

8.a Stanovení aktivitních koeficientů HCl



Pro stanovení středních aktivitních koeficientů γ_{\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:

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

kde ΔE_k je standardní elektromotorické napětí takto sestaveného článku, T je teplota článku v Kelvinech, $R=8,31448 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F=96\,485,3329 \text{ s A mol}^{-1}$. 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 $\Delta E_i(c_i)$ a referentního článku s elektromotorickým napětím $\Delta E_1(c_1)$ platí:

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

kde

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

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:

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

kde za teploty 25°C je $A = 1,1744 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. Pak rovnici (1.2.) lze přepsat do tvaru:

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

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:

$$\log(\gamma_{\pm})_i = -0,509 \frac{\sqrt{c_i}}{1 + 1,64\sqrt{c_i}}, \quad \text{neboli:} \quad \ln(\gamma_{\pm})_i = -A \frac{\sqrt{c_i}}{1 + Ba\sqrt{c_i}} \quad (1.6.)$$

kde $B = 3,285 \text{ m}^{-1} \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ a $a = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ 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), $0,1 \text{ M } HCl$, 10 odměrných baněk (50 cm^3), kádinka (50 cm^3).



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