

Standard reduksjonspotensial

Vegard Gjeldvik Jervell, Mats Kulås og Bendik Støa Sannes

19. juni 2019

Sammendrag

I dette forsøket ble standard reduksjonspotensial for en sølv/sølvklorid-elektrode i HCl(aq) bestemt, samt aktiviteten til HCl beregnet ut fra ulike elektrolyttkonstrasjoner. Standard reduksjonspotensial ble bestemt til $0.214 \pm 0.001\text{V}$, som ligger nære litteraturverdien på 0.22 V . Midlere aktivitetskoeffisient var for alle målinger noe mindre enn 1, som indikerer at blandingen ikke var ideell. Avviket i beregnet standard reduksjonspotensial fra litteraturverdi kan skyldes antakelser bak likningene som ble benyttet for utregningene, og systematiske feil i forsøket.

Innhold

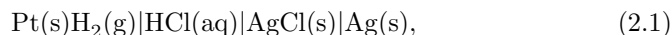
1	Introduksjon	4
2	Teori	4
3	Eksperimentelt	5
4	Resultater	6
5	Diskusjon	8
6	Konklusjon	8
A	Målinger	10
B	Beregninger	11
C	Usikkerhetsanalyse	13
D	Symbolliste	16

1 Introduksjon

I redoksreaksjoner blir ett stoff redusert og ett oksidert. For å forutsi om en redoksreaksjon vil skje, er standard reduksjonspotensial viktig. Standard reduksjonspotensial beskriver et stoffs evne til å bli redusert. Det bestemmes eksperimentelt ved å måle spenningen i en galvanisk celle med en platinaelektrode og hydrogengass i den ene halvcellen, og det aktuelle stoffet i den andre. I dette forsøket er den aktuelle elektroden en Ag/AgCl-elektrode. Litteraturverdien for standard reduksjonspotensial for denne elektroden er $0.22 \text{ V}^{[1]}$.

2 Teori

Standard reduksjonspotensial, E° , er et mål på hvor lett et stoff lar seg redusere ved standardtilstander, og måles i volt. Standardbetingelser vil si en temperatur på 25°C , trykk på 1 bar og elektrolytt med konsentrasjon 1 M. Det måles i en galvanisk celle ved å koble en halvcelle bestående av en platinaelektrode og hydrogengass i saltsyre til en halvcelle med stoffet som skal studeres. Halvcellen med platinaelektrode i saltsyre er definert til å ha $E^\circ = 0$, og ved å koble halvcellene sammen og måle spenningen, kan reduksjonspotensialet bestemmes^[2]. Den galvaniske cellen kan for eksempel se slik ut:



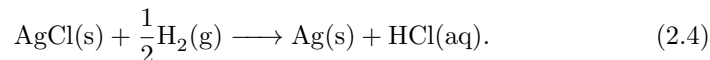
med en halvcelle av platina og hydrogengass i saltsyre, og en av sølvklorid og sølv. Her måles standard reduksjonspotensial for reaksjonen



For en galvanisk celle ved konstant trykk og temperatur vil det elektriske arbeidet være

$$W_{\text{el}} = -\Delta G, \quad (2.3)$$

da ladningsoverføring er en reversibel prosess. Total reaksjon for cellen er



For AgCl(s) og Ag(s) vil det kjemiske potensialet μ være standard kjemisk potensial (μ^0), da de er faste stoffer. For $\text{H}_2(\text{g})$ og HCl(aq) vil kjemisk potensial være gitt ved

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}, \\ \mu_{\text{HCl}} &= \mu_{\text{HCl}}^0 + RT \ln a_{\text{HCl}}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

der R er gasskonstanten, T er temperaturen, p_{H_2} er hydrogentrykket, p^0 er standardtrykk og a_{HCl} er aktiviteten til HCl. Med

$$\Delta G = \mu_{\text{Ag(s)}} + \mu_{\text{HCl(aq)}} - \mu_{\text{AgCl(s)}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2(\text{g})}, \quad (2.6)$$

og bruk av Nernst likning for 1 mol kan reduksjonspotensialet uttrykkes som

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{\sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}}}. \quad (2.7)$$

Aktiviteten til HCl kan skrives som

$$a_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{(m^0)^2} \cdot \gamma_{\pm}^2, \quad (2.8)$$

hvor m_i er molaliteten til stoff i , m^0 er standard molalitet lik 1 mol/kg og $\gamma_{\pm}$ er midlere aktivitetskoeffisient gitt ved Debye-Hückels likning,

