

ELEKTROMOTORNA SILA GALVANSKOG ČLANKA

Uvod: Galvanski članak jest uređaj koji kemijsku energiju kemijske reakcije pretvara u električnu. Napon (elektromotorna sila) galvanskog članka izračunava se kao razlika elektrodnih potencijala dvaju elektroda kad između njih ne teče električna struja:

$$E_{ms} = E_{katode} - E_{anode}$$

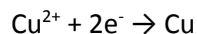
Elektrodni potencijal neke elektrode (metala) iskazuje sposobnost tog metala da se u reakciji s drugim elektrodama (metalima) ponaša kao oksidans ili kao reducens. Ukoliko je elektrodni potencijal neke elektrode veći tim je ona bolji oksidans i obrnuto.

Ukoliko se elektrodni potencijal mjeri pri standardnim uvjetima temperature i tlaka (25°C i 10⁵ Pa) govorimo o standardnom elektrodnom potencijalu. Elektrodni potencijal nema apsolutne vrijednosti jer ne postoji njegova nul-točka. Sve vrijednosti elektrodnih potencijala relativne su vrijednosti dobivene mjerenjem u odnosu na standardnu elektrodu koja dogovorno ima potencijal jednak nuli. Ta standardna elektroda je vodikova elektroda (SHE) čiji je standardni potencijal jednak nuli.

Elektrodne potencijale svih ostalih elektroda dobivamo znači, na način da mjerimo napon galvanskog članka u kojem je jedna od elektroda naša ispitivana elektroda, a druga je SHE.

Metali se prema vrijednostima svog standardnog elektrodnog potencijala mogu svrstati u niz prema rastućim vrijednostima. Tako dobiven niz naziva se Voltin niz.

Elektrodni potencijal neke metalne elektrode ovisi o temperaturi ali i o odnosu koncentracija (aktiviteta) oksidiranog i reducira djela koji se pojavljuje u reakciji na toj istoj elektrodi. Kao primjer može poslužiti reakcija koja se odvija na bakrovoj elektrodi kod Daniellovog članka:



Cu²⁺ je ion koji se reducira (oksidirani oblik), dok je Cu tvar koja se oksidira (reducirani oblik). Nernstova jednadžba nam pokazuje na koji način potencijal neke elektrode ovisi o aktivitetu (koncentraciji) ova dva oblika:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{a(\text{oks. oblik})}{a(\text{red. oblik})} = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}$$

Kako je aktivitet elementarnih metala 1, gornja jednadžba za potencijal bakrene elektrode može se napisati u slijedećem obliku:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log a(\text{Cu}^{2+})$$

Aktivitet bakrovih iona se iz te jednadžbe može eksplicitno izraziti na slijedeći način:

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 10^{\left(\frac{2}{0,059 \text{ V}}(E - E^{\circ})\right)}$$

Tako je moguće pripremiti tzv. koncentracijski članak. To je članak koji se sastoji od dvije iste elektrode, ali uronjene u otopinu odgovarajućih iona različitih koncentracija. Elektroda gdje je koncentracija iona veća ima i veći potencijal i ona je katoda.

Treba svakako još naglasiti da procesi u galvanskim člancima teku spontano. Kako znamo, najvažniji kriterij za spontanost procesa jest Gibbsova slobodna energija. Vrijedi slijedeće:

$$\Delta_r G = -z F E_{ms}$$

Vježba: Određivanja napona galvanskog članka i potencijala elektroda

Zadatak:

1. Pripremiti zadane galvanske članke i odrediti njihovu Ems.
2. Na temelju izmjerene vrijednosti Ems i uzimanjem cinkove elektrode kao referentne, $E(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})|\text{Zn}(\text{s}) = -0,763 \text{ V}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$) odredi potencijale svih ostalih elektroda u zadanim člancima.
3. Za svaki članak izračunaj $\Delta_r G$.
4. Rasporediti metale uporabljene u izradi zadanih polučlanaka prema rastućoj oksidacijskoj moći.

Pribor i kemikalije: dvije injekcijske štrcaljke od 5 mL, čaša od 100 mL, plastičan ili kartonski poklopac s dva otvora za injekcijske štrcaljke, dvije žice, digitalni multimetar, otopine ZnSO_4 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sve koncentracije 1 mol L^{-1} , zasićena otopina natrijevog klorida.

Postupak:

1. Pripremi redom slijedeće galvanske članke:
 - a. $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{NaCl}_{\text{zas.}} | | \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$
 - b. $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{NaCl}_{\text{zas.}} | | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$
 - c. $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{NaCl}_{\text{zas.}} | | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$
 - d. $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{NaCl}_{\text{zas.}} | | \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$

Polučlanke ćeš pripremati na slijedeći način:

- Čašu od 100 mL napuni zasićenom otopinom natrijevog klorida. Tu čašu poklopi kartonskim poklopcem s dva otvora prilagođena veličini injekcijskih štrcaljki.
 - U otvor rezervoara plastične injekcijske štrcaljke od 5 mL, na koji se inače stavlja igla, uguraj mali smotuljak vate.
 - Elektrodu provučenu kroz gumeni čep uguraj u plastični rezervoar prethodno napunjen odgovarajućom otopinom.
 - Gumenim čepom s elektrodom čvrsto začepi otvor rezervoara s otopinom tako da kroz otvor s čepom od vate istisneš nekoliko kapi otopine. Održavajući pritisak na gumeni čep, uguraj polučlanak kroz otvor kartonskog poklopca u otopinu natrijeva klorida. Tek kad vrh polučlanaka bude uronjen u otopinu natrijevog klorida, popusti pritisak na gumeni čep. Tako ćeš izbjeći stvaranje mjehurića zraka u malom otvoru injekcijske štrcaljke, što bi onemogućilo protok struje kroz elektrolit.
 - Pripremljeni polučlanak stavi u otvor plastičnog poklopca na čaši s otopinom natrijeva klorida. Nastoji da razina otopina u polučlancima bude nešto viša od razine elektrolita u čaši.
2. Uzmi multimetar i podesi mjerno područje na 2 V istosmjerne struje. Žicama spoji multimetar s elektrodama pripremljenog galvanskog članka te očitaj napon koji dotični galvanski članak stvara. Ustanovi koja je elektroda pozitivni pol, a koja negativni pol galvanskog članka.
 3. Nakon što si izmjerio napone svih galvanskih članaka ispuni Tablice 1. i 2.

Tablica 1. Mjerenje E_{ms} zadanih galvanskih članaka

Galvanski članak	E_{ms} / V	$\Delta_r G$
Zn Zn ²⁺ NaCl _{zas.} Pb ²⁺ Pb		
Pb Pb ²⁺ NaCl _{zas.} Cu ²⁺ Cu		
Fe Fe ²⁺ NaCl _{zas.} Cu ²⁺ Cu		
Al Al ³⁺ NaCl _{zas.} Pb ²⁺ Pb		

Tablica 2. Mjerenje potencijala zadanih elektroda

Elektroda	$E(M^{z+}/M) / V$
E(Zn ²⁺ /Zn)ref.	-0,763
E(Pb ²⁺ /Pb)	
E(Cu ²⁺ /Cu)	
E(Fe ²⁺ /Fe)	
E(Al ³⁺ /Al)	

Račun:

- $E_{ms} = E_k - E_a \rightarrow$

$$E_a = E_k - E_{ms}$$

$$E_k = E_{ms} + E_a$$
- $\Delta_r G = - z F E_{ms}$