8. Aktivity iontů

8.a Stanovení aktivitních koeficientů HCl

Pro stanovení středních aktivitních koeficientů $\gamma_\pm$ iontů H^+ a Cl^- v roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci *c* využijeme měření elektromotorického napětí článku sestaveného ze skleněné a argentchloridové elektrody. Schema zapojení:

Skleněná elektroda s 0,1M HCl */měřený roztok HCl* (c_i) */ 0,1M HCl / AgCl/ Ag.*

Elektromotorické napětí tohoto článku, který se mj. používá k měření pH, je dáno vztahem:

$$\Delta E = \Delta E_k + \frac{2RT}{nF}\ln c + \frac{2RT}{nF}\ln\gamma_\pm = \Delta E_k - 2{,}303\frac{RT}{F}\,pH \qquad (1.1.)$$

kde ΔE_k je standardní elektromotorické napětí takto sestaveného článku, *T* je teplota článku v Kelvinech, *R=8,31448 J mol*$^{-1}$ *K*$^{-1}$, *F=96 485,3329 s A mol*$^{-1}$. Tento článek se používá jako kombinovaná elektroda k stanovení *pH*. Vnitřním roztokem elektrod je obvykle *0,1M HCl*.

Změříme-li napětí pro sadu článků s rostoucí koncentrací *HCl*. Pro rozdíl elektromotorického napětí dvou článků o napětí ΔE_i (c_i) a referentního článku s elektromotorickým napětím ΔE_1 (c_1) platí:

$$\Delta E_i - \Delta E_1 - \frac{2RT}{F}\ln c_i = \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_\pm)_i + Konst. \qquad (1.2.)$$

kde

$$Konst. = -\frac{2RT}{F}\ln c_1 - \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_\pm)_1 \qquad (1.3.)$$

Za eferentní článek zvolíme článek s nejlepší reprodukovatelností napětí, což je článek s koncentrací $c_{HCl} = 0{,}01M$ (je použita pro vnitřní roztok elektrod).

Pro nízké koncentrace *HCl* můžeme použít Debye-Hückelova limitního vztahu:

$$\log(\gamma_\pm)_i = -0{,}509\sqrt{c_i} = -\frac{A}{2{,}303}\sqrt{c_i} \qquad \text{neboli:} \quad \ln(\gamma_\pm)_i = -A\sqrt{c_i} \qquad (1.4.)$$

kde za teploty 25°C je $A = 1.1744\ kg^{1/2}mol^{-1/2}$. Pak rovnici (1.2.) lze přepsat do tvaru:

$$\Delta E_i - \Delta E_1 - \frac{2RT}{F}\ln c_i = -1{,}1744\frac{2RT}{F}\cdot\sqrt{c_i} + Konst. \qquad (1.5.)$$

Vyneseme-li do grafu závislost spočítané hodnoty levé strany rovnice (1.5.) proti $\sqrt{c_i}$, pak hodnotu *Konst*. vyskytující se v rovnicích (1.2.), (1.3.) a (1.5.) zjistíme extrapolací této závislosti pro hodnotu $\sqrt{c} = 0$ (lze použít například proložení polynomem 2 stupně). K výpočtu středního aktivitního koeficientu $(\gamma_\pm)_i$ v sadě roztoků o různé koncentraci *HCl* použijeme pak rovnici (1.2.). Pro získané hodnoty $(\gamma_\pm)_i$ můžeme ověřit platnost limitního

Debye-Hückelova vztahu (1.4.) a platnost rozšířeného Debye-Hückelova vztahu, obsahujícího korekci na poloměr iontu:

$$\log(\gamma_{\pm})_i = -0{,}509\frac{\sqrt{c_i}}{1+1.64\sqrt{c_i}}, \qquad \text{neboli:} \quad \ln(\gamma_{\pm})_i = -A\frac{\sqrt{c_i}}{1+Ba\sqrt{c_i}} \qquad (1.6.)$$

kde $B = 3{,}285\ m^{-1}kg^{1/2}mol^{-1/2}$ a $a = 5.10^{-10}m$ pro *HCl* za teploty *25°C*.

? **ÚKOL:** Změřte EMN článku sestaveného ze skleněné a argentchloridové elektrody. Použijte různé koncentrace *HCl* a vypočítejte střední aktivitní koeficienty. Vymezte obor platnosti Limitního (viz vztah (1.5.)) a rozšířeného (vztah (1.7.)) Debye-Huckelova zákona.

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Skleněná a argentchloridová elektroda, voltmetr, termostat, dělené pipety *(25 cm^3, 10 cm^3), 0,1M HCl*, *10* odměrných baněk (*50 cm^3),* kádinka *(50 cm^3).*

POSTUP: Zapneme termostat (teplotu nastavíme na *25ºC*). Připravíme si roztoky *HCl* o koncentracích: *2·10^{-3}M*, *4·10^{-3}M*, *8·10^{-3}M*, *1·10^{-2}M*, *2·10^{-2}M*, *4·10^{-2}M*, *6·10^{-2}M*, *8·10^{-2}M*, *1·10^{-1}M.* Zapneme milivoltmetr. Připravíme k měření elektrody. Ponoříme je do nejzředěnějšího roztoku a vytemperujeme na teplotu *25°C*. Po ustálení potenciálu *(5–10 min)* odečteme hodnotu měřeného napětí na *0,5 mV* přesně. Postupně změříme *EMN* všech článků. Přitom postupujeme od nejnižší koncentrace k nejvyšší a před každým měřením vždy proplachujeme měřící nádobku následným měřeným roztokem.

Před začátkem měření se přesvědčíme rovněž o polaritě elektrod. Manipulace se skleněnou elektrodou provádíme opatrně, aby nedošlo k jejímu poškození.

PROTOKOL: Tabulka 1: c_i, ΔE_i, $\sqrt{c_i}$, $\ln c_i$, $\Delta E_i - \Delta E_1$, $\Delta E_i - \Delta E_1 - (2RT/nF)\ln c_i$, hodnoty $\ln(\gamma_{\pm})_i$ a $(\gamma_{\pm})_i$ dle limitního (viz vztah (1.5.)) a rozšířeného (vztah (1.7.)) Debye-Huckelova zákona, hodnoty $\ln(\gamma_{\pm})_i$ a $(\gamma_{\pm})_i$ dle experimentu za použití vztahu (1.2.). **Dále:** hodnota *Konst.* **Graf 1:** závislost $E_i - E_1 - (2RT/nF)\ln c_i$ na $\sqrt{c_i}$. **Společný graf 2**: závislosti $\ln(\gamma_{\pm})_i$ na $\sqrt{c_i}$ dle limitního a rozšířeného Debye-Huckelova zákona spolu s experimentální závislostí $\ln(\gamma_{\pm})_i$ na $\sqrt{c_i}$ dle provedeného experimentu.