

4. B) GALVANICKÝ ČLÁNEK

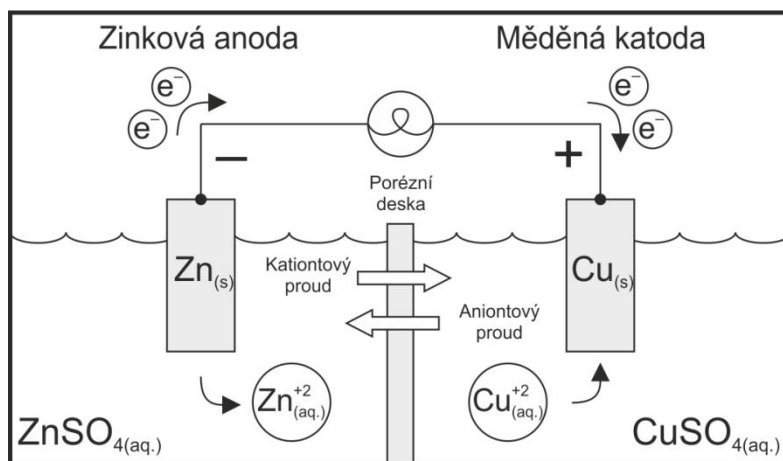
Galvanický článek je heterogenní elektrochemický systém, vzniklý spojením dvou poločlánků. Poločlánek (elektroda) je v nejjednodušším případě tvořen vodičem 1. druhu (kov) ve styku s vodičem 2. druhu (roztok elektrolytu). Směr průběhu jednotlivých reakcí závisí na složení roztoků a na způsobu, jak jsou 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.

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).

Schematicky se složení galvanického článku zapisuje postupně přes jeho jednotlivé fáze, oddělené od sebe kolmou čarou, vyznačující příslušné fázové rozhraní. Např. pro Daniellův článek, tvořený zinkovou elektrodou ponořenou do zředěného roztoku Zn^{2+} iontů a měděnou elektrodou ponořenou do koncentrovaného roztoku Cu^{2+} iontů (Obr. 4-3), vypadá schéma následovně

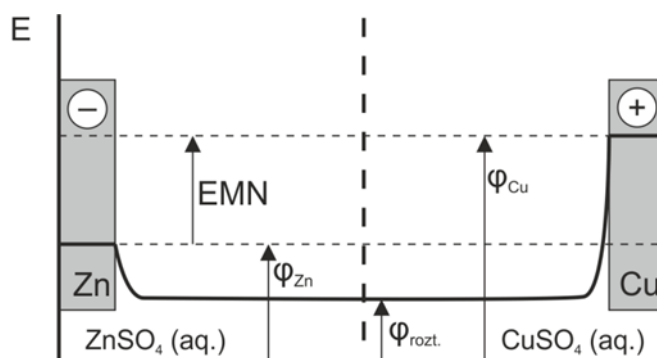




Obr. 4-1 Zjednodušený náčrt Daniellova článku

Vzhledem k rozdílným fázovým potenciálům kovu a roztoku vzniká na elektrodách potenciálový rozdíl (Obr. 4-2) – elektroda se nabíjí na určitý potenciál, jehož absolutní hodnota je vzhledem k fyzikálně chemickým omezením neměřitelná. Měřitelnou veličinou je rozdíl potenciálů elektrod, nazývaný elektromotorické napětí článku (EMN). EMN článku je rovnovážná veličina a proto její správné měření vyžaduje dodržení podmínky rovnováhy v galvanickém článku – zejména bezproudý stav článku během měření. V praxi dosahujeme prakticky bezproudeho stavu článku při měření jeho EMN použitím voltmetrů, jejichž vnitřní odpor je řádově $10^{13} \Omega$ a vyšší (obvykle se tyto voltmetry nazývají pH-metry nebo též ionometry). EMN je dle mezinárodní konvence definováno jako rozdíl potenciálů přívodů k pravé a levé elektrodě:

