

Fizikalna kemija

Poročilo

Vaja: Termodinamika galvanskega člana

Simon Bukovšek

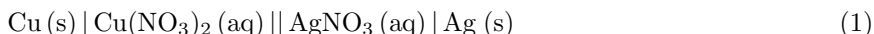
Datum vaje: 10. maj 2024

1 Naloga

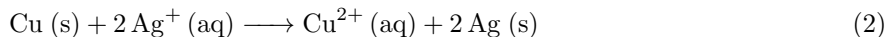
Cilj vaje je določiti reakcijsko energijo, prosto entalpijo in entropijo pri $T = 25^\circ\text{C}$.

2 Osnove

Obravnavamo galvanski člen



oziroma reakcijo

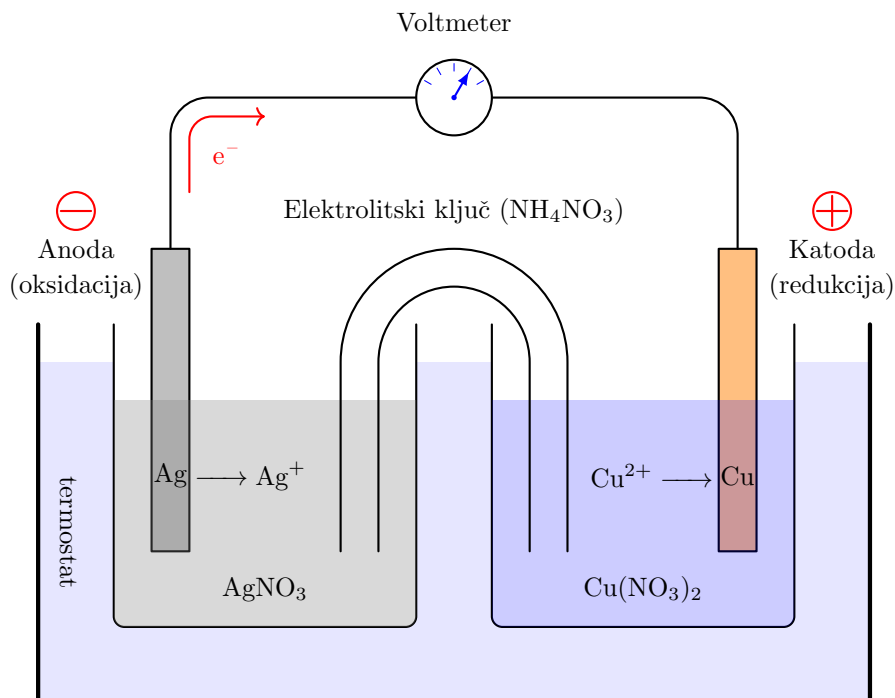


Za izračun proste entalpije uporabimo enačbo $\Delta G_{p,T} = -zFE$, kjer je $z = 2$ število prenesenih elektronov, $F = 96\,485 \text{ C/mol}$ Faradayeva konstanta in E napetost na členu. Za izračun entropije lahko to enačbo odvajamo po temperaturi pri stalnem tlaku

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Entalpijo izračunamo po enačbi $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

3 Aparatura



4 Meritve

Meritve napetosti na členu smo izvedli pri temperaturah med $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ v korakih po $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Najprej smo temperaturo zviševali, nato pa smo meritve ponovili pri nižanju temperature. Meritve so prikazane v spodnji tabeli.

