

Standard reduksjonspotensial

Haakon Løvdokken, Petter Kjellemyr og Yoonsik Oh

27. februar 2020

Sammendrag

Standard reduksjonspotensial for en Ag/AgCl-elektrode i HCl ble sammen med aktiviteten til HCl bestemt som funksjon av konsentrasjon. Reduksjonspotensialet ble beregnet til (0.207 ± 0.002) V som sammenlignet med litteraturverdien på 22 V viser seg å være en dårlig tilnærming. Den midlere aktivitetskoeffisienten ble beregnet til < 1 for alle parallellene, noe som kan forklare avviket for reduksjonspotensialet da antagelsen om ideell gass ikke holder. Videre kan målt temperatur ha variert litt fra temperaturen på prøven, grunnet treghet i systemet.

Innhold

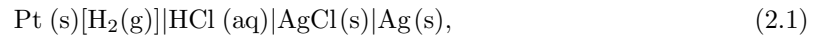
1	Introduksjon	4
2	Teori	4
3	Eksperimentelt	6
3.1	Utstyr	6
3.2	Utførelse	6
4	Resultater	6
5	Diskusjon	9
6	Konklusjon	9
	Referanser	10
A	Målinger	11
B	Beregninger	11
B.1	Gibbs frie energi	11
B.2	Lineærregresjon av E^* mot $\sqrt{m_{HCl}}$	12
B.3	Aktivitetskoeffisient til HCl	12
C	Usikkerhetsanalyse	13
C.1	Usikkerhet i m_{HCl}	13
C.2	Usikkerhet i E^*	14
C.3	Usikkerhet i A	14
C.4	Usikkerhet i γ_{\pm}	14
C.5	Usikkerhet i $\Delta_r G^0$	15
D	Symbolliste	15

1 Introduksjon

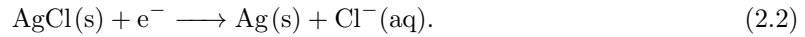
Det elektriske arbeidet nødvendig for å redusere et stoff ved standard betingelser omtales som et standard reduksjonspotensial. I dette forsøket skal reduksjonspotensialet til HCl bestemmes som funksjon av konsentrasjon, før aktivitetskoeffisienten som funksjon av konsentrasjon skal bestemmes. Avviket fra verdien 1 for denne koeffisienten vil beskrive avviket fra ideell blanding. Litteraturverdien for standard reduksjonspotensial for Ag/AgCl-elektrode med HCl som elektrolytt er 0.22 V^[1].

2 Teori

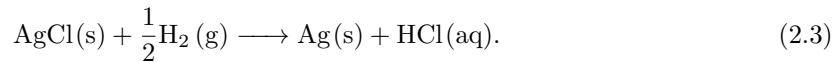
Standard reduksjonspotensial, E^0 , er et mål på hvor lett et stoff lar seg redusere ved standard betingelser, og måles i volt. Standardbetingelse innebærer temperatur på 25 °C, trykk lik 1 bar og elektrolytt med en konsentrasjon på 1 mol. En galvanisk celle blir benyttet for å måle E^0 . Dette skjer ved å koble en halvcelle bestående av en standard hydrogenelektrode som en platinaelektrode, i saltsyre, med tilførsel av hydrogengass til en elektrode med stoffet som skal observeres. Det er praktisk å bruke en standard hydrogenelektrode fordi $E^0 = 0$ V. Ved å koble halvcellene sammen for så å måle spenningen, kan reduksjonspotensialet bestemmes^[3]. Den galvaniske cellen kan for eksempel bli satt opp slik:



der den ene halvcellen er av platina og hydrogengass i saltsyre og den andre er av sølvklorid og sølv. På AgCl(s)|Ag(s)-elektroden reduseres sølv:



Totalreaksjonen for cellen er da



Spenningen blir målt i en stasjonær tilstand der det ikke går noen elektrisk strøm gjennom systemet. Systemet kan derfor behandles som en reversibel prosess og cellen holder konstant trykk og temperatur. Termodynamikkens første lov gir da:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V - W_{el}, \quad (2.4)$$

med U indre energi, S entropi, V volum og W_{el} elektrisk arbeid. Det elektriske arbeidet for en galvanisk celle ved konstant trykk og temperatur vil være

$$W_{el} = -\Delta G. \quad (2.5)$$

AgCl(s) og Ag(s) vil ha standard kjemisk potensial (μ^0) som kjemisk potensial (μ), da de er faste stoffer. Kjemiske potensialet til $\text{H}_2(\text{g})$ og HCl(aq) vil da være