$$EMN = E_P - E_L \quad (4.2).$$



Obr. 4-2 Schéma vzniku EMN jako rozdílu fázových potenciálů v galvanickém článku

Ze schématu článku (Obr. 4-1) je zřejmé, že mimo fázových rozhraní kov-roztok se zde bude vyskytovat ještě další rozhraní mezi oběma roztoky (realizované např. fritou, zamezující promíchání roztoků). Na tomto rozhraní vzniká díky rozdílnosti stýkajících se roztoků další potenciálový rozdíl - potenciál kapalinového rozhraní. Hodnota tohoto potenciálu se rovněž započítává do hodnoty EMN, takže dochází k jejímu zkreslení. Chybu způsobenou existencí potenciálu kapalinového rozhraní lze při praktické realizaci snížit na minimum použitím tzv. solného můstku, což je další roztok vsunutý mezi oba poločlánky. Elektrolyt v tomto roztoku musí být co nejvíce koncentrovaný a kation i anion tohoto elektrolytu musí mít pokud možno stejnou pohyblivost (např. KNO_3). Za těchto podmínek se nám v článku objeví dvě kapalinová rozhraní se dvěma potenciálovými rozdíly, které jsou až na znaménko prakticky stejné. V součtu tedy dojde prakticky k jejich eliminaci (až na jednotky mV) a naměřená hodnota EMN pak odpovídá pouze rozdílu potenciálů elektrod. Schéma článku (Obr. 4-3) s kapalinovým můstkem pak bude

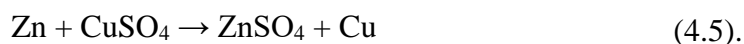


Hodnota EMN článku vyjadřuje schopnost galvanického článku konat elektrickou práci ve vnějším obvodu. Obecně je schopnost konat neobjemovou práci vyjádřena hodnotou změny Gibbsovy energie systému při průběhu příslušného děje (při T, p konst). Protože elektrickou práci lze vyjádřit jako součin přeneseného náboje a rozdílu potenciálů mezi počátečním a konečným bodem přenosu, lze vztah mezi EMN článku a maximální elektrickou prací, kterou je článek schopen vykonat, vyjádřit rovnicí

$$-\Delta G = zFE \quad (4.4),$$

kde z je počet elektronů, přenášených v článku v důsledku průběhu článkové reakce, F je Faradayova konstanta, E je EMN článku a ΔG změna Gibbsovy energie článku spojená s průběhem článkové reakce.

Zápis článkové reakce (elektrochemického děje probíhajícího v článku) se provádí dle mezinárodní konvence tak, aby její průběh odpovídal přenosu kladného náboje ve schématu článku zleva doprava (a záporného náboje – elektronů – ve vnějším obvodu rovněž zleva doprava). Pro již zmíněný Daniellův článek a jeho schéma (Obr. 4-1) resp. (Obr. 4-2) je chemická rovnice pro příslušnou článkovou reakci:



Ze vztahu (4.4) lze za pomoci termodynamických úvah odvodit závislost EMN článku na teplotě:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -\frac{1}{zF} \cdot \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad (4.6).$$

Ze znalosti hodnot ΔG a ΔS lze určit rovněž hodnotu ΔH pro příslušnou článkovou reakci

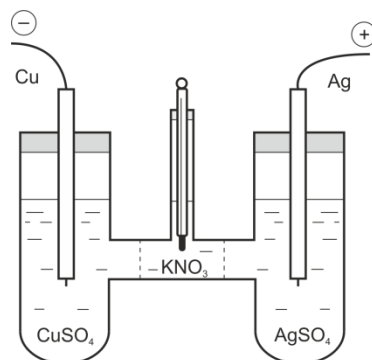
$$\Delta H = -zFE + zFT(dE/dT)_p \quad (4.7).$$

Hodnota ΔH určuje množství energie vyměněné ve formě tepla mezi studovanou soustavou a okolím za konstantního tlaku. Porovnáním hodnot ΔH a ΔG za daných podmínek lze určit, jaká část z celkové vyměněné energie mezi soustavou a okolím byla vyměněna ve formě tepla a ve formě elektrické práce.

