

Γαλβανικό στοιχείο και ενέργεια

Καλημέρα Νίκο.

Νομίζω ότι η διατύπωση: «στο **γαλβανικό στοιχείο- μπαταρία**, η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.» θεωρείται ικανοποιητική από άποψη φυσικής για την δικαιολόγηση της ενέργειας που παίρνουμε από μια μπαταρία. Από ότι βλέπω όμως αυτό δεν σε καλύπτει, οπότε βλέπω ότι μάλλον πρέπει να συνεχίσουμε την συζήτηση.

Το ερώτημά σου είναι το ίδιο με τα επόμενα ερωτήματα:

1) Όταν καίγεται ένα χαρτί, γιατί ζεσταίνεται ο αέρας γύρω του;

2) Όταν φάμε φασολάδα το καλοκαίρι, γιατί ζεσταινόμαστε;

Ή για να το πω με άλλα λόγια, το ερώτημά σου απαντάται πλήρως, όταν εξηγηθεί τι σημαίνει χημική ενέργεια. Ερώτημα που πηγαίνει πολύ μακριά τη συζήτηση, στην οποία όμως θα πρέπει να απαντήσω.

Με λίγα λόγια θα έλεγα ότι είναι εκείνο το μέρος της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος, το οποίο συνδέεται με ενέργειες χημικών δεσμών. Για παράδειγμα, όταν σε ένα δοχείο έχουμε αέριο μίγμα H_2 και O_2 , έχουμε κινητική ενέργεια των μορίων, δυναμική ενέργεια που συνδέεται με τις διαμοριακές δυνάμεις, ενέργεια αλληλεπίδρασης πρωτονίων-ηλεκτρονίων, ενέργεια πυρηνική λόγω αλληλεπίδρασης των νουκλεονίων, αλλά και ενέργεια που συνδέεται με τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων.

Σε μια περίπτωση που αυτό το υδρογόνο αντιδράσει με το O_2 , θα πρέπει να σπάσουν οι αρχικοί δεσμοί και να δημιουργηθούν νέοι. Η διαφορά της ενέργειας των αρχικών δεσμών και των τελικών, είναι αυτό που αναφέρεται ως χημική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή, σε σταθερό όγκο θα μπορούσε να οριστεί σαν η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος ΔU .

Επειδή στην περίπτωση των χημικών αντιδράσεων αυτό μπορεί να συμβαίνει με μεταβολή του όγκου σε σταθερή πίεση ή να παράγεται έργο, ορίστηκε η ενθαλπία του συστήματος, με την εξίσωση:

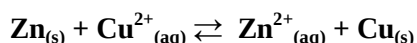
$$H=U+pV \text{ ή}$$

$$\Delta H=\Delta U+p\cdot\Delta V,$$

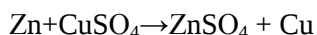
όταν η μεταβολή γίνει σε σταθερή πίεση. Αλλά στην περίπτωση αυτή το 2^ο μέλος της παραπάνω εξίσωσης ισούται με την θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του.

Με άλλα λόγια η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ίση με τη θερμότητα που αποβάλλεται ή απορροφάται κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης υπό σταθερή πίεση.

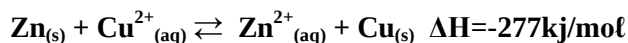
Έτσι στην περίπτωση της αντίδρασης:



η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί αν σε ένα δοχείο που περιέχει π.χ. $CuSO_4$ ρίξουμε σκόνη Zn . Μπορούμε πολύ εύκολα να το πραγματοποιήσουμε σε ένα εργαστήριο. Ας το κάνουμε και ας μετρήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος. Εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η θερμοκρασία ανέρχεται και το διάλυμα ζεσταίνεται. Η αντίδραση δηλαδή της απλής αντικατάστασης, που απλά γράφεται:



είναι εξώθερμη. Αυτό το αποδίδουμε γράφοντας:



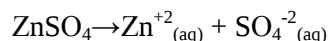
Με την οποία δηλώνουμε ότι όταν αντιδράσει 1 mol Zn με 1 mol CuSO₄ για να παραχθεί 1 mol ZnSO₄ και να ελευθερωθεί 1 mol Cu θα ελευθερωθεί θερμότητα 277 kJ.

