

## ODREDJIVANJE SREDNJEG JONSKOG KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI I SREDNJE AKTIVNOSTI ELEKTROLITA IZ MERENJA EMS

$E$ – elektrodni potencijal	$e$ – elementarno naelektrisanje	$m$ - molalitet
$E^0$ – standardni elektrodni potencijal	$R$ – univerzalna gasna konstanta	$a$ - aktivnost
$O$ – oksidovana vrsta	$T$ – apsolutna temperatura	
$R$ – redukovana vrsta	$n$ – broj razmenjenih elektrona	
$\varepsilon$ – elektromotorna sila	$\varepsilon^0$ – standardna elektromotorna sila	
$\gamma$ - koeficijent aktivnosti	$I$ - jonska jačina rastvora	



### Teorijske osnove

Elektrodni potencijal je funkcija aktivnosti učesnika odgovarajuće elektrodne reakcije  $O + n e^- \leftrightarrow R$ , po **Nernstovoj jednačini ravnotežnog elektrodnog potencijala**:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1)$$

Vodonična elektroda s jediničnim aktivnostima učesnika elektrodne reakcije  $\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H^+ + e^-$  opšte je prihvaćena kao osnovna referentna elektroda u odnosu na koju se mere i izražavaju elektrodni potencijali drugih elektroda. Prema konvenciji, standardni potencijal vodonične elektrode jednak je nuli.

**Elektromotorna sila** (EMS,  $\varepsilon$ ) elektrohemijske ćelije definiše se kao razlika elektrodnih potencijala katode i anode. EMS se može meriti voltmetrom velikog unutrašnjeg otpora, ili kompenzacionom metodom pomoću mosta jednosmerne struje.

**Referentne elektrode** - elektrode stalnog, poznatog potencijala u odnosu na koje se određuje potencijal drugih elektroda. Osnovna referentna elektroda je vodonična, ali kako je nepraktična, najčešće se koriste srebro/srebro-hloridna (Ag/AgCl), kalomelska (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ili sulfatna (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) elektroda.

**Aktivnost** predstavlja proizvod koncentracije i koeficijenta aktivnosti:  $a = \gamma m$ . Koeficijenti aktivnosti pojedinačnih jona su veličine nedostupne merenju, pa ih zamenjujemo srednjim jonskim koeficijentom aktivnosti  $\gamma_{\pm}$ , koji je moguće odrediti.  $\gamma_{\pm}$  zavisi od jonske jačine rastvora  $\left( I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \right)$  po Debaj-Hikelovoj jednačini, koja za elektrolit sa jednovalentnim jonima na 25 °C glasi:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 m^{1/2} + B I \quad (2)$$

### Primena

Potrebno je realizovati galvanski element od vodonične i Ag/AgCl elektrode, uronjenih u rastvor HCl kao zajedničkog elektrolita, tako da nema difuzionog potencijala:



Potencijal H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> anode u rastvoru H<sup>+</sup> jona dat je izrazom:

$$E_{H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\rho_{H_2}^{1/2}} \quad \rho_{H_2} = p_{atm} = 1 \text{ atm} \quad (3)$$

a potencijal Ag/AgCl katode u rastvoru Cl<sup>-</sup> jona izrazom:

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4)$$

EMS datog galvanskog sprega je:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln (m_{H^+} \gamma_{H^+} m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}) \quad (5)$$

U slučaju HCl, molaliteti jona su jednaki molalitetima kiseline:

$$\varepsilon + 2 \frac{RT}{F} \ln m = \varepsilon^0 - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (6)$$

Sve veličine na levoj strani su poznate i merljive, a na desnoj su nepoznate veličine. Ako se u pomenuti galvanski element sukcesivno sipaju rastvori HCl sve veće koncentracije, pa se za svaku od njih izmeri EMS, pomoću dobijenih vrednosti i poznatih odgovarajućih molaliteta može se nacrtati grafik  $E + 2RT/F \ln m = f(m)$  ili  $E + 2RT/F \ln m = f(m^{1/2})$ . Ekstrapolacijom grafika do  $m = 0$  dobija se presek sa ordinatom u tački  $E^0$ . Kada se ovako odredi  $E^0$ , može se pomoću jednačine (6) izračunati vrednost  $\gamma_{\pm}$ , a zatim i aktivnost elektrolita.

