

7. vaja – Galvanski člen

Domen Vaupotič, april 2017

7.1 Napetost in notranja upornost galvanskega člana

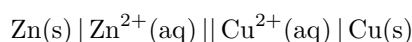
1 Naloga

Namen vaje je s kompenzacijsko metodo določiti napetost in notranjo upornost galvanskega člana Zn–Cu.

2 Osnove

2.1 Galvanski člen

Galvanski člen je najpreprostejši vir enosmerne električne napetosti, ki je sestavljen iz dveh polčlenov, na katerih potekata oksidacijsko-redukcijski reakciji. Primer galvanskega člana je *Daniellov člen*, ki ga sestavljata cinkov polčlen, na katerem poteka oksidacija, in bakrov polčlen, na katerem poteka redukcija. Tak člen zapišemo kot



Vsak polčlen je sestavljen iz elektrode pripadajoče kovine in vodne raztopine kovinskih ionov, členu pa med seboj povezuje električni porabnik, na katerem se porablja električna moč, in elektrolitski ključ (nasičena raztopina nekega elektrolita v gelu), ki poskrbi za sklenjenost tokokroga. Galvanskemu členu lahko definiramo dve pomembni lastnosti, to sta *napetost* in *notranja upornost*. Napetost galvanskega člana je definirana kot razlika potencialov med polčlenoma pri reverzibilnih pogojih, torej pri toku 0.

$$U = \lim_{I \rightarrow 0} (U_D - U_L)$$

Če je galvanski člen obremenjen ($I \neq 0$), izmerimo, da ima tudi svojo notranjo upornost, ki je posledica koncentracijske polariziranosti elektrod – ob elektrodi se ustvari koncentracijski gradient ionov, ki otežuje njihovo difuzijo.

2.2 Kompenzacijska metoda

Napetost galvanskega člana in njegovo notranjo upornost lahko izmerimo s kompenzacijsko metodo, pri kateri sestavimo spodnje električno vezje.

Delovanje vezja reguliramo s tremi stikali S_1 , S_2 in S_3 . Sprva moramo kalibrirati potenciometer, tako da vklopimo samo stikalo S_3 in položaj potenciometra uravnamo do $I' = 0$. S tem je padec napetosti na potenciometru enak znani napetosti vira U_s , zato lahko zapišemo:

$$U_s = IR_s$$

Potenciometer je sestavljen tako, da ga lahko obravnavamo kot dolg uporovni vodnik, zato velja

$$R = \zeta d/S$$

pri čemer je ζ specifična upornost prevodnika, d njegova dolžina in S ploščina prečnega prereza. Čeprav ne poznamo ζ in S , smo pravkar umerili potenciometer, saj lahko za poljubno napetost, ki jo bomo priključili na potenciometer, zapišemo

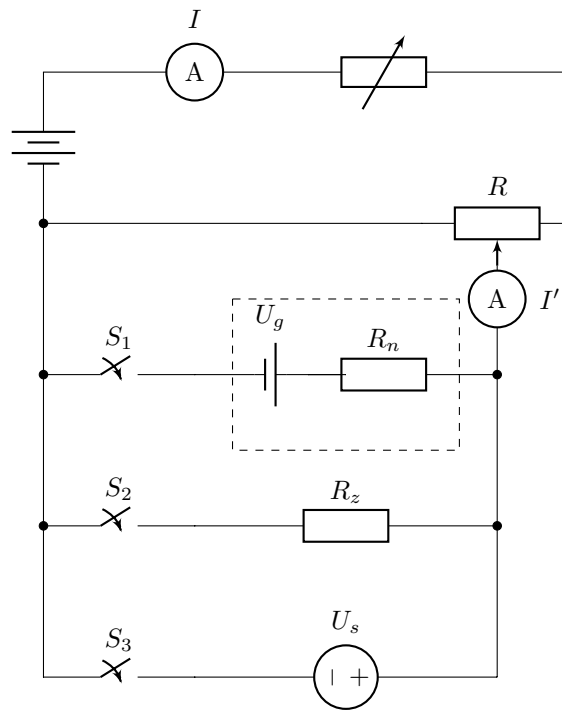
$$U = IR \Rightarrow U = U_s \frac{d}{d_s}$$