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right) \\ \mu_{\text{HCl}} &= \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \\ &= \mu_{\text{HCl}}^0 + 2RT \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}}{m_0} \right) + 2RT \ln (\gamma_{\pm}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

der R er gasskonstanten, T er temperaturen, p_i er trykket til stoff i , p_0 er standardtrykket, m_i er molaliteten til stoff i , m_0 er standard molalitet lik 1 mol kg^{-1} og γ_{\pm} er midlere aktivitetskoeffisient gitt ved Debye-Hückels grenselov,

$$\ln(\gamma_{\pm}) = Az_{\text{H}^+}z_{\text{Cl}^-}\sqrt{I}. \quad (2.7)$$

Her vil A være en konstant som varierer med temperaturen gitt i tabell 1, z_i er ioneladningen til stoffet i og I er gitt ved

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m_0}. \quad (2.8)$$

Tabell 1: Konstanten A i Debye-Hückles grenselov.^[2]

Temperatur [°C]	A
15	1.1518
20	1.1619
25	1.1722
30	1.1833
35	1.1948
40	1.2068

Ved å kombinere

$$\Delta\mu = \Delta G = \mu_{\text{Ag(s)}} + \mu_{\text{HCl(aq)}} - \mu_{\text{AgCl(s)}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} \quad (2.9)$$

med Nernst ligning gitt ved

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.10)$$

for 1 mol, kan reduksjonspotensialet skrives om til

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{HCl}}}{\sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}}}} \right), \quad (2.11)$$

der aktiviteten til HCl , a_{HCl} er

$$a_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_0^2} \cdot \gamma_{\pm}^2. \quad (2.12)$$

Debye-Hückels grenselov gjelder kun for svært fortynnede løsninger ($< 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$). Dette kombinert med likning (2.11) gir

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{m_0^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right) + \frac{2RT}{F} A \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m_0}}. \quad (2.13)$$

Ved å definere en ny størrelse, E' , som ikke representerer noe fysisk, men kun fungerer som en hjelpestørrelse, vil gi en enklere lineær regresjon. E' gitt ved

$$E' = E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{m_0^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right) \quad (2.14)$$

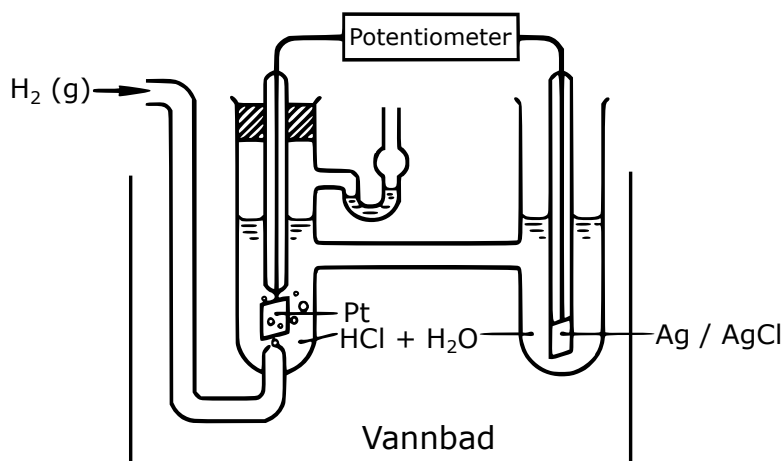
kombinert med likning (2.13) gir

$$E' = E^0 \frac{2RT}{F} A \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m_0}}. \quad (2.15)$$

Ved å plotte E' mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}/m_0}$ med lineær regresjon, så vil plottet gi en rett linje med stigningstall $\frac{2RTA}{F}$, så lenge antagelsene gjelder. Skjæringspunktet med E' -aksen gir da E^0 .

3 Eksperimentelt

3.1 Utstyr



Figur 1: Oppsett av utstyr for forsøket

Som vist i Figur 1, ble prøven fylt i en elektrokjemisk celle, som igjen sto i et vannbad. Hydrogen-gassen ble rensert for sulfider ved å bli boblet gjennom en løsning med $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$, før den ble boblet direkte på platinaelektroden. I tillegg ble det benyttet et barometer for å måle trykk og et potensiometer for spennings målinger.