Τι σημαίνει απελευθερώνεται θερμότητα; Τι είναι αυτό που ελευθερώνεται; Ο ορισμός της θερμότητας, μάλλον καταχρηστικά χρησιμοποιείται εδώ. Δεν έχουμε μεταφορά ενέργειας από το περιβάλλον στο διάλυμα. Στην πραγματικότητα έχουμε μετατροπή ενέργειας, από ενέργεια χημικών δεσμών σε κινητική ενέργεια, λόγω άτακτης κίνησης των μορίων-ιόντων και αυτό το βλέπουμε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Είχα γράψει πριν λίγες μέρες:

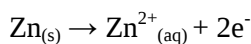
«Ας πάρουμε τώρα ένα διάλυμα ZnSO₄, μέσα στο οποίο βυθίζουμε μια στήλη (ένα έλασμα) Zn, όπως στο σχήμα. Τι ακριβώς συμβαίνει;

Ο θετικός ψευδάργυρος δίσταται:



Συνεπώς στο διάλυμα υπάρχουν ενυδατωμένα ιόντα Zn²⁺. Αλλά τώρα μπορούν να συμβούν δυο πράγματα:

Άτομα Zn από τη ράβδο τείνουν να εισέλθουν στην υγρή φάση του διαλύματος σαν ιόντα Zn²⁺(aq) εγκαταλείποντας στη ράβδο τα 2e⁻ της εξωτερικής τους στιβάδας, σύμφωνα με την ημιαντίδραση οξείδωσης:

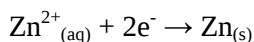


Έτσι η ράβδος τείνει να φορτιστεί αρνητικά και το υδατικό διάλυμα θετικά. Αυτή η συμπεριφορά του Zn οφείλεται στην ηλεκτροδιαλυτική τάση του Zn. Η ηλεκτροδιαλυτική τάση ενός μετάλλου εξαρτάται:

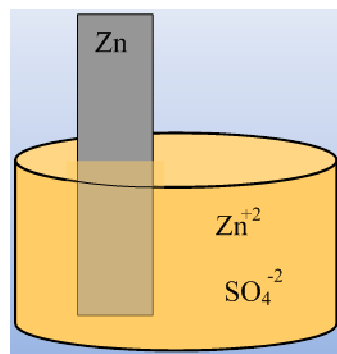
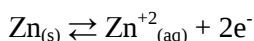
- Από την φύση του μετάλλου. Έτσι όσο πιο ηλεκτροθετικό είναι το στοιχείο, τόσο περισσότερο επικρατεί η τάση, άτομα να εγκαταλείπουν τη ράβδο και να εισέρχονται ως ιόντα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να έχουμε οξείδωση του μετάλλου.
- Από τη συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος μέσα στο οποίο βρίσκεται βυθισμένη η μεταλλική ράβδος, τόσο μικρότερη είναι η ηλεκτροδιαλυτική τάση του μετάλλου.
- Από τη θερμοκρασία

Αλλά όταν αυξηθεί η συγκέντρωση των ιόντων Zn²⁺ στο διάλυμα εμφανίζεται μια δεύτερη τάση:

Ιόντα Zn²⁺ από την υγρή φάση του διαλύματος, έλκονται από την αρνητικά φορτισμένη ράβδο και τείνουν να αποτεθούν στη ράβδο παίρνοντας 2e⁻ σύμφωνα με την ημιαντίδραση αναγωγής:



Η ράβδος τώρα τείνει να φορτιστεί θετικά και το υδατικό διάλυμα αρνητικά. Κάποια στιγμή αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία σύμφωνα με την αντίδραση:

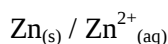


Δηλαδή, στην ισορροπία αυτή, όσα ιόντα εγκαταλείπουν στη μονάδα του χρόνου το μεταλλικό έλασμα Zn και μπαίνουν στο διάλυμα των ιόντων του, άλλα τόσα αποτίθενται στη μονάδα του χρόνου από το διάλυμα προς το μεταλλικό έλασμα Zn.

Ωστόσο σ' αυτή τη θέση ισορροπίας υπάρχει μια διαφορά φόρτισης ελάσματος - διαλύματος που εξαρτάται από το είδος του μετάλλου.

