



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

„Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie“ CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Termodynamika elektrochemického článku

Elektrochemický článek je základním prvkem všech elektroanalytických instrumentálních metod. Elektrochemický článek tvoří minimálně dvě elektrody (poločlánky). Elektrodou je obecně kontakt dvou (či více) navzájem nemísitelných fází, na jejichž rozhraní může docházet k redoxním reakcím nebo k výměně elektricky nabitých částic; výsledkem je potenciálový rozdíl mezi fázemi. V praxi je za elektrodu považována např. tyčinka kovu ponořená do roztoku obsahujícího ionty tohoto kovu. Často je pojem elektroda používán pouze pro tuhou vodivou fázi. Např. měděnou elektrodou je tak míněn Cu plíšek (drátek). Elektroda na níž dochází k oxidaci je anodou, její potenciál je E_A , v článku se (podle konvence IUPAC) zakresluje vlevo. Elektroda na níž dochází k redukci je katodou, její potenciál je E_K , v článku se zakresluje vpravo. Napětí elektrochemického článku, EMN (ΔE), je rovno rozdílu potenciálů katody a anody,

$$EMN = E_K - E_A. \quad (1)$$

V případě, že elektrody obsahují kapalnou fázi (roztok elektrolytu), jsou spojovány do článku solným můstkem, který mezi nimi umožňuje vodivé spojení, ale brání promíchání roztoků u jednotlivých elektrod. Solným můstkem může být trubička naplněná roztokem indiferentního elektrolytu (elektrolytu, který se žádnou částí článku nereaguje), jejíž konce jsou uzavřeny porézní zátkou a zasahují do roztoků elektrolytu jednotlivých elektrod. Směr průběhu jednotlivých reakcí závisí na složení roztoků a na způsobu, jak jsou elektrody ve vnějším obvodu zapojeny.

a) Galvanický článek za bezproudového stavu: elektrody jsou spojeny přes voltmetr s vysokým vnitřním odporem. Za těchto podmínek obvodem neprochází elektrický proud ($I = 0$) a elektrody nabývají rovnovážného potenciálu. Tento potenciál je dán Nernstovou rovnicí. Za bezproudového stavu na elektrodách probíhají pouze výměnné reakce, **chemické složení článku se nemění**. V tomto zapojení je elektrochemický článek využíván při potenciometrických stanoveních.

Pokud je v daném článku $EMN > 0$ jedná se o galvanický článek, elektrochemické reakce v něm probíhají spontánně.

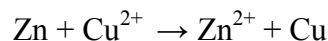
b) Galvanický článek jímž teče proud: Pokud článkem prochází proud, napětí článku závisí na velikosti proudu a rovnovážnou (vyjádřitelnou termodynamicky) veličinou není. Konverzními reakcemi (oxidací a redukcí), k nimž musí docházet na elektrodách, aby článkem mohl téci proud, **se mění chemické složení článku**. V tomto uspořádání nejsou galvanické články analyticky využívány, ale mají význam jako zdroje energie (baterie, akumulátory).

Pro náš experiment zvolíme Daniellův článek, který se skládá ze zinkové elektrody ponořené do roztoku síranu zinečnatého a měděné elektrody ponořené do roztoku síranu měďnatého. Oba poločlánky jsou propojeny solným můstkem, který je naplněn nasyceným roztokem dusičnanu draselného.

Danielův článek je možno schematicky zapsat:



V článku probíhá samovolná reakce



Předpokládejme, že aktivity měďnatých a stříbrných iontů v roztocích příslušných elektrod jsou jednotkové, pak potenciály elektrod jsou rovny standardním elektrodovým potenciálům, tj. potenciál měděné elektrody je roven $E^0(\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$ a potenciál zinkové elektrody je roven $E^0(\text{Zn}) = -0,760 \text{ V}$. Protože v tomto případě je potenciál měděné elektrody pozitivnější než potenciál elektrody zinkové, je v daném článku Cu^{2+} ion nejsilnějším oxidačním činidlem a Zn kov nejsilnějším redukčním činidlem. Reakce na elektrodách budou proto probíhat tak, že redukční činidlo, Zn, se bude oxidovat (zinková elektroda je anodou) a oxidační činidlo, měďnatý ion, se bude redukovat (měděná elektroda je katodou).

