

Glósur úr 20.4

Þessi kafli fjallar um „ Cell EMF under standard conditions „ sem á íslensku kallast staðalíspenna, eða bara íspenna ef það eru ekki staðalaðstæður.

Af hverju flæða rafeindir frá anóðunni til katóðunnar ?

Í raun getum við skoðað það eins og foss sem flæðir fram af kletti. Vatnið flæðir fram af með miklum afli og það er mikill munur á stöðuorkunni efst í fossinum og við botninn. Rafeindirnar flæða frá anóðunni til katóðunnar af því að það er svo mikill munur á stöðuorku á milli elektróðanna og rafeindir munu alltaf flæða til elektróðunnar sem hefur meira jákvæða stöðuorku, enda eru rafeindir neikvætt hlaðnar.

Mismunurinn í stöðuorku milli tveggja elektróða er mældur í voltum (V). Eitt volt er munurinn sem þarf til að breyta 1 J yfir í 1 C sem stendur fyrir coulomb sem er eining hleðslu.

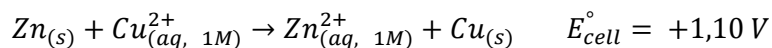
Og við munum síðan á fyrsta ári að hleðsla rafeindar er $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Mismunurinn á milli elektróðanna er því drifkrafturinn sem ýtir rafeindunum áfram og er kallaður á ensku electromotive (motive er eitthvað sem er in motion = rafeindir á hreyfingu) force, emf og er kallað íspenna á íslensku og er skrifað sem E_{cell} .

Íspenna rafhlöðu er því háð hvörfunum sem gerast í elektróðunum, mólstyrk lausnanna sem mynda elektróðurnar og hitastigi en núna ætlum við að reikna með staðalaðstæðum. En staðalaðstæður rifjum við upp frá því í fyrra sem 25°C , $p = 1 \text{ atm}$ og 1 M styrkleika lausna. **Þegar rafhlöður gerast við staðalaðstæður tölum um staðalíspennu, E°_{cell} .**

T.d. er staðalíspenna Zn-Cu rafhlöðu :



Fyrsti undirkafli : Staðalíspenna katóðunnar (afoxunnar hálfhvarfa)

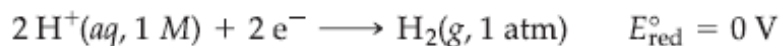
Við erum búin að komast að því að íspenna sé háð ytri aðstæðum og því hvaða hvörf eru að gerast í elektróðunum. Það þýðir að í raun væri hægt að lista upp og gera töflur fyrir allar mögulegar samsetningar anóða og katóða.

Það væri óheyrilega stórt verkefni og í raun algjörlega óþarfi þar sem við getum gefið hverju hálfhvarfi gildi íspennu og þá er einfalt að reikna staðalíspennu rafhlaðna eftir því hvaða tvö hálfhvörf gerast í elektróðunum!

Það gerum við með að skoða mismuninn í afoxun elektróðanna:

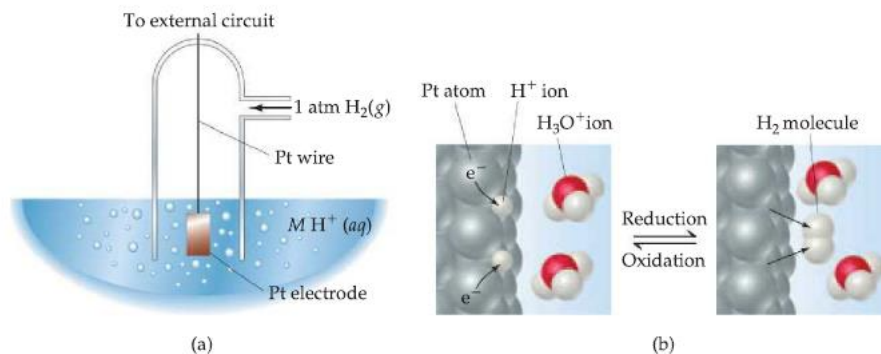
$$E_{cell}^{\circ} = E_{afoxun}^{\circ} (katóða) - E_{cell}^{\circ} (anóða)$$

En hér er smá hængur á. Þar sem að rafhlaða virkar ekki án tveggja hálfhvarfa þá er ekki hægt að meta með mikilli nákvæmni bara íspennu annars hvarfsins. Þess vegna þarf að nota samanburðarhvörf sem hafa þekkta íspennu. T.d. er oft notað afoxunarhvarf vetnis í vetnisgas :



Og elektróður sem framkvæma þetta hvarf kallast staðalvetnis elektróður (SHE = standard hydrogen electrode eða NHE = normal hydrogen electrode). Slík elektróða er sett upp þannig að platínuvír er tengdur í platínubút sem virkar sem yfirborð hvarfsins (efnahvati). Platínubúturinn er síðan lagður í sýrulausn sem hefur samkvæmt skilgreiningu sýru H^{+} jónir.