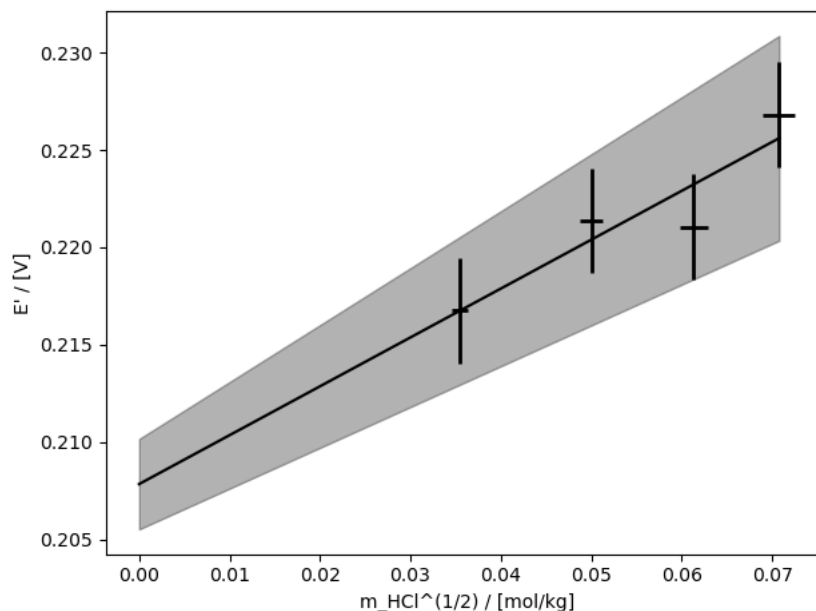
3.2 Utførelse

Fire prøver HCl med konsentrasjonene vist i tabell 4 ble tillaget ved fortynning av en utgangsløsning på 0.010 mol L^{-1} . Disse ble analysert etter stigende rekkefølge i en elektrokjemisk celle plassert i et vannbad ved 25°C . Begge elektrodene ble vasket med prøveløsningen og hydrogengass ble introdusert i en tilstrekkelig strøm til platina elektroden før potensiometeret, temperaturen og barometeret ble avlest ved en stabil celledspenning.

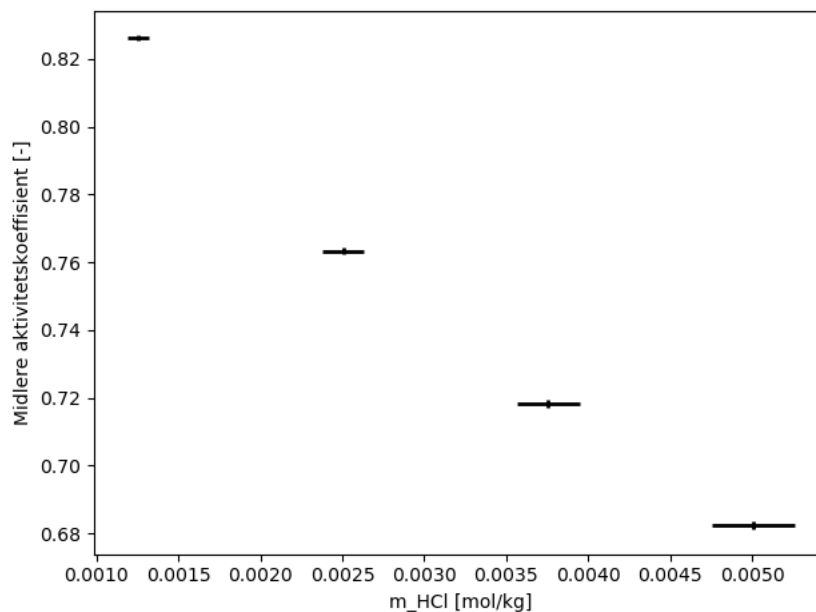
4 Resultater

Målinger som ble gjort i forsøket er gitt i tabell 2. Standard reduksjonspotensial, E^0 , ble beregnet til å være $(0.207 \pm 0.002) \text{ V}$ fra linerærregresjonen vist i figur 2. Midlere aktivitetskoeffisient som

funksjon avhengig av molalitet ble beregnet som vist i tabell 4, og resultatet av beregningene er vist i figur 3. Konstanten i Debye-Hückels likning ble beregnet til å være $A = 17.9347$. Denne verdien ble beregnet fra vinkelkoeffisienten a , i linærregresjonen vist i tillegg B.2. Standard Gibbs energi for cellereaksjonen ble beregnet til å være $\Delta G = (-20.6 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ og er vist i tillegg B.1 og tillegg C.5. Utrekning av usikkerheten er vist i tillegg C.