Úkol A: Proměřte závislost elektromotorického napětí článku s měděnou a stříbrnou elektrodou a stanovte změny termodynamických stavových funkcí ΔG , ΔS a ΔH pro příslušnou článkovou reakci. Zjistěte, jak se s rostoucí teplotou u studovaného systému mění poměr výměny energie ve formě tepla a ve formě elektrické práce. Zapište studovaný článek schematicky a určete příslušnou článkovou reakci.

Experimentální vybavení: mV-metr, termostat, stříbrná a měděná elektroda, teploměr, elektrolytická nádobka, roztoky Ag_2SO_4 a CuSO_4 o koncentraci $0,0125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , plastová injekční stříkačka, kádinka 50 cm^3 .

Pracovní postup: Sestavíme galvanický článek se stříbrnou a měděnou elektrodou dle Obr. 4-3. Sestavený článek umístíme do termostatu tak, aby byl co nejvíce ponořen. Na termostatu nastavíme počáteční teplotu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a necháme minimálně 15 min termostatovat. Poté připojíme článek k mV-metru a změříme hodnotu jeho EMN. Při téže teplotě potom odečítáme hodnotu EMN v 10 minutových intervalech až do ustálení naměřené hodnoty (odchylka mezi dvěma po sobě jdoucími měřeními nesmí překročit 2 mV a hodnoty nesmí již vykazovat jednostrannou změnu s časem). Po odečtení konečné hodnoty EMN pro teplotu 20°C pokračujeme s měřením při vyšší teplotě. Teplotu zvyšujeme postupně o $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Minimální nutný počet naměřených hodnot pro teplotní závislost jsou čtyři, lépe však pět hodnot (tzn. až do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ včetně).



Obr. 4-3 Náčrt sestavy galvanického článku použitého pro měření teplotní závislosti EMN

Vyhodnocení: Hodnotu $(dE/dT)_p$ získáme jako směrnicí přímkové závislosti EMN na teplotě (provedeme lineární regresi naměřených hodnot). Z ní na základě vztahu (4.6) určíme výslednou hodnotu ΔS příslušné článkové reakce. Naměřené hodnoty a zjištěnou přímku vyneseme do grafu v souřadnicích $EMN = f(T)$. Z jednotlivých hodnot EMN navíc spočteme hodnoty ΔG a ΔH pro příslušné teploty a jejich porovnáním pak určíme tu část energie, která se vyměňuje ve formě tepla (v % z celkové hodnoty). Tento podíl rovněž vyneseme v grafické podobě proti teplotě měření.

Úkol B: Porovnejte ΔH_0 experimentálně zjištěnou na základě elektrochemických měření a kalorimetrických měření pro Daniellův článek.

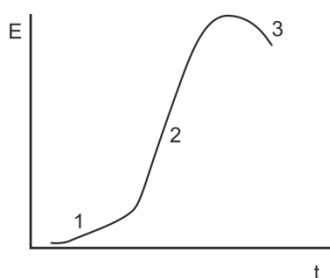
Experimentální vybavení: mV-metr, termostat, zinková a měděná elektroda, teploměr, elektrolytická nádobka, roztoky $CuSO_4$ a $ZnSO_4$ o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , práškový Zn, entalpiometr.

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

b) Stanovení reakční entalpie provedeme v entalpiometru.

Do odměrné baňky 100 cm^3 navážíme $0,25 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O$, přidáme H_2O a rozpustíme. Doplníme poté po rysku. Odměrnou baňku s roztokem necháme temperovat ve vodní lázni entalpiografu na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vytemperování (dle pokynu vyučujícího) obsah odměrné baňky přelejeme do nádobky entalpiografu. V jiných 2 nádobkách rovněž vytemperujeme 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 nádoby odvážené a vytemperované množství Zn a na zapisovači sledujeme odezvu na nárůst teploty vyvolané reakcí.



Obr. 4-4 Závislost teploty reakční směsi na čase (1- předreakční část křivky, 2- reakce, 3- poreakční část)

Vyhodnocení: a) Z tabelované literární hodnoty $(\partial E^0/\partial T)_p$ a ze vztahů uvedených v teoretickém úvodu vypočítáme teplo uvolněné při reakci. Podle rovnice (4.6) vypočítáme ΔS^0 . Následně ze vztahu (4.7) vypočítáme ΔH^0 .

b) 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).