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = Az_- z_+ \sqrt{I}. \quad (2.9)$$

Her er A en konstant gitt i tabell 2.1, z_- og z_+ er ioneladningene og I er gitt ved

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m^0}. \quad (2.10)$$

Debye-Hückels likning gjelder kun for vannløsninger med molalitet mindre enn 0.01 mol/kg. Dette satt inn i likning (2.7) gir

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{(m^0)^2} \cdot \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right) + 2A \frac{RT}{F} \ln(10) \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^0}}. \quad (2.11)$$

Ved å definere størrelsen E' som

$$E' = E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{(m^0)^2} \cdot \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right), \quad (2.12)$$

og så sette inn likning (2.11), får vi

$$E' = E^0 + 2A \frac{RT}{F} \ln(10) \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^0}}, \quad (2.13)$$

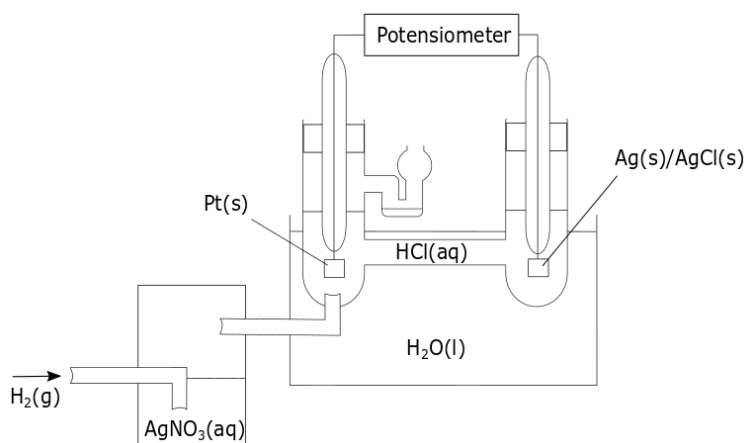
en sammenheng mellom E og E^0 . E' kan beregnes fra E , m_{HCl} og p_{H_2} ved likning (2.12), og kan så brukes til å beregne E^0 fra likning (2.13)^[3].

3 Eksperimentelt

En galvanisk celle som beskrevet i likning (2.1) ble plassert i et vannbad, og temperaturen ble regulert til 25.0 °C. Vannløsninger med HCl med molalitet lik 1.25 mmol/kg, 2.50 mmol/kg, 3.75 mmol/kg og 5.00 mmol/kg ble preparert, og cellen ble fylt med løsningen med lavest konsentrasjon. Elektrodene ble så plassert i cellen, og hydrogengass rensert for sulfid gjennom 0.1 M AgNO₃ ble tilført, som vist i figur 3.1. Spenningen over cellen ble så målt, samt temperatur i vannbadet og trykket i rommet. Dette ble repetert for de andre konsentrasjonene i stigende rekkefølge.

Tabell 2.1: Verdier for A i Debye-Hückels likning^[3]

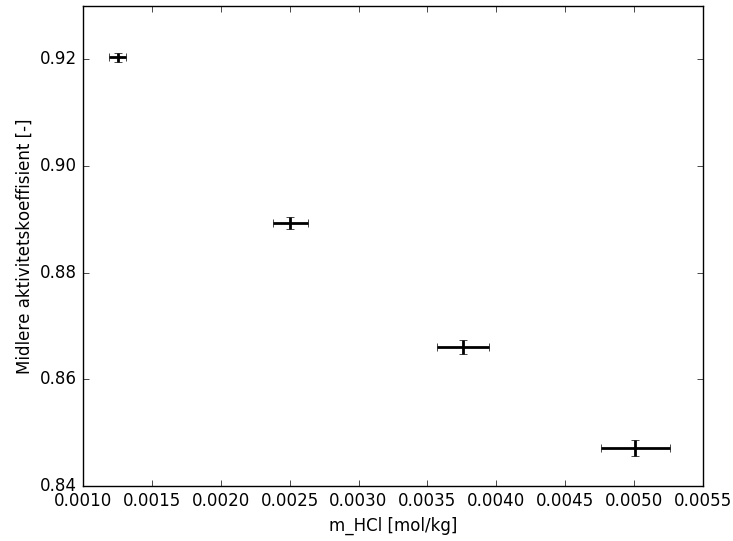
$T[^\circ\text{C}]$	$A[-]$
15	0.5002
20	0.5046
25	0.5091
30	0.5139
35	0.5189
40	0.5241



