

### 3. Termochemická měření

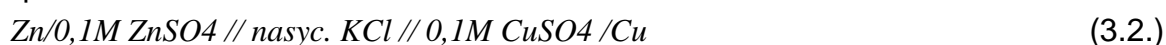
#### 3.b. Stanovení termodynamických stavových veličin galvanického článku



Chemické reakce spojené s přenosem elektronů lze realizovat v elektrochemických člancích. Například reakci:



kde rovnováha je posunuta prakticky zcela ve prospěch látek na pravé straně rovnice, lze provést v tzv. Danielově článku:



Standardní elektromotorické napětí  $\Delta E^0$  Danielova článku (tj. článku, v němž jsou aktivity kationtů  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Zn}^{+2}$  standardní - tedy jednotkové) je  $\Delta E^0 = 1,097$  V. Nejsou-li aktivity kationtů standardní, pak platí pro hodnotu elektromotorického napětí článku vztah:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3.3.)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  teplota v Kelvinech,  $n$  je počet přenášených elektronů v rovnici (3.1.),  $F=96485$  C/mol je Faradayova konstanta a  $a_i$  je aktivita kationtů  $i$ .

Aktivitu kationtu  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Zn}^{+2}$  můžeme vypočítat podle vztahu  $a_i = c_i \gamma_i^\pm$ , protože je-li koncentrace kationtů známá:  $c_i = 0,1\text{M}$  (viz zápis článku (3.2.)) mají střední aktivitní koeficienty pro koncentraci  $0,1\text{M}$  dle tabulek hodnotu:  $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}^\pm = 0,154$  a  $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}^\pm = 0,150$ .

Elektrická práce  $W_e$  využitelná z galvanického článku o napětí  $\Delta E$  je rovna změně molární Gibbsovy energie  $\Delta G$ , kterou jsou provázeny elektrochemické děje v článku probíhající:

$$W_e = -\Delta G = nF\Delta E \quad (3.4.)$$

Poskytuje-li článek standardní elektromotorické napětí  $\Delta E^0$  pak platí

$$-\Delta G^0 = nF\Delta E^0 \quad (3.5.)$$

kde  $-\Delta G^0$  je standardní změna molární Gibbsovy energie reakce (3.1.), která souvisí s rovnovážnou termodynamickou konstantou  $K$  reakce (3.1.) takto:

$$\ln K = \frac{nF \cdot \Delta E^0}{RT} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (3.6.)$$

Změny molární entalpie  $\Delta H$  a entropie  $\Delta S$  reakce v článku jsou svázány se změnou molární Gibbsovy energie  $\Delta G$  vztahem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.7.)$$

Změnu entalpie  $\Delta H$  lze experimentálně zjistit, například z tepelného efektu při provedení reakce (3.1.) v kalorimetru. Pro změnu entropie reakce v galvanických člancích platí

$$\Delta S = -\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_p \quad (3.8.)$$

a tedy s uvážením výrazu (3.4.) můžeme provést úpravu do výrazu:

$$\Delta S = nF \cdot \left(\frac{\delta \Delta E}{\delta T}\right)_p \quad (3.9.)$$

Tento vztah lze použít pro teoretický výpočet změny molární entropie reakce v článku, pokud bychom sledovali závislost jeho napětí  $\Delta E$  na teplotě  $T$  (citlivost  $\Delta E$  na změnu  $T$ ).

Pro Danielův článek má citlivost napětí na teplotu za standardního tlaku tabelovanou hodnotu:

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

**?** **ÚKOL:** Pro Danielův článek stanovte z kalorimetrického a potenciometrického 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, 2 kádinky (150 ml), milivoltmetr, kalorimetr s příslušenstvím dle ÚLOHY 3A, práškový zinek, mistička na práškový Zn, pipety (25 a 50 ml), válec (100 ml), navažovací lodička, lžička, 0,1M ZnSO<sub>4</sub>, 0,1M CuSO<sub>4</sub>, nasyc. KCl.



**POSTUP:** Cílem je získat pro laboratorní teplotu změnu molární reakční entalpie kalorimetrickým měřením a stanovit standardní reakční Gibbsovu energii z měření elektromotorického napětí Danielova článku, v němž probíhá stejná reakce.

- 1. KALORIMETRICKÉ MĚŘENÍ.** Postupujeme podobně jako při měření neutralizačních tepel dle ÚLOHY 3A s těmito rozdíly: do kalorimetru napipetujeme 50 ml 0,1 M CuSO<sub>4</sub> a zředíme přídávkem 150 ml vody. Do zátky kalorimetru místo kapiláry dávkovače 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 nespadol do roztoku. Doporučené časy sběru dat teploty jsou: počáteční 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 min. Získáme tak záznam podobný závislosti na OBR. 6. Po ukončeném měření zkontrolujeme vizuálně průběh reakce (odbarvení roztoku), kalorimetr vyprázdíme a vypláchneme destilovanou vodou.
- 2. MĚŘENÍ ELEKTROMOTORICKÉHO NAPĚTÍ.** Po osmirkování a opláchnutí elektrod sestavíme Danielův článek dle schématu (3.2.) a změříme jeho elektromotorické napětí milivoltmetrem. Naměřené elektromotorické napětí po 5 minutách zkontrolujeme.



**PROTOKOL: GRAF 1:** závislost teploty v kalorimetru na čase. **DÁLE:** tepelná kapacita kalorimetru  $C$ , látkové množství  $Cu_{2+}$  zreagované v kalorimetru, změna molární entalpie  $\Delta H$ , napětí:  $\Delta E$  a  $\Delta E_0$ , změny molární Gibbsovy energie:  $\Delta G$  a  $\Delta G_0$ , rovnovážná konstanta reakce  $K$ . Srovnání hodnoty  $\Delta S$  dopočtené dle výrazu (3.7.) s teoretickou hodnotou vypočtenou z teplotního koeficientu (vztahy (3.9.), (3.10.)).