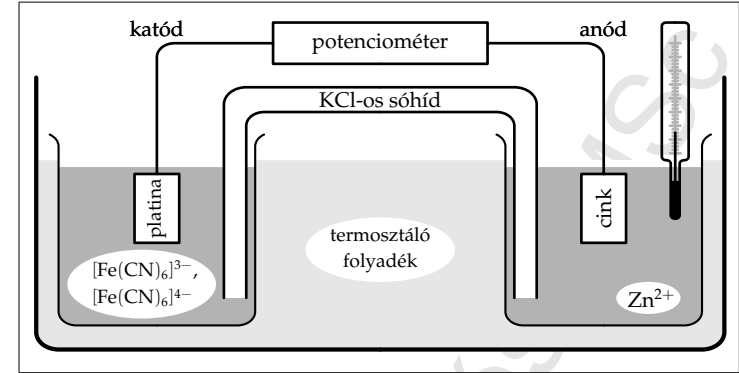


11. gyakorlat REAKCIÓ TERMODINAMIKAI PARAMÉTEREINEK MEGHATÁROZÁSA

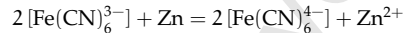


11.1. ábra. A gyakorlat során összeállítandó mérő berendezés sematikus vázlatja.

A gyakorlat célja bemutatni, hogy hogyan lehet egy reakció termodinamikai jellemzőit meghatározni elektrokémiai mérési adatokból.

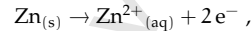
11.1. Bevezetés

A gyakorlat során a

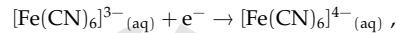


reakcióegyenlettel leírható redoxi folyamatot vizsgáljuk. Meghatározzuk a reakció adott körülmények között érvényes reakció-szabaddentalpiáját ($\Delta_r G$), reakcióentrópiáját ($\Delta_r S$), reakcióentalpiáját ($\Delta_r H$), valamint a reakciórendszer és környezete közötti hőcsere mértékét (q) a hőmérséklet függvényében.

Ha a reakciót galváncellában játszátjuk le (ld. a 11.1. ábra), akkor az anódon a



míg a katódon a



félcella-reakciók játszódnak le. Amennyiben az elektrokémiai cella feszültségét terhelésmentesen mérjük¹, akkor a maximális potenciálkülönbséget (vagyis a cella elektromotoros erejét) kapjuk, amiből a maximálisan végezhető elektromos munkát számíthatjuk. Állandó nyomáson és hőmérsékleten az egyensúly teljes beállásakor ez az érték a reakció szabaddentalpiájával egyezik meg, és a mért elektromotoros erőből (E_{MF}) egyszerűen számolható:

$$w_{\max} = \Delta_r G = -\nu \cdot F \cdot E_{MF} , \quad (11.1)$$