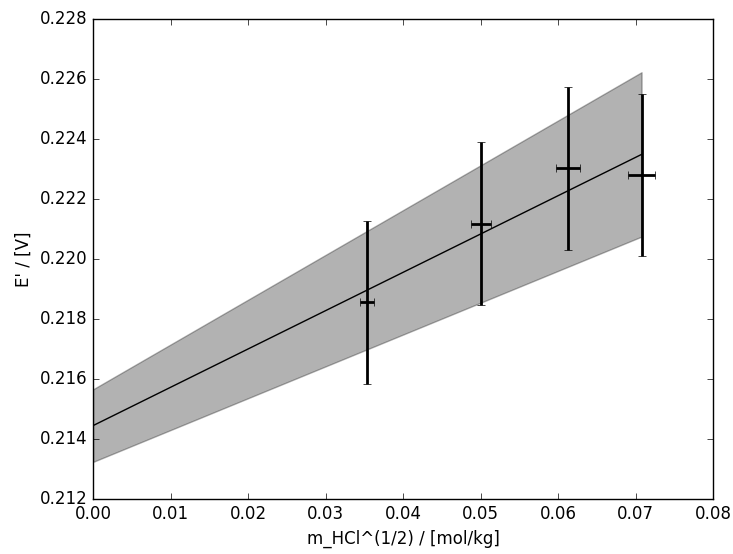
Figur 3.1: Skjematisk oppsett av cellen benyttet i forsøket

4 Resultater

Målingene gjort i forsøket er gitt i tabell A.1. E^0 ble beregnet til $0.214 \pm 0.001\text{V}$ fra lineærregresjonen vist i figur 4.2. Utregning av usikkerheten er vist i vedlegg C. Beregnet verdi for konstanten i Debye-Hückels likning var $A = 1.1 \pm 0.2$. Denne ble beregnet fra vinkelkoeffisienten i lineærregresjonen (vedlegg B). Standard Gibbs energi for reaksjonen i cellen ble beregnet til $\Delta G^0 = -20,6 \pm 0,1\text{kJ/mol}$ (vedlegg B.1 og C). Midlere aktivitetskoeffisient som funksjon av molalitet ble beregnet som vist i vedlegg B. Resultatet av disse beregningene er vist i figur 4.1.



Figur 4.1: Midlere aktivitetskoeffisient som funksjon av m_{HCl}



Figur 4.2: E' plottet mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$

5 Diskusjon

Den beregnede verdien for konstanten A i Debye-Hückels likning var omtrent dobbelt så stor som tabellverdien på 0.5091, og tabellverdien ligger ikke innenfor ett standardavvik. Forskjellen kan komme av antagelsene gjort i utledningen av likning (2.11). Ideell gasslov ble benyttet til å beregne potensialet til hydrogen-gass, og denne antagelsen vil medføre avvik fra faktisk verdi for A . Avvik kan også skyldes at elektrolytten ikke nådde lik temperatur som vannbadet før cellepotensialet ble målt, og at temperaturen brukt i utregninger derfor ikke stemmer overens med faktiske forhold. Beregnet verdi for E^0 lå nær litteraturverdien på 0.22 V^[1], men verdien var ikke innenfor ett standardavvik. Avviket kan komme fra samme feilkilder som avviket i A .

6 Konklusjon

Standard reduksjonspotensial for en sølv/sølvklorid-elektrode ble bestemt til å være 0.214 ± 0.001 V ved å koble den til en standard hydrogenelektrode og måle spenningen mellom halvcellene. Denne verdien avviker fra litteraturverdien på 0.22 V. Forskjellen kan blant annet skyldes antagelsen om ideell gass og temperaturen til elektrolytten under forsøket.

Referanser

- [1] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.
- [2] M. Helbæk and S. Kjelstrup. *Fysikalsk Kjemi*. Fagbokforlaget, 2nd edition, 2009. s. 477-488.
- [3] S. Kjelstrup. *Prosjekter i KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium*. Tapir Akademiske forlag, 10th edition, 2016. s. 21-25.

A Målinger

Alle størrelser som ble målt i forsøket er vist i tabell A.1. V_0 er volum utmålt 0.010 M HCl, V er volum fortynnet løsning. Verdier returnert av lineærregresjon av E' mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ med `numpy.polyfit()` er vist i tabell A.2. Midlere aktivitetskoeffisient for HCl som funksjon av molalitet, beregnet fra likning (B.10) er vist i tabell A.3. Usikkerhetene er beregnet som beskrevet i vedlegg C.