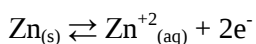
Στην περίπτωση του συστήματός μας, η τάση του μεταλλικού Zn να οξειδωθεί είναι μεγαλύτερη από την τάση των ιόντων του Zn^{2+} να αναχθούν, γι' αυτό και η παραπάνω ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Επικρατεί δηλαδή η ημιαντίδραση οξείδωσης και έτσι η ράβδος τελικά φορτίζεται αρνητικά αφού εγκαταλείπονται περισσότερα ηλεκτρόνια επάνω της απ' αυτά που αφαιρούνται.

Το παραπάνω σύστημα μεταλλικού ελάσματος Zn/διαλύματος ιόντων του, ονομάζεται **ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο** ψευδαργύρου και συμβολίζεται:



Λόγω της διαφοράς αυτής των φορτίων, εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ της ράβδου του Zn και του διαλύματος των ιόντων του που ονομάζεται δυναμικό του συστήματος μετάλλου Zn-διαλύματος ιόντων του ή απλά **δυναμικό οξειδοαναγωγής του ημιστοιχείου $Zn(s) / Zn^{2+}_{(aq)}$** .»

Ας αφήσουμε στην άκρη τα περί δυναμικών. Τι ακριβώς λέμε από άποψη χημείας. Βυθίζοντας το έλασμα Zn στο διάλυμα, γίνεται η αντίδραση:



Δηλαδή ιόντα Zn^{+2} εγκαταλείπουν τον κρύσταλλο και μπαίνουν στο διάλυμα.

Μα, όλη αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από ενεργειακές μεταβολές!!

Όταν ένα Zn^{+2} εγκαταλείπει το έλασμα, αυτό δεν συνοδεύεται από μεταβολή της ηλεκτρικής δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης του ιόντος αυτού με τα άλλα ιόντα και με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια;

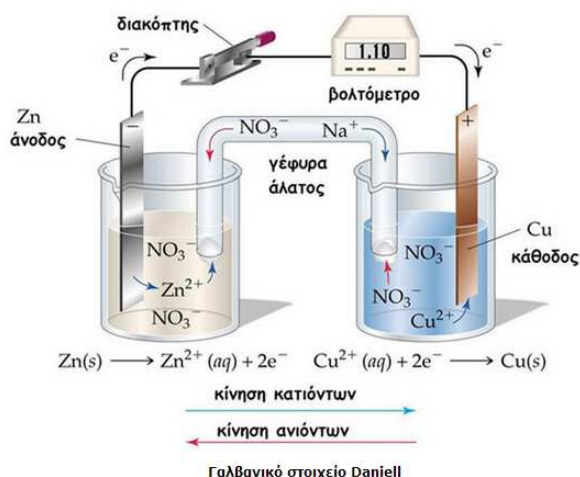
Αλλά και η ενυδάτωση των ιόντων, μήπως δεν συνοδεύεται με ενεργειακές μεταβολές; Δεν αναπτύσσονται ελκτικές ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των θετικών ιόντων και των διπόλων μορίων του νερού;

Συνεπώς η παραπάνω αντίδραση δεν είναι εξώθερμη και δεν έχει κάποια μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H = -|a|$ (δυστυχώς δεν μπορώ να βρω τιμή της μεταβολής αυτής);.

Αυτή η ενέργεια που ελευθερώνεται εμφανίζεται ως αύξηση της άτακτης κίνησης των μορίων-ιόντων; Ναι, αλλά μόνο ένα μέρος της! Από τη στιγμή που η ράβδος φορτίζεται αρνητικά και το διάλυμα θετικά, έχουμε και μια ενέργεια ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ διαλύματος και ελάσματος, μέτρο της οποίας θα μπορούσε να θεωρηθεί το δυναμικό E του ημιστοιχείου.

Ακριβώς τα αντίστροφα συμβαίνουν όταν σε ένα δοχείο που περιέχει διάλυμα $CuSO_4$ βυθίσουμε ένα έλασμα χαλκού, δημιουργώντας το ημιστοιχείο $Cu_{(s)} / Cu^{2+}_{(aq)}$.