Figur 2: E^* plottet mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$.



Figur 3: Midlere aktivitetskoeffisient som funksjon av m_{HCl} .

5 Diskusjon

Beregnet verdi av E^0 lå nær litteraturverdien på 0.22 V, men lå likevel utenfor standardavviket. Antagelsen om ideell gass for å beregne potensialet til hydrogengass viste seg å være en dårlig antagelse da midlere aktivitetskoeffisient var relativt langt under 1, noe som videre bidro til usikkerheten. Et annet avvik kan være at temperaturen til elektrolytten ikke var lik som vannbadet da cellepotensialet ble målt, og temperaturen som ble brukt i beregningen ikke stemte overens. Den beregnede verdien av A var omtrent fire ganger så stor som tabellverdien på 0,5091 og tabellverdien ligger utenfor standardavviket. Den store forskjellen kan komme fra antagelsen som ble gjort i likning (2.13). Avviket i beregnet A kan fra samme kilde som på avviket på beregnet verdi E^0 .

6 Konklusjon

Et eksperimentelt standard reduksjonspotensial lik (0.207 ± 0.002) V var en dårlig tilnærming til litteraturverdien på 0.22 V, da verdien er utenfor standardavviket. Avviket kan blant annet forklares ved at det ikke ble oppnådd likevekt i temperatur mellom vannbadet og prøven.

Referanser

- [1] A. Blackman. *Aylward and Findlay's SI Chemical Data*. 7th. John Wiley & Sons Australia, Ltd., 2014.
- [2] S Kjelstrup. *Prosjekter i KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium*. 10th. Tapir Akademiske forlag, 2016, s. 21–25.
- [3] M Helbæk S Kjelstrup. *Fysikalsk Kjemi*. 2nd. Fagbokforlaget, 2009, s. 477–488.

A Målinger

Alle målte størrelser under forsøket er vist i tabell 2. Her er V_0 utmålt volum av 0.010 M HCl, og V er volum fortynnet løsning. Returnerte verdier fra lineærregresjonen av E^0 mot $\sqrt{m_{HCl}}$ er vist i tabell 3, der funksjonen `numpy.polyfit()` ble utnyttet i *Python*. Den midlere aktivitetskoeffisienten for HCl som funksjon av molalitet er vist i tabell 4.

Tabell 2: Målinger gjort i forsøket, med usikkerhet.

Volum [L]	Temperatur [°C]	Spenning [V]	Trykk [cmHg]
25.0 ± 0.03	25.0 ± 0.3	0.560 ± 0.0005	74.25 ± 0.05
50.0 ± 0.03	25.0 ± 0.3	0.529 ± 0.0005	74.22 ± 0.05
75.0 ± 0.03	25.0 ± 0.3	0.508 ± 0.0005	74.21 ± 0.05
100.0 ± 0.03	25.0 ± 0.3	0.499 ± 0.0005	74.21 ± 0.05

Tabell 3: Data fra lineærregresjon.

Koeffisient	Verdi	Varians
Stigningstall (a)	2.12204229	±0.35100989
Konstantledd (E^0)	0.20783674	±0.00232395

Tabell 4: Beregnet midlere aktivitetskoeffisient for HCl, samt usikkerhet i molaritet og i koeffisienten.

Forsøk nr.	Molaritet [mol/kg]	Midlere aktivitetskoeffisient [-]
1	0.00125250 ± 0.00006265	0.82609488 ± 0.00073119
2	0.00250501 ± 0.00012527	0.76324260 ± 0.00095518
3	0.00375751 ± 0.00018790	0.71827644 ± 0.00110089
4	0.00501002 ± 0.00025053	0.68243275 ± 0.00120774

B Beregninger

B.1 Gibbs frie energi

For reaksjonen i likning (2.3) ble Gibbs energi beregnet ved tabellverdier,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0(Ag_{(s)}) + \Delta_f G^0(HCl_{(aq)}) \\
 &\quad - \Delta_f G^0(AgCl_{(s)}) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_f G^0(H_{2(s)}) \\
 &= 0 \text{ kJ/mol} + (-131 \text{ kJ/mol}) - (-110 \text{ kJ/mol}) - \frac{1}{2} \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\
 &= -21 \text{ kJ/mol}.
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