Tabell A.1: Målinger gjort i forsøket

V_0 [mL]	V [mL]	E [V]	T [K]	p_{H_2} [cmHg]
25 ± 0.03	200 ± 0.15	0.562 ± 0.0005	298 ± 0.3	75.3 ± 0.05
50 ± 0.03	200 ± 0.15	0.529 ± 0.0005	298 ± 0.3	75.3 ± 0.05
75 ± 0.03	200 ± 0.15	0.510 ± 0.0005	298 ± 0.3	75.3 ± 0.05
100 ± 0.03	200 ± 0.15	0.495 ± 0.0005	298 ± 0.3	75.3 ± 0.05

Tabell A.2: Resultat av lineærregresjon av E' mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$

Koeffisient	Verdi	Varians
Vinkelkoeffisient (a)	0.127729772837	0.000467259829072
Konstantledd (b)	0.214445229969	$1.46311319223 \cdot 10^{-6}$

Tabell A.3: Beregnet midlere aktivitetskoeffisient for HCl som funksjon av molalitet

Molalitet [mol/kg]	Midlere aktivitetskoeffisient [-]
0.00125 ± 0.00006	0.9204 ± 0.0008
0.0025 ± 0.0001	0.889 ± 0.001
0.0038 ± 0.0002	0.866 ± 0.001
0.0050 ± 0.0003	0.847 ± 0.001

B Beregninger

B.1 Beregning av Gibbs energi

Gibbs energi for reaksjonen gitt i likning (2.4) beregnet fra tabellverdier:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0(\text{Ag(s)}) + \Delta_f G^0(\text{HCl(aq)}) \\ &\quad - \Delta_f G^0(\text{AgCl(s)}) - \frac{1}{2} \Delta_f G^0(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 0 \text{ kJ/mol} + (-131 \text{ kJ/mol}) - (-110 \text{ kJ/mol}) - \frac{1}{2} \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\ &= -21.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\tag{B.1}$$

Gibbs energi for reaksjonen gitt i likning (2.4) beregnet fra eksperimentelle data:

$$\Delta_r G^0 = -E^0 \cdot F = -0.214 \text{ V} \cdot 96\,485.3329 \text{ C/mol} = -20.6 \text{ kJ/mol}\tag{B.2}$$

B.2 Lineærregresjon av E' mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$

E^0 ble beregnet ved fra en lineærregresjon av E' plottet mot $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$. Det ble vist i seksjon 2 at

$$E' = E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{(m^0)^2} \cdot \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right) = E^0 + 2A \frac{RT}{F} \ln(10) \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^0}}.\tag{B.3}$$

Altså er E^0 lik konstantleddet i lineærregresjonen.

$$E^0 = 0.214445229969\tag{B.4}$$

Sammenhengen mellom vinkelkoeffisienten fra lineærregresjonen og konstanten i Debye-Hückels likning er gitt ved

$$a = 2A \frac{RT}{F} \ln(10)\tag{B.5}$$

Dermed blir

$$\begin{aligned}A &= \frac{Fa}{2RT \ln(10)} \\ A &= \frac{96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.127\,729\,772\,837 \text{ J C}^{-1}}{2 \cdot 8.314\,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln(10)} \\ A &= 1.07954015106\end{aligned}\tag{B.6}$$

B.3 Aktivitetskoeffisient til HCl

Midlere aktivitetskoeffisient for ionene i en fortynnet vannopløsning ($m < 0.01 \text{ mol/kg}$) er gitt ved^[3]

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = Az_+ z_- \sqrt{I},\tag{B.7}$$

hvor z_i er ioneladningen til ionene, A er en empirisk, temperaturavhengig konstant og I er oppløsningens ionestyrke, definert ved

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m^0}. \quad (\text{B.8})$$

For HCl er $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCl}}$. Dermed blir

$$I = \frac{m_{\text{HCl}}}{m^0}. \quad (\text{B.9})$$

Innsatt i likning (B.7), som så løses for $\gamma_{\pm}$ gir dette at

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

Midlere aktivitetskoeffisient for de forskjellige løsningene er beregnet fra likning (B.10), resultatet er vist i tabell A.3.