Zavisnost leve strane jednačine od molaliteta je krivolinijska zbog odstupanja  $\log \gamma_{\pm} = f(I)$  od prave linije, pa je pomenuta ekstrapolacija donekle proizvoljna. Zavisnost može da postane bliža pravolinijskoj ako se upotrebi Debaj – Hikelov izraz (jednačina (2)). Jonska jačina za rastvor HCl je jednaka molalitetu kiseline, pa je:  $\log \gamma_{\pm} = -0,509 m^{1/2} + Bm$ . Zamenom u izraz (6) dobija se:

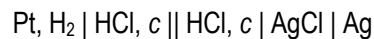
$$E^* = E + 4,606 \frac{RT}{F} \log m - 2,34 \frac{RT}{F} m^{1/2} = E^0 - 4,606 \frac{RT}{F} Bm \quad (7)$$

Grafičkim prikazivanjem  $E^* = f(m)$  dobija se grafik koji je u širokoj oblasti molaliteta pravolinijski i može se sa znatnom preciznošću ekstrapolisati do  $m = 0$ , pa se standardna EMS očitava kao presek sa ordinatom.

## ODREDJIVANJE SREDNJEG JONSKOG KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI I SREDNJE AKTIVNOSTI ELEKTROLITA IZ MERENJA EMS

### Postupak

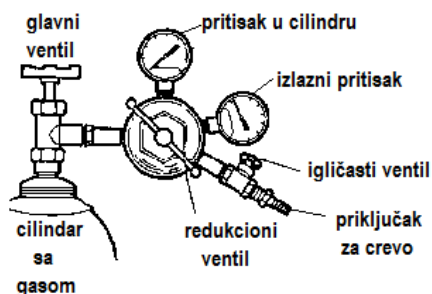
- Uključiti termostat na 25 °C.
- Pripremiti rastvore HCl koncentracija  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $1 \cdot 10^{-3}$  M,  $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M i  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- U H-sudu formirati galvanski element od vodonične i Ag/AgCl elektrode, uronjenih u rastvor HCl kao zajedničkog elektrolita, tako da nema difuzionog potencijala:



Termostatirati 10-15 min, do postizanja željene temperature. Podesiti stabilan protok  $\text{H}_2$  preko Pt tako da se mehurići zadržavaju na metalu, ali ne blokiraju čitavu njegovu površinu.

- Vezati elektrode formiranog galvanskog elementa na krajeve voltmetra velikog unutrašnjeg otpora.
- Izmeriti EMS navedenog galvanskog sprega koristeći rastvore HCl različitih koncentracija, na 25 °C.
- Crtanjem grafika  $E + 2RT/F \ln m = f(m^{1/2})$  odrediti vrednost standardne EMS galvanskog elementa.
- Crtanjem grafika  $E^* = f(m)$  odrediti standardnu EMS galvanskog elementa, a zatim izračunati vrednost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti  $\gamma_{\pm}$  i aktivnosti za zadate molalitet HCl.
- Rezultate prikazati tabelarno.

### PODSETNIK: Rad sa bocama komprimovanih gasova



Pre početka rada ručica redukcionog ventila mora biti potpuno odvrnuta. Glavni ventil otvara se standardno, u smeru suprotnom smeru kazaljke na satu. Prvi manometar pokazuje pritisak gasa u boci.

Nakon otvaranja glavnog ventila, potrebno je otvoriti redukcioni ventil - regulator sa dijafragmom, pomoću koga se izlazni pritisak gasa (pokazuje ga drugi manometar) može redukovati u odnosu na pritisak u boci. Redukcioni ventil otvara se u suprotnom smeru u odnosu na glavni ventil, dakle u smeru kazaljke na satu.

Igličastim ventilom reguliše se protok gasa bez značajnijeg uticaja na izlazni pritisak.

Po završetku eksperimenta, prvo se zatvara glavni ventil boce, pri otvorenom redukcionom i igličastom ventilu, kako bi se oni oslobodili pritiska.