For reaksjonen i likning (2.3) ble Gibbs energi også beregnet ved eksperimentelle verdier,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^0 &= -E^0 \cdot F \\
 &= -0.214 \text{ V} \cdot 96485.3329 \text{ C/mol} \\
 &= -20.6 \text{ kJ/mol}.
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

B.2 Lineærregresjon av E^* mot $\sqrt{m_{HCl}}$

E^0 ble beregnet ved lineærregresjon av E^* plottet mot $\sqrt{m_{HCl}}$. Fra likning (2.13) til likning (2.15) ble det vist at

$$E^* = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{HCl}^2}{m_0^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{H_2}}} \right) = E^0 + \frac{2RT}{F} A \sqrt{\frac{m_{HCl}}{m_0}}. \quad (B.3)$$

Dermed blir E^0 lik konstantleddet i lineærregresjonen, slik at E^0 er 0.20783674189549492. Konstanten A kan regnes ut ved å utnytte sammenhengen mellom stigningstallet fra lineærregresjonen og Debye-Hückels likning,

$$a = 2A \frac{RT}{F} \ln 10, \quad (B.4)$$

der stigningstallet, a, er lik 2.122042297086961. Dette medfører

$$\begin{aligned} A &= \frac{aF}{2RT \ln 10} \\ &= \frac{96\,485.3329 \text{ C/mol} \cdot 2.1220 \text{ J/C}}{2 \cdot 8.3144 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln 10} \\ &= 17.93474751. \end{aligned} \quad (B.5)$$

B.3 Aktivitetskoeffisient til HCl

I en fortynnet vannløsning ($m < 0.01 \text{ mol/kg}$) er den midlere aktivitetskoeffisienten for ionene gitt ved^[2]

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I}, \quad (B.6)$$

der z_i er ioneladningen til hvert ion, A er den temperaturuavhengige konstanten og I er oppløsningens ionestyrke. Denne ionestyrken er definert ved

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m_0}. \quad (B.7)$$

I tilfellet for HCl følger det at

$$m_{H^+} = m_{Cl^-} = m_{HCl}, \quad (B.8)$$

som betyr at

$$I = \frac{m_{HCl}}{m_0}. \quad (B.9)$$

Likning (B.9) innsatt i likning (B.6) løst for (γ_{\pm}) , gir at

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm} &= 10^{-A \sqrt{m_{HCl}}} \\ &= \exp(-A \sqrt{m_{HCl}} \ln(10)). \end{aligned} \quad (B.10)$$

Midlere aktivitetskoeffisient for hver enkelt av løsningene er beregnet fra likning (B.10), og resultatene er vist i tabell 4.

C Usikkerhetsanalyse

Gauss' feilforplantningslov ble brukt til å beregne usikkerhet av målte størrelser,

$$S_F^2 = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} s_{x_i} \right)^2, \quad (\text{C.1})$$

der F er en funksjon av x_i , S_F er usikkerheten i F og s_{x_i} er usikkerheten i x_i . I *Python* ble hjelpestørrelsen E^* plottet mot $\frac{m_{\text{HCl}}}{m_0}$. For å regne ut usikkerheten S_F , ble de partiellderiverte av uttrykkene for henholdsvis molalitet (m_i), hjelpestørrelsen (E^*), punktene langs x-aksen ($\sqrt{m_{\text{HCl}}/m_0}$), konstanten A og midlere aktivitetskoeffisient (γ_{\pm}), regnet ut.

Tabell 5: Usikkerhet i måleutstyr brukt i forsøket.

Utstyr	Usikkerhet
Konsentrasjon, utlevert løsning	0.0005 mol kg ⁻¹
Potensiometer	0.0005 V
Barometer	0.05 cmHg
Termometer	0.25 °C
Målekolbe	0.15 mL
Pipette	0.03 mL

C.1 Usikkerhet i m_{HCl}

Molaliteten til løsningen er beregnet ved

$$m_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{m_{\text{løsning}}} = \frac{V_0 c_0}{\rho V_{\text{løsning}}}, \quad (\text{C.2})$$

der $m_{\text{løsning}}$ er massen til løsningen, V_0 og c_0 er henholdsvis startvolum og startkonsentrasjon for saltsyren som ble brukt. Fordi konsentrasjonen av HCl er såpass lav i alle løsningene, er det rimelig å anta at tettheten er felles for løsningene og at den er lik tettheten til vann ved standard betingelser. Usikkerheten i m_{HCl} beregnes ved likning (C.1) og de partiellderiverte av uttrykket i likning (C.2),

