

3. Termochemická měření

3.b. Stanovení termodynamických stavových veličin galvanického článku



Maximální využitelná práce vratného galvanického článku je rovna změně Gibbsovy energie ΔG , kterou jsou provázeny elektrochemické děje probíhající v článku o napětí ΔE , v němž dochází k elektrochemické reakci doprovázené přenosem náboje velikosti nF coulombů, je dána rovnicí:

$$-\Delta G = nF\Delta E \quad (3.1.)$$

pro standardní změnu Gibbsovy energie, kterou můžeme vypočítat jako rozdíl standardních Gibbsových energií produktů a výchozích látek, platí výraz:

$$-\Delta G^0 = nF\Delta E^0 \quad (3.2.)$$

kde ΔE^0 je standardní napětí článku. Za teploty T pro rovnovážnou termodynamickou konstantu reakce probíhající v článku platí.

$$\ln K = \frac{nF \cdot \Delta E^0}{RT} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (3.3.)$$

Protože změny základních molárních termodynamických veličin (entalpie, entropie a Gibbsovy energie) jsou svázány rovnicí:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4.)$$

můžeme na základě znalosti teploty a dvou termodynamických veličin dopočítat zbývající termodynamickou veličinu.

Dosadíme-li výraz (3.1.) do výrazu (3.4.) získáme tuto rovnici ve tvaru:

$$-nF\Delta E = \Delta H - T\Delta S \quad (3.5.)$$

kde ΔH je experimentálně dostupná hodnota například z kalorimetrického měření tepelného efektu reakce.

Derivací diferenciálního tvaru rovnice (3.4.) dostaneme:

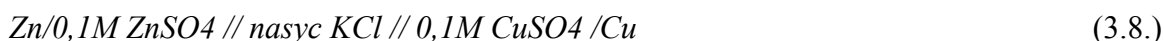
$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_p = -\Delta S \quad (3.6.)$$

a tedy s uvážením výrazu (3.1.) můžeme provést úpravu na:

$$nF \cdot \left(\frac{\delta \Delta E}{\delta T}\right)_p = \Delta S \quad (3.7.)$$

kteou lze použít pro teoretický výpočet změny molární entropie reakce v článku.

Příkladem galvanického článku je **Danielův článek**:



Jeho standardní elektromotorické napětí je $\Delta E^0 = 1,097 \text{ V}$. V článku probíhá reakce:



kde rovnováha je posunuta zcela na pravou stranu o čemž se můžeme přesvědčit výpočtem rovnovážné konstanty dle vztahu (3.3.).

Pro citlivost získávaného napětí Danielova článku na teplotě platí za standardního tlaku:

$$\left(\frac{\delta \Delta E}{\delta T} \right)_p = -4,29 \cdot 10^{-4} \text{ V / K} \quad (3.10.)$$

Standardní napětí ΔE^0 Danielova článku můžeme snadno získat z naměřeného elektromotorického napětí článku ΔE pro které platí:

$$\Delta E^0 = \Delta E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3.11.)$$

k výpočtu aktivit v tomto vztahu je třeba znát střední aktivitní koeficienty, pro které v případě koncentrací iontů dle zápisu článku (3.8.) platí: $\gamma_{\pm}(\text{Cu}^{+2}) = 0,154$ a $\gamma_{\pm}(\text{Zn}^{+2}) = 0,150$.



ÚKOL: Pro Danielův článek stanovte z kalorimetrických a potenciometrických měření termodynamické charakteristiky a rovnovážnou konstantu K reakce v článku. Proveďte srovnání teoretické a experimentální hodnoty reakční entropie.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Zinková elektroda, měděná elektroda, solný můstek, milivoltmetr, kalorimetr s příslušenstvím dle ÚLOHY 3A, mistička na práškový Zn, 2 kádinky (150 ml), pipety (25 a 50 ml), válec (100 ml), navažovací lodička, lžička, 0,1M ZnSO_4 , 0,1M CuSO_4 , nasyc. KCl, práškový zinek.



POSTUP: Cílem je získat pro laboratorní teplotu změnu reakční entalpie kalorimetrickým měřením a stanovit standardní reakční Gibbsovu energii ze standardního elektromotorického napětí článku v němž probíhá stejná reakce.

- Kalorimetrické měření.** Postupujeme podobně jako při měření neutralizačních tepel dle ÚLOHY 3A s těmito rozdíly: do kalorimetru napipetujeme 50 ml 0,1 M CuSO_4 a zředíme přidávkem 150 ml vody. Do zátky kalorimetru místo vyfukovací pipety zasuneme držák misky na práškový zinek. Na misku nasypeme nadbytečné množství (cca 3 g) práškového zinku a při kompletaci aparatury dbáme na to, aby byla miska se zinkem umístěna nad roztokem a žádný zinek nespádl do roztoku. Doporučené časy jsou: první teplotní relaxace 5-7 min, po uvolnění všeho zinku do roztoku pohyby držáku druhá teplotní relaxace 10 min. Zapnutí topného tělíska na dobu postačující pro nárůst teploty o cca 0,7°C (PC čas vypnutí a zapnutí nezapomeneme přesně zapsat!). Závěrečná relaxace teploty 10 minut. Získáme tak záznam podobný závislosti na OBR. 6. Po ukončeném měření zkontrolujeme vizuálně průběh reakce (odbarvení roztoku), kalorimetr vyprázdníme a vypláchneme destilovanou vodou.
- Měření elektromotorického napětí.** Po osmirkování a opláchnutí elektrod sestavíme Danielův článek dle schématu (3.8.) a změříme jeho elektromotorické napětí milivoltmetrem. Naměřené elektromotorické napětí po 5 minutách zkontrolujeme.



PROTOKOL: Graf 1: závislost teploty v kalorimetru na čase. **Dále:** tepelnou kapacitu kalorimetru, látkové množství Cu^{2+} zreagované v kalorimetru, změna molární entalpie ΔH , molární Gibbsovu energii: ΔG° , ΔG , napětí: ΔE , ΔE° , rovnovážnou konstantu reakce K . Srovnání hodnoty ΔS dopočtenou dle výrazu (3.4.) s teoretickou hodnotou vypočtenou z teplotního koeficientu (vztahy (3.7.), (3.10.)).