Sedaj lahko torej izmerimo napetost galvanskega člana, tako da izklopimo stikalo S_3 in vklopimo stikalo S_1 . Ponovno nastavimo položaj potenciometra tako, da bo $I' = 0$, in nato z zgornjo enačbo izračunamo napetost galvanskega člana. Za merjenje notranje upornosti moramo na galvanski člen priključiti zunanji porabnik, tako da bo skozi galvanski člen tekla električni tok. Za ta namen vklopimo še stikalo S_2 in ponovno uravnamo potenciometer, tako da bo tok tekla samo po veji z zunanjim porabnikom (R_z). Pri tem bo napetost na galvanskem členu enaka

$$U' = I''(R_n + R_z)$$

in bo manjša kot pri reverzibilnih pogojih za člen $I''R_n$. Iz tega izpeljemo izraz za notranjo upornost galvanskega člana

$$R_n = R_z \left(\frac{d_x}{d'_x} - 1 \right)$$



Slika 1: Električno vezje za merjenje napetosti in notranje upornosti galvanskega člena s kompenzacijsko metodo

3 Skica aparature

4 Meritve

Laboratorijski pogoji

$$p_0 = 736 \text{ torr}, T_0 = 25^\circ\text{C}, \varphi = 46 \%$$

Eksperiment $R_z = 17900 \Omega$ $U_s = 1 \text{ V}$

I [mA]	d_x [cm]	d'_x [cm]	d_s [cm]	$R_n = R_z(d_x/d'_x - 1)$ [Ω]	$U_g = U_s(d_x/d_s)$ [V]
110	98,75	80,80	95,75	3977	1,031
120	90,50	73,10	86,90	4261	1,041
130	83,40	67,60	82,50	4184	1,011
				4140	1,028

5 Račun

Spremembo proste Gibbsove entalpije sem izračunal kot

$$\Delta G = -zFU_g$$

pri čemer je $F = 96\,485 \text{ A s/mol}$ Faradayeva konstanta, $z = 2$ pa množina prenesenih elektronov pri reakciji enega mola ionov.

6 Ocena napak

Eksperiment smo izvedli trikrat pri različnih pogojih, zato sem kot maksimalno napako vzel največji odmik rezultata od povprečja.

$$\Delta U_g = \max(|U_g - \overline{U}_g|) = 0,017 \text{ V}$$

$$\Delta R = \max(|R - \overline{R}|) = 200 \Omega$$

7 Rezultat

Napetost galvanskega člena Zn–Cu

$$U_g = 1,03(1 \pm 0,013) \text{ V} = (1,03 \pm 0,01) \text{ V}$$

Notranja upornost galvanskega člena Zn–Cu

$$U_g = 4100(1 \pm 0,040) \Omega = (4100 \pm 200) \Omega$$

Sprememba proste Gibbsove entalpije

$$\Delta G = -20(1 \pm 0,013) \text{ kJ/mol} = (-20 \pm 3) \text{ kJ/mol}$$

8 Ovrednotenje rezultata

V tabeli elektrokemijskih potencialov so podane vrednosti pri standardnih pogojih, zato bom najprej izračunal pričakovano napetost galvanskega člena, upoštevajoč Debye-Hückelovo teorijo.

$$U = U^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{ZnCl}_2})$$

$$I \stackrel{b \approx c}{\approx} 3c = 0,15$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,509 \cdot 2 \cdot \sqrt{I}} = 0,404$$

$$a_{\text{ZnCl}_2} = 4\gamma_{\pm}^3 (b/b^\ominus)^3 = 3,282 \times 10^{-5}$$

$$U = 1,233 \text{ V}$$

Naš rezultat je iz neznanega razloga od izračunanega nižji za 16 %.