Sjáum mynd af slíkri elektróðu :



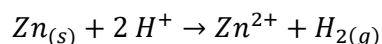
▲ **Figure 20.10 The standard hydrogen electrode (SHE) used as a reference electrode.** (a) An SHE consists of an electrode with finely divided Pt in contact with $\text{H}_2(g)$ at 1 atm pressure and an acidic solution with $[\text{H}^{+}] = 1\text{ M}$. (b) Molecular depiction of the processes that occur at the SHE. When the SHE is the cathode of a cell, two H^{+} ions each accept an electron from the Pt electrode and are reduced to H atoms. The H atoms bond together to form H_2 . When the SHE is the anode of a cell, the reverse process occurs: An H_2 molecule at the electrode surface loses two electrons and is oxidized to H^{+} . The H^{+} ions in solution are hydrated.

Eins og á myndinni þá ef elektróðan er notuð sem katóða þá taka vetnisjónirnar við rafeindum frá málminum og verða að vetnisatómunum sem tengjast saman sem vetnisgas sem safnast saman fyrir ofan lausnina.

En það er einnig hægt að nota elektróðuna sem anóðu og þá er H_2 dælt inn og oxast við snertingu við platínuna og myndar H^{+} jónir í lausninni.

Ég veit að þetta er mikið efni og alveg nýtt fyrir ykkur svo við skulum taka þessi tvö nýju concept saman og skoðum rafhlöðu sem notar vetniselektróðu og sink elektróðu :

Hvarfið sem ætlum að skoða er því oxun sinks í sýrulausn :



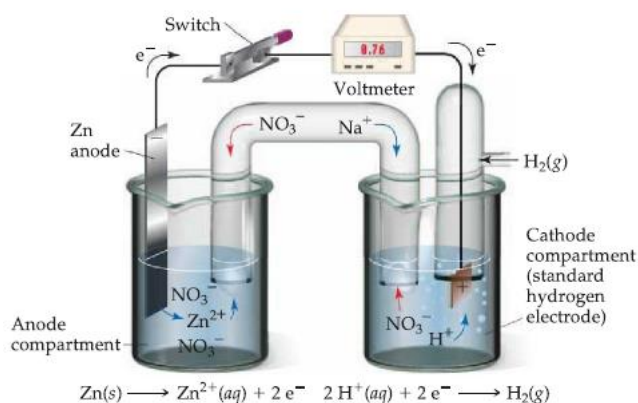
Sink er að oxast sem þýðir að það hálfhvarf gerist í anóðunni og vetniselektróðan er þá katóðan.

Fáum mynd af rafhlöðunni :

Spennumælirinn á myndinni sýnir að íspenna rafhlöðunnar sé +0,76 V. En þar sem við vitum að afoxun vetnisins hefur spennuna 0 þá getum við sagt að :

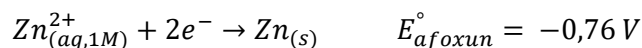
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{afoxun}}^{\circ} (\text{katóða}) - E_{\text{cell}}^{\circ} (\text{anóða})$$

$$0,76 \text{ V} = 0 - E_{\text{cell}}^{\circ} (\text{anóða})$$



▲ Figure 20.11 A voltaic cell using a standard hydrogen electrode.

Og því hlýtur íspenna sink elektróðunnar að vera -0,76 V og við setjum hálfhvarfið fram sem :



En takið eftir því að við skrifum alltaf hálfhvörfin sem afoxun jafnvel þótt að sinkið sé í rafhlöðunni okkar að oxast ! **Þetta gildir alltaf og þegar við skoðum íspennu hálfhvarfa eru þau alltaf skrifum sem afoxun.**

Það má síðan setja upp alveg eins rafhlöðu fyrir hinar ýmsu elektróður og hérna er tafla sem sýnir þær helstu sem við notum :

Fyrir þá sem hafa áhuga á, þá er stærri listi yfir fleiri hálfhvörf í appendix E.