Έτσι όταν έρθουμε στο στοιχείο Daniell, τι συμβαίνει;

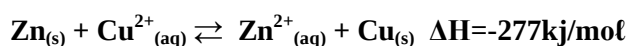


Δίνουμε μια δυνατότητα στα ελεύθερα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην άνοδο Zn να μετακινηθούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και να έρθουν στην ράβδο του χαλκού, στο δεξιό ηλεκτρόδιο, όπου και ανάγουν τα Cu^{+2} . Ναι, αλλά τότε παίρνουμε ηλεκτρικό ρεύμα!!!

Η μεταφορά όμως αυτή έχει δύο συνέπειες:

- 1) Η ημιαντίδραση $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2}_{(aq)} + 2e^-$ μετατοπίζεται προς τα δεξιά και
- 2) Η ημιαντίδραση $\text{Cu}^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$ μετατοπίζεται **επίσης** προς τα δεξιά.

Αλλά τότε συνολικά πραγματοποιείται η χημική αντίδραση:



Και ένα μέρος της ελευθερούμενης ενέργειας, εμφανίζεται ως ηλεκτρική ενέργεια στο κύκλωμα.

Από πού λοιπόν τελικά προέρχεται η ηλεκτρική ενέργεια που μας δίνει μια μπαταρία;

Μα, δεν είναι τίποτα άλλο, από ένα μέρος της μεταβολής της ενθαλπίας της παραπάνω χημικής αντίδρασης (το υπόλοιπο γίνεται αύξηση της άτακτης κινητικής ενέργειας ιόντων μορίων και εκδηλώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος).

Σχόλιο:

Την παραπάνω αντίδραση την είχα χαρακτηρίσει αυθόρμητη. Αλλά η φράση αυτή, που έμενε μόνο στην ενεργειακή μεταβολή, όπου μια εξώθερμη αντίδραση είναι κατά βάση αυθόρμητη, αφού δεν είναι τίποτα άλλο από την αρχή της ελάχιστης ενέργειας και ερώτημα με την ίδια απάντηση που θα δίναμε στο ερώτημα, γιατί το μολύβι που θα αφήσουμε σε ύψος 1m πέφτει στο έδαφος ή με το γιατί τα ποτάμια μεταφέρουν το νερό στη θάλασσα.

Στην πραγματικότητα όμως κατά τη μελέτη μιας αντίδρασης, υπεισέρχεται και ένας άλλος παράγοντας που ονομάζουμε εντροπία! Δεν είναι μόνο θέμα ενέργειας (1^{ος} νόμος) αλλά και εντροπίας (2^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος). Έτσι για να μπορέσουμε να συμπεριλάβουμε και αυτό τον παράγοντα, οδηγηθήκαμε στον ορισμό της ελεύθερης ενέργειας $G = H - TS$. Οπότε σε μια χημική αντίδραση για να μιλήσουμε για το αυθόρμητο ή όχι χρησιμοποιούμε την μεταβολή $\Delta G = -nFE$ (εξίσωση Gibbs) που έδωσε η Βιβή Γεωργίου, όπου όταν $\Delta G < 0$, η αντίδραση γίνεται αυθόρμητη.

Στην αρχική μου ανάρτηση χρησιμοποίησα την εξίσωση Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

Όπου E° το κανονικό δυναμικό του στοιχείου, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην αντίδραση (εδώ 2), F η σταθερά του Faraday $F = 9.6485309 \times 10^4 \text{ C/mol}$, ενώ $[Zn^{+2}]$ και $[Cu^{+2}]$ οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα.

Αξίζει εδώ να επισημανθεί ότι αν $E > 0$, τότε η αντίδραση πραγματοποιείται προς τα δεξιά (όπως έχει γραφτεί), αν $E < 0$, τότε πραγματοποιείται η αντίδραση προς τα αριστερά, ενώ αν $E = 0$, το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

Η εξίσωση Gibbs είναι μια γενικότερη εξίσωση που περιγράφει το αυθόρμητο ή όχι, αλλά μια σύγκριση των

εξισώσεων $\Delta G = -nFE$ και $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$ αποδεικνύει ότι το συμπέρασμα είναι κοινό (αν μιλήσουμε για $\Delta G < 0$, θα έχουμε και $E > 0$ και αντίστροφα).

dmargaris@sch.gr