

## Fizikalna kemija

### Poročilo

# Vaja: Standardna napetost galvanskega člana

Simon Bukovšek

Datum vaje: 10. maj 2024

## 1 Naloga

Cilj vaje je določiti standardno elektrokemijsko napetost galvanskega člana  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl} | \text{steklena elektroda}$  in srednji koeficient aktivnosti raztopine HCl v galvanskem členu pri različnih koncentracijah HCl.

## 2 Osnove

Obravnavamo galvanski člen



Za stekleno (označeno 1) in  $\text{AgCl} | \text{Ag}$  elektrodo (označeno 2) velja:

$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad E_2 = E_2^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

kjer je  $E$  napetost,  $E^\ominus$  standardna napetost,  $R$  plinska konstanta,  $T$  temperatura,  $F$  Faradayeva konstanta,  $a$  pa aktivnost snovi. Če zgornji enačbi združimo, dobimo

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^\ominus + \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm},$$

kjer smo z  $a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$  označili srednjo aktivnost. Ker velja še

$$a_{\pm} = \frac{c}{c^\ominus} \gamma_{\pm} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)},$$

lahko za HCl, ki je 1,1 valenten, pišemo

$$E = E^\ominus + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c}{c^\ominus} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Pri nizkih koncentracijah lahko uporabimo limitni primer Debye-Hückelovega zakona

$$\lim_{c \rightarrow 0} \log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2},$$

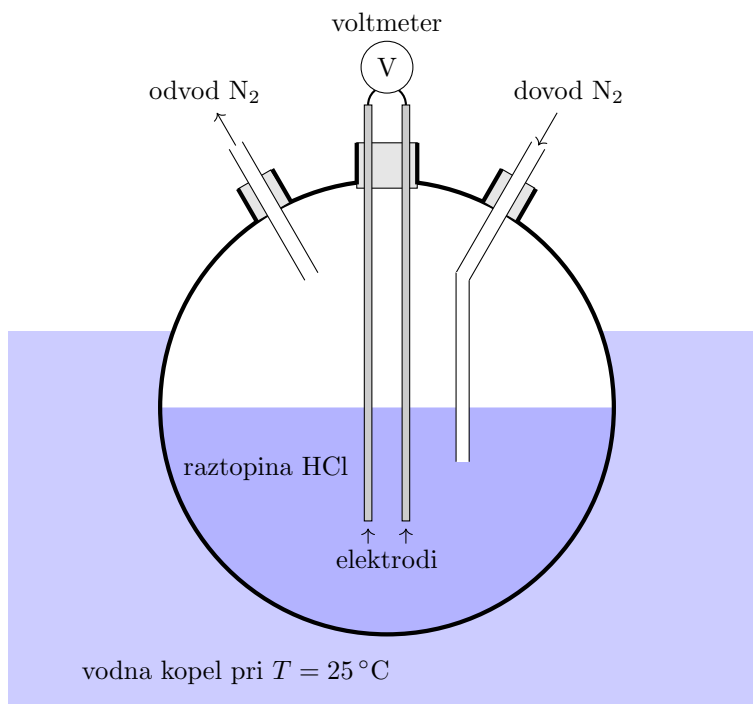
kjer konstanta  $A$  znaša približno  $0,509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{1/2}$ . Za HCl je  $z_+ = 1$ ,  $z_- = 1$ ,  $c_+ = c_- = c$ ,  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , zato je

$$E - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c}{c^{\ominus}} = E^{\ominus} - k\sqrt{c},$$

kjer je  $k = 2 \ln(10) RTA/F = 60,2 \text{ mV dm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}$ .

### 3 Aparatura

Meritveni sistem je sestavljala bučka v vodni kopeli. Bučka je imela tri vhode: enega za dovajanje dušika, enega za odvajanje in enega za obe elektrodi. Na tak način smo izmerili napetost na galvanskem členu za različne koncentracije HCl.



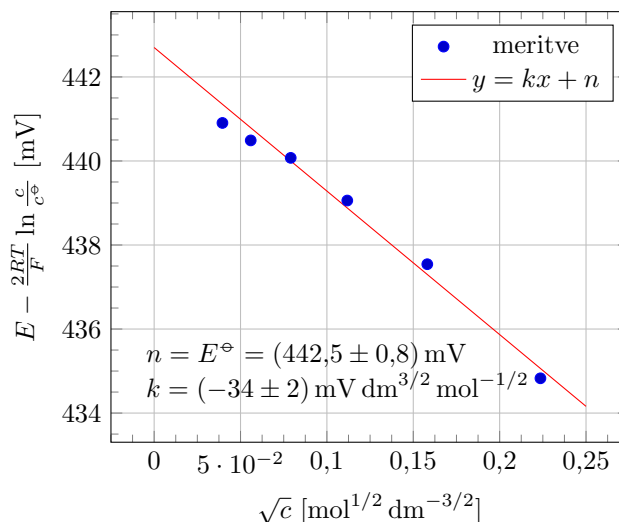
### 4 Meritve in njihova analiza

Vodna kopel je bila nastavljena na temperaturo  $T = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Meritve smo izvedli za različne koncentracije HCl, ki so podane v prvih dveh stolpcih spodnje tabele (v prvem stolpcu koncentracija HCl, v drugem pa napetost na galvanskem členu). Napaka pri meritvi napetosti je  $\pm 0,1 \text{ mV}$ .