Protože aktivity čistých kovů jsou konstantní a volíme je jako jednotkové, EMN Danielova článku změřené voltmetrem bude:

$$\text{EMN} = E_K - E_A = 0,337 - (-0,760) = 1,097 \text{ V.}$$

Standardní změna Gibbsovy energie ΔG^0 je se standardním elektromotorickým napětím E^0 článku svázána vztahem

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0, \dots\dots\dots(2)$$

ve kterém F je Faradayova konstanta, z je počet vyměňovaných elektronů.

Z definice Gibbsovy energie za konstantní teploty je možno odvodit vztah mezi Gibbsovou energií, entalpií a entropií

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \dots\dots\dots(3)$$

Teplotní závislost Gibbsovy energie je dána rovnicí:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^0 \dots\dots\dots(4)$$

Spojením rovnice (2) a (4) dostaneme

$$\Delta S^0 = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots(5)$$

Dosazením rovnic(2) a (5) do rovnice(3) získáme vztah mezi teplotní závislostí standardního elektromotorického napětí a reakční entalpií reakce, která probíhá v elektrochemickém článku

$$\Delta H^0 = z \cdot F \left[E^0 - T \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right) \right] \dots\dots\dots (6).$$

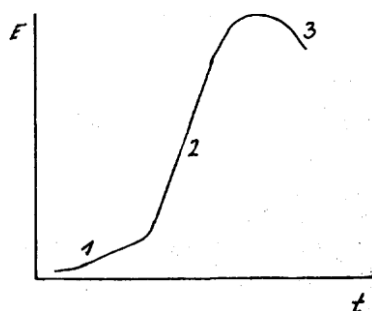
ÚKOL: *Porovnejte ΔH^0 experimentálně zjištěnou na základě elektrochemických měření a kalorimetrických měření pro Daniellův článek*

Experimentální vybavení: mV-metr, termostat, zinková a měděná elektroda, teploměr, elektrolytická nádobka, roztoky CuSO_4 a ZnSO_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , práškový Zn, entalpiometr,

Pracovní postup: 1) První část úlohy má obdobný pracovní postup jako úloha „Teplotní závislost EMN článku“.

2) Stanovení reakční entalpie provedeme v entalpiometru.

Do odměrné baňky 100 cm^3 navážíme $0,25 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, přidáme H_2O a rozpustíme. Doplníme poté po rysku. Odměrnou baňku s roztokem necháme temperovat ve vodní lázni entalpiografu na 25°C . Po vytemperování (dle pokynu vyučujícího) obsah odměrné baňky přelejeme do nádobky entalpiografu. V jiných 2 nádobkách rovněž temperujeme přibližně 1 g práškového Zn. Přesné množství nemusíme zjišťovat, pouze musíme zajistit, aby byl Zn v nadbytku vůči síranu měďnatému, aby reakce probíhala dostatečně rychle. Zreagované látkové množství odpovídá látkovému množství síranu měďnatého. Ve srovnávací nádobce je 100 cm^3 destilované vody, rovněž předem vytemperované ve vodní lázni. V obou nádobkách zapneme míchadla a vše necháme ještě 5 minut temperovat. Temperování kontrolujeme na zapisovači (pisátko stojí na místě). Potom zapneme posuv zapisovače a napíše se asi 2 cm předreakční části křivky. Po zapsání předreakční části křivky vsypeme současně do každé nádobky odvážené a vytemperované množství Zn a na zapisovači sledujeme odezvu na nárůst teploty vyvolané reakcí.



Obr. 1 Závislost teploty reakční směsi na čase (1- předreakční část křivky, 2- reakce, 3- poreakční část).

Vyhodnocení: 1) Z tabelované literární hodnoty $\partial \hat{G}^0 / \partial T_p$ a ze vztahů uvedených v teoretickém úvodu vypočítáme teplo uvolněné při reakci. Podle rovnice (5) vypočítáme ΔS^0 . Následně ze vztahu (6) vypočítáme ΔH^0 .

2) Při znalosti kalibračního faktoru entalpiografu (je uvedeno u přístroje) přepočteme změnu teploty na teplo uvolněné reakcí a přepočítáme na 1 mol reakčního obratu.

Takto získanou hodnotu reakční entalpie porovnáme s hodnotou vypočítanou z teplotní závislosti elektromotorického napětí Daniellova článku (1. část úlohy).