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{\text{HCl}}}{\partial V_0} &= \frac{c_0}{\rho V} \\ \frac{\partial m_{\text{HCl}}}{\partial c_0} &= \frac{V_0}{\rho V} \\ \frac{\partial m_{\text{HCl}}}{\partial V} &= \frac{-V_0 c_0}{\rho V^2}, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

der V_0 ble målt med pipette, V ble målt med målekolbe, c_0 er konsentrasjonen til utlevert løsning og ρ er tettheten av løsningen. Usikkerheten i $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$, kan uttrykkes ved å partiellderivere med hensyn på m_{HCl} og utynte likning (C.1),

$$\frac{\partial \sqrt{m_{\text{HCl}}}}{\partial m_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2\sqrt{m_{\text{HCl}}}}. \quad (\text{C.4})$$

C.2 Usikkerhet i E^*

Hjelpestørrelsen E^* er gitt ved

$$E^* = E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{m_0^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right). \quad (\text{C.5})$$

Fordi usikkerheten i molaritet er kjent, kan usikkerheten i E^* beregnes ved likning (C.1), med partiellderiverte gitt som

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^*}{\partial E} &= 1 \\ \frac{\partial E^*}{\partial T} &= \frac{R}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{m_0^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right) \\ \frac{\partial E^*}{\partial m_{\text{HCl}}} &= \frac{2RT \sqrt{p_{\text{H}_2}}}{F m_{\text{HCl}} \sqrt{p^0}} \\ \frac{\partial E^*}{\partial p_{\text{H}_2}} &= \frac{-RT \sqrt{p^0}}{2F p_{\text{H}_2}}, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

der måleusikkerheter er vist i Tabell 5, og resultat av beregnet usikkerhet i E^0 og $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ er vist i Figur 3.

C.3 Usikkerhet i A

Konstanten A i Debye-Hückels likning beregnes ved prosedyren beskrevet i vedlegg B, og usikkerheten i konstanten kan beregnes ved å bruke likning (C.1), med partiellderiverte gitt som

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} &= \frac{-aF}{2RT^2 \ln(10)} \\ \frac{\partial A}{\partial a} &= \frac{F}{2RT \ln(10)}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

der a er definert som stigningstallet returnert av lineærregresjonen, og standardavviket for A er lik kvadratroten av variansen.

C.4 Usikkerhet i γ_{\pm}

Den midlere aktivitetskoeffisienten har usikkerhet begeregnet ved likning (C.1) og den partiellderiverte,

$$\frac{\partial \gamma_{\pm}}{\partial m_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2\sqrt{m_{\text{HCl}}}} \exp(-2A \ln 10 \sqrt{m_{\text{HCl}}}), \quad (\text{C.8})$$

der variansen i den midlere aktivitetskoeffisienten er vist i Tabell 4.

C.5 Usikkerhet i $\Delta_r G^0$

$\Delta_r G^0$ har usikkerhet beregnet ved likning (C.1) og den partiellderiverte,

$$\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial E^0} = F, \quad (\text{C.9})$$

slik at usikkerheten i $\Delta_r G^0$ blir lik

$$\begin{aligned} s_{\Delta_r G^0} &= \frac{\Delta_r G^0}{\partial E^0} \cdot s_{E^0} \\ &= F \cdot s_{E^0} \\ &= 96\,485.3329 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.001 \text{ J C}^{-1} \\ &= 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

D Symbolliste

Symbol	Dimensjon	Betegnelse
E^0	V	Standard reduksjonspotensial
E	V	Cellepotensial
M	mol L ⁻¹	Molaritet
W_{el}	J	Elektrisk arbeid
G	J	Gibbs fri energi
μ	J	Kjemisk potensial
μ^0	J	Standard kjemisk potensial
T	K	Temperatur
p_i	Pa	Partialtrykket til komponenten i
a_i	-	Aktiviteten til komponenten i
F	C mol ⁻¹	Faradayskonstanten lik 96485.3329
m_i	mol kg ⁻¹	Molaliteten til komponenten i
γ_{\pm}	-	Midlere aktivitetskoeffisient
z	-	Ioneladning
I	mol kg ⁻¹	Ionestyrke for en løsning
V_0	mL	Utmålt volum av HCl-løsning
c_0	mol L ⁻¹	Konsentrasjon av utlevert HCl-løsning
V	mL	Volum av uttynnet HCl-løsning
ρ	kg m ⁻³	Tetthet
R	J K ⁻¹ mol ⁻¹	Gasskonstanten lik 8.3144621