7.2 Termodinamika galvanskega člena

1 Naloga

Namen vaje je z merjenjem napetosti galvanskega člena pri različnih temperaturah določiti spremembo reakcijske entalpije, proste entalpije in entropije.

2 Osnove

2.1 Termodinamika

Pri konstantni temperaturi in tlaku je sprememba proste entalpije v galvanskem členu enaka

$$\Delta G_{p,T} = -zFU_g$$

Iz Maxwellove zveze $\Delta S = -(\partial\Delta G/\partial T)_p$ lahko sedaj izpeljemo spremembo entropije za galvanski člen

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial U_g}{\partial T} \right)_p$$

V nekem linearnem območju grafa $U(T)$ lahko torej za $(\partial U/\partial T)_p$ vzamemo kar naklon premice linearne regresije. Iz splošne zveze $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ lahko nato izračunamo še spremembo entalpije galvanskega člena.

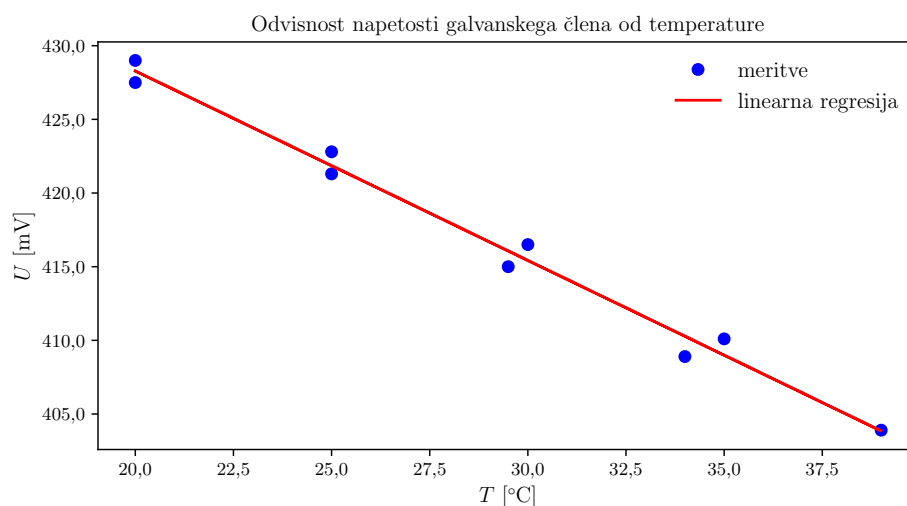
3 Skica aparature

4 Meritve

Laboratorijski pogoji

$$p_0 = 736 \text{ torr}, T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \varphi = 46 \%$$

Eksperiment



5 Račun

Enačba premice linearne regresije

$$U/\text{mV} = -1,286 \cdot T/\text{K} + 454,0$$

Napetost pri $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, interpolirana

$$U = 422\text{ mV}$$

6 Ocena napak

Relativna napaka ΔG je enaka relativni napaki s premice odčitane U (napaka y -odčitka). Relativna napaka ΔS je enaka relativni napaki koeficienta naklona premice. Relativno napako ΔH sem izračunal po Gaussovem zakonu za širjenje napak

$$\tilde{\sigma}_{\Delta H} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta G}\right)^2 \tilde{\sigma}_{\Delta G}^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta S}\right)^2 \tilde{\sigma}_{\Delta S}^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)^2 \tilde{\sigma}_T^2} = \sqrt{\tilde{\sigma}_{\Delta G}^2 + \cancel{\Delta S \tilde{\sigma}_T^2} + T^2 \tilde{\sigma}_{\Delta S}^2}$$

7 Rezultat

$$\Delta H = -155(1 \pm 0,02)\text{kJ/mol} = (-155 \pm 3)\text{kJ/mol}$$

$$\Delta G = -81,4(1 \pm 0,002)\text{kJ/mol} = (-81,4 \pm 0,2)\text{kJ/mol}$$

$$\Delta S = -250(1 \pm 0,04)\text{J/mol K} = (-250 \pm 10)\text{J/mol K}$$