$c \text{ [mol/dm}^3]$	$E \text{ [mV]}$	$\sqrt{c} \text{ [mol}^{1/2}/\text{dm}^{3/2}]$	$E - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c}{c^{\ominus}} \text{ [mV]}$	$\log \gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$
0,050 00	280,9	0,2236	434,8	$-0,149 \pm 0,009$	$0,710 \pm 0,015$
0,025 00	248,0	0,1581	437,5	$-0,105 \pm 0,007$	$0,785 \pm 0,012$
0,012 50	213,9	0,1118	439,1	$-0,074 \pm 0,005$	$0,843 \pm 0,009$
0,006 25	179,3	0,0791	440,1	$-0,053 \pm 0,003$	$0,886 \pm 0,007$
0,003 13	144,1	0,0559	440,5	$-0,037 \pm 0,002$	$0,918 \pm 0,005$
0,001 56	108,9	0,0395	440,9	$-0,026 \pm 0,002$	$0,941 \pm 0,004$

Iz meritev izračunamo vrednosti  $\sqrt{c}$  in  $E - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c}{c^\ominus}$  ter jih prikažemo v grafu. Na grafu je prikazana tudi linearna regresija.

Napetost galvanskega člena



Vrednost naklonskega koeficienta je

$$k = (-34 \pm 2) \text{ mV dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

in nam ne pove ničesar bistvenega, začetna vrednost pa je

$$E^\ominus = (442,5 \pm 0,8) \text{ mV.}$$

S pomočjo te vrednosti lahko izračunamo še srednji koeficient aktivnosti  $\gamma_{\pm}$ :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} \left( E - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c}{c^\ominus} - E^\ominus \right) = \frac{Fk\sqrt{c}}{2RT}.$$

Z zadnjo izražavo računamo  $\gamma_{\pm}$  za vsako koncentracijo HCl iz vrednosti, ki jo napove najboljše prileganje premice in ne iz vrednosti, ki smo jih izmerili. S tem se izognemo naključni napaki pri meritvah, hkrati pa je na tak način tudi končna napaka rezultata manjša. Vrednosti  $\gamma_{\pm}$  so prikazane v zgornji tabeli.

Napako logaritma aktivnostnega koeficienta smo izračunali preko napake naklonskega koeficienta  $k$ :

$$\Delta \log \gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{c}F}{2RT} \Delta k,$$

pri čemer smo privzeli, da je napaka v izmerku temperature in koncentracije bistveno nižja od napake vrednosti  $k$ . Napako vrednosti  $\gamma_{\pm}$  smo izračunali preko napake logaritma aktivnostnega koeficienta:

$$\Delta \gamma_{\pm} = \ln(10) \gamma_{\pm} \Delta \log \gamma_{\pm}.$$

Nazadnje lahko izračunamo še napetost na stekleni elektrodi, pri čemer upoštevamo  $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus = +0,222 \text{ V}$ :

$$E_{\text{st.}}^\ominus = E^\ominus + E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus = (664,5 \pm 0,9) \text{ mV}.$$

Negotovost vrednosti potenciala Ag elektrode je 0,5 mV, zato je negotovost končnega rezultata enaka korenu vsote kvadratov napak posameznih členov.

## 5 Končni rezultati

Standardna napetost galvanskega člena  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}|\text{steklena elektroda}$  je

$$E^\ominus = (442,5 \pm 0,8) \text{ mV.}$$

Standardna napetost steklene elektrode je

$$E_{\text{st.}}^{\ominus} = (664,5 \pm 1,3) \text{ mV.}$$

Srednji koeficienti aktivnosti raztopine HCl v galvanskem členu pri različnih koncentracijah HCl so podani v spodnji tabeli in narisani na spodnjem grafu.

$c$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\gamma_{\pm}$
0,050 00	$0,710 \pm 0,015$
0,025 00	$0,785 \pm 0,012$
0,012 50	$0,843 \pm 0,009$
0,006 25	$0,886 \pm 0,007$
0,003 13	$0,918 \pm 0,005$
0,001 56	$0,941 \pm 0,004$

Srednji koeficient aktivnosti