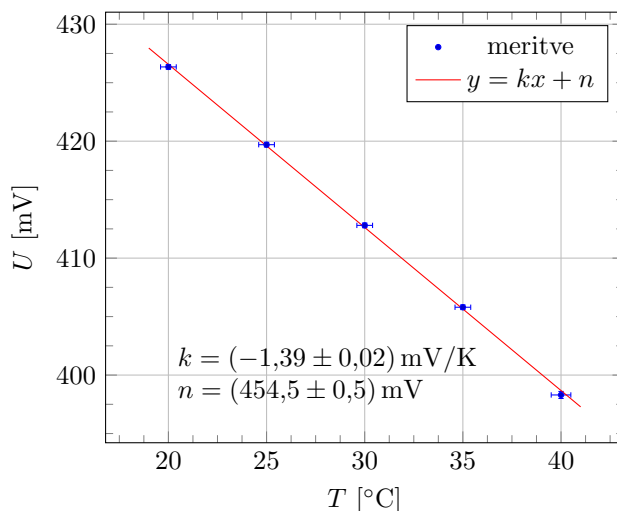
	$T\text{ }[^{\circ}\text{C}]\ (\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C})$	$E\text{ [mV]}\ (\pm 0,3\text{ mV})$
naraščajoča T	20,0	427,3
	25,0	420,8
	30,0	413,8
	35,0	406,6
	40,0	398,3
padajoča T	35,0	405,0
	30,0	411,8
	25,0	418,6
	20,0	425,4

5 Analiza meritev

Najprej izračunamo povprečje napetosti pri vseh temperaturah za naraščajoče in padajoče temperature. Absolutna napaka povprečja je za $\sqrt{2}$ manjša od napake posameznega izmerka (spomnimo, da absolutne napake seštevamo po kvadratih, saj predpostavljamo, da so nekorelirane). Izjema je izmerek pri $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, ker nismo računali povprečja. Paziti moramo, da se tudi napaka meritve temperature zmanjša za $\sqrt{2}$. Izračuni so prikazani v spodnji tabeli.

\bar{T} [°C]	\bar{E} [mV]
$20,0 \pm 0,4$	$426,4 \pm 0,2$
$25,0 \pm 0,4$	$419,7 \pm 0,2$
$30,0 \pm 0,4$	$412,8 \pm 0,2$
$35,0 \pm 0,4$	$405,8 \pm 0,2$
$40,0 \pm 0,5$	$398,3 \pm 0,3$

Napetost na členu pri različnih temperaturah



Pomembna količina, ki jo iščemo je naklon premice oziroma tangente na graf $E(T)$ v točki $T = 25$ °C. S pomočjo Demingove regresije dobimo

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (-1,39 \pm 0,02) \text{ mV/K.}$$

Sedaj imamo vse podatke, ki jih potrebujemo za izračun proste entalpije, entalpije in entropije. Imamo:

$$\Delta G_{p,T} = -zFE = (-80,99 \pm 0,04) \text{ kJ/mol,}$$

kjer smo povprečno vrednost napetosti pri $T = 25$ °C prebrali iz zgornje tabele. Napako smo izračunali kot $\Delta(\Delta G) = |-zF\Delta E|$. Za entropijo velja

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (-268 \pm 4) \text{ J/(mol K).}$$

Napaka je bila izračunana enako kot v zgornjem primeru. Na koncu izračunamo še entalpijo

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = (-160,9 \pm 1,1) \text{ kJ/mol.}$$

Napako je v tem primeru nekoliko težje poračunati. Najprej izračunamo napako količine $T\Delta S$ (spomnimo da tudi temperature ne poznamo čisto natančno). velja

$$\left(\frac{\Delta(T\Delta S)}{T\Delta S}\right)^2 = \left(\frac{\Delta(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S}\right)^2.$$

Ker nam oznaka Δ predstavlja dve različni operaciji, moramo biti previdni pri branju zgornjega izraza. Če izraz za oznako Δ stoji v oklepaju, pomeni, da gre za absolutno napako, če pa je izraz brez oklepaja, gre za spremembo termodinamske spremenljivke pri procesu. Absolutna napaka vrednosti ΔH je torej

$$\Delta(\Delta H) = \sqrt{(\Delta(T\Delta S))^2 + (\Delta(\Delta H))^2} = \sqrt{(\Delta S \Delta(T))^2 + (T \Delta(\Delta S))^2 + (\Delta(\Delta G))^2} \approx 1100 \text{ J/mol.}$$

6 Končni rezultati

Prosta entalpija galvanskega člena je

$$\Delta G_{p,T} = (-80,99 \pm 0,04) \text{ kJ/mol.}$$

Entropija je

$$\Delta S = (-268 \pm 4) \text{ J/(mol K).}$$

Entalpija je

$$\Delta H = (-161 \pm 1) \text{ kJ/mol.}$$