Mikilvægt er að vita að þar sem að volt er hlutfall orku og hleðslu eins og við sáum í fyrstu jöfnunni í þessum glósum þá mun spennan ekki breytast þótt við margföldum í gegnum hálfhvörfin með stuðulum því það mun auka hleðsluna og orkuna jafnmikið.

TABLE 20.1 ■ Standard Reduction Potentials in Water at 25 °C

Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2 H_2O(l) + 3 e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4 OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [defined]	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

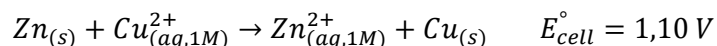
Þess vegna væri hvarf fyrir

10 mól Zn atóma að afoxast með sömu íspennu og 1 mól :



Sýnidæmi 20.5

Fyrir Zn-Cu²⁺ rafhlöðu höfum við oxunar/afoxunarhvarfið :



Við þekkjum núna íspennu sink afoxunar sem -0,76 V. Hver er staðalíspenna afoxunar kopar hálfhvarfsins ?

Þetta hljómar flókið með mikið af nýjum orðum en er í raun hlægilega auðvelt, munum jöfnuna :

$$E_{cell}^\circ = E_{afoxun}^\circ (katóða) - E_{cell}^\circ (anóða)$$

Þá þurfum við bara að komast að því hvort koðarinn sé við anóðuna eða katóðuna. Í hvarfinu er koparinn að fá rafeindir og er því að afoxast (fá

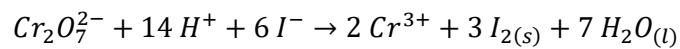
afmælisgjöf) og er því við katóðuna. Því setjum við inn gildið $-0,76\text{ V}$ í anóðuna :

$$1,1\text{ V} = E_{\text{cell}}^{\circ}(\text{katóða}) - (-0,76\text{ V}) \Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ}(\text{katóða}) = 0,34\text{ V}$$

Sem er einmitt gildið sem er gefið í töflunni :D

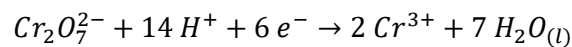
Annað sýnidæmi :

Með því að nota töfluna segið til um hver staðalíspenna rafhlöðu væri sem byggir á eftirfarandi hvarfi :

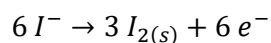


Skiptum hvarfinu niður í tvö hálfhvörf, eitt fyrir það sem er að oxast og eitt fyrir það sem er að afoxast :

Afoxun = katóðan :



Oxun = anóðan :



Flettum upp gildunum í töflunni og **munum að stuðlarnir skipta engu máli þar sem þetta er hlutfallsgildi og að taflan inniheldur bara afoxunargildi svo við þurfum að skoða gildið fyrir I_2 að afoxast í I^- !**

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{afoxun}}^{\circ}(\text{katóða}) - E_{\text{cell}}^{\circ}(\text{anóða})$$

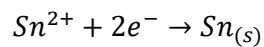
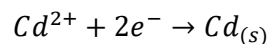
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1,33\text{ V} - 0,54\text{ V} = 0,79\text{ V}$$

Staðalíspenna hálfhvarfanna er mat á drifkraftinum fyrir afoxun til að eiga sér stað. Því hærri sem íspenna afoxunar er því meiri er afoxunin.

Því getum við líka fullyrt að í öllum rafhlöðum þá verði staðalíspenna katóðunnar þar sem afoxun fer fram að vera hærri en íspenna anóðunnar og að staðalíspenna rafhlöðunnar E_{cell} er alltaf jákvætt gildi.

Þriðja sýnidæmið :

Rafhlaða er sett upp með eftirfarandi tveimur hálfhvörfum :



Segðu til um hvort þeirra gerist við anóðuna og hvort þeirra gerist við katóðuna og hver staðalíspenna rafhlöðunnar er.

Byrjum á að fletta upp staðalíspennugildunum fyrir tin og kadmíum :

Tin, Sn er reyndar ekki í töflunni heldur í Appendix E og hefur gildið $E^{\circ} = -0,136$ V

Flettum cadmíum hálfhvarfinu upp á sama stað og fáum $E^{\circ} = -0,403$ V

Tinið hefur hærra jákvætt gildi en cadmíum og hlýtur því að vera hálfhvarfið sem gerist í katóðunni og cadmíum þá við anóðuna.

Setjum það upp í jöfnuna til að fá íspennu rafhlöðunnar :

$$E_{cell}^{\circ} = E_{afoxun}^{\circ} (katóða) - E_{cell}^{\circ} (anóða)$$

$$E_{cell}^{\circ} = -0,136 - (-0,403) = 0,267 \text{ V}$$