały, zwłaszcza bliski zera, to elektroda jest polaryzowalna, gdyż na granicy jest bardzo duży skok potencjału. Przykładem są elektrody blokujące względem jonów w elektrolicie. Jednocześnie jest to zasada działania kondensatora – brak wymiany jonów, ale zebranie dużego potencjału i jonów (ładunku) przy powierzchni elektrody, której te jony nie mogą przekroczyć. Jest to skutkiem bardzo dużej bariery energetycznej wejścia/wyjścia tych jonów do danej elektrody.

12

Potencjał dyfuzyjny

Aby połączyć półogniwa korzystające z różnych elektrolitów korzysta się z membran jonoselektywnych lub kluczy elektrolitycznych wypełnionych dobrze przewodzącym elektrolitem (i mających odpowiednie membrany jonoselektywne na końcach). W praktyce klucze elektrolityczne w zastosowaniach pomiarowych są powszechniejsze ze względu na to, że znoszą zmiany wynikające z **potencjału dyfuzyjnego**.

13

Potencjał dyfuzyjny

Potencjał dyfuzyjny tworzy się wtedy, gdy istnieje granica faz między dwoma elektrolitami. Wówczas zawsze jeden z kationów będzie szybszy od drugiego i jeden z anionów szybszy drugiego anionu. Co więcej, kation i anion nigdy nie mają identycznej ruchliwości, więc także jeden z jonów będzie „wyrzucił” ten drugi. Oznacza to, że elektroobojętność miejscowo nie będzie miała miejsca i powstanie pole elektryczne wraz ze skokiem potencjału.

14

Potencjał dyfuzyjny

$$\Delta\Phi = (R \cdot T / F) \cdot (1 - 2t_+) \cdot \ln((c^1 \gamma_{\pm}^1) / (c^2 \gamma_{\pm}^2))$$

R – stała gazowa

T – temperatura / K

t_+ - liczba przenoszenia kationu

c – stężenie elektrolitu ($c_1 > c_2$)

γ_{\pm} = średni współczynnik aktywności (zbliżony do wsp. aktywności pojedynczych jonów, ale to uproszczenie, bo zakłada, że aktywność obu jonów jest taka sama).

15

Nadpotencjał

Rzeczywistość w stosunku do teorii wynikającej z równania Nernsta jest dużo bardziej skomplikowana. Każdy proces (chemiczny czy fizyczny) wymaga energii, więc wszystkie zjawiska poboczne tego wymagają – a to oznacza zwiększenie wymagań energetycznych. W przypadku ogniw oznacza to większy wymagany SEM do zajęcia procesu lub też zmniejszony efektywny SEM w stosunku do teoretycznego (o dodatkowe wymagania nieujęte teorią).

16

Nadpotencjał

- Przykładem może być **zwiększenie** (zwiększenie wymaganego) potencjału wynikające ze zmiany stężenia elektrolitu w wyniku zużycia jego części przy elektrodach.
- Także nadpotencjał dyfuzyjny zmienia SEM w wyniku lokalnych zaburzeń w elektroobojętności.
- Proces wbudowywania się jonu w elektrodę (lub wychodzenia z niej) również wymaga przekroczenia pewnego progu energetycznego, czyli wymaga poświęcenia energii na wydobycie się ze stanu równowagi (lokalnego minimum). Im trudniejsze wbudowanie się jonu w elektrodę lub im mocniej struktura krystaliczna trzyma ten jon, tym większy nadpotencjał jest potrzebny.

17