C Usikkerhetsanalyse

For en størrelse X_i målt i et forsøk vil usikkerheten i målingen være gitt ved s_{X_i} . Hvis en størrelse F skal beregnes fra flere målte verdier $X_1, X_2, \dots, X_k$, vil usikkerheten i målingene forplante seg i beregningen. Feilforplantningen beregnes med Gauss feilforplantningslov, gitt ved

$$s_F = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} s_{X_i} \right)^2}. \quad (\text{C.1})$$

Tabell C.1: Usikkerhet i måleutstyr

Utstyr	Usikkerhet
Pipette	0.03 mL
Målekolbe	0.15 mL
Termometer	0.25 °C
Barometer	0.05 cmHg
Konsentrasjon i utleverte løsninger	0.0005 M
Potensiometer	0.0005 V

C.1 Usikkerhet i m_{HCl}

Molaliteten til løsningen er beregnet ved

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

Hvor $M_{\text{løsning}}$ er massen til løsningen, V_0 og c_0 er hhv. volum og konsentrasjon av HCl som ble tatt ut, og ρ er tettheten til løsningen. Konsentrasjonen av HCl i løsningene er så lav, at det er rimelig å anta at tettheten til alle løsningene er lik, og at den er lik tettheten til vann. Det antas også at usikkerheten i tettheten til vann er neglisjerbar. Usikkerheten i molalitet kan da beregnes fra likning (C.1), med partiellderiverte

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

hvor V_0 er målt med pipette, V er målt med målekolbe, c_0 er konsentrasjonen til utlevert løsning, og usikkerheter er som vist i tabell C.1. Usikkerheten i $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ kan beregnes fra usikkerheten i m_{HCl} ved å bruke likning (C.1) med partiellderivert

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

C.2 Usikkerhet i E'

E' er gitt ved

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

Når usikkerheten i molalitet er kjent kan usikkerhet i E' også beregnes fra likning (C.1), med partiellderivate

$$\begin{aligned} \frac{\partial E'}{\partial E} &= 1, \\ \frac{\partial E'}{\partial T} &= \frac{R}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HCl}}^2}{(m^0)^2} \sqrt{\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}}} \right), \\ \frac{\partial E'}{\partial m_{\text{HCl}}} &= \frac{2RT \sqrt{p_{\text{H}_2}}}{F m \sqrt{p^0}}, \\ \frac{\partial E'}{\partial p_{\text{H}_2}} &= \frac{-RT p^0}{2F p_{\text{H}_2}}, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

og med usikkerheter som vist i tabell C.1. Resultatet av den beregnede usikkerheten i E' og $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ er vist i figur 4.2.

C.3 Usikkerhet i A

Konstanten i Debye-Hückels likning kan beregnes som vist i vedlegg B. Usikkerheten i den beregnede verdien kan beregnes fra likning (C.1), med partiellderivate

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

hvor a er vinkelkoeffisienten som returneres av lineærregresjonen, og standardavviket i a er kvadratrotten av variansen.

C.4 Usikkerhet i $\gamma_{\pm}$

Usikkerheten i midlere aktivitetskoeffisient er beregnet fra likning (C.1), med partiellderivert

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

De beregnede usikkerhetene er vist i tabell A.3.

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

Usikkerheten i $\Delta_r G^0$ beregnes fra likning (C.1) med partiellderivert

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

Dermed blir usikkerheten i $\Delta_r G^0$

$$s_{\Delta_r G^0} = \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial E^0} s_{E^0} = F \cdot s_{E^0} = 96485.3329 \cdot 0.001 \text{ J/mol} = 0.1 \text{ kJ/mol}. \quad (\text{C.10})$$

D Symbolliste

Symbol	Forklaring
E°	Reduksjonspotensial ved standardbetingelser [V]
E	Cellepotensial [V]
M	Molaritet [mol/L]
W_{el}	Elektrisk arbeid [joule]
G	Gibbs fri energi [J/mol]
μ	Kjemisk potensial
μ^0	Standard kjemisk potensial
R	Den universelle gasskonstanten lik 8.314 472 J/Kmol
T	Temperatur [K]
p_i	Partialtrykk til en komponent i [Pa]
a_i	Aktiviteten til en komponent i
F	Faradaykonstanten lik 96 485.3329 C/mol
m_i	Molalitet til en komponent i [mol/kg]
$\gamma_{\pm}$	Midlere aktivitetskoeffisient
z	Ioneladning
I	Ionestyrke for en løsning
V_0	Volum utmålt HCl-løsning [mL]
c_0	Konsentrasjon av utlevert HCl-løsning [mol/L]
V	Volum av uttynnet HCl-løsning [mL]
ρ	Tetthet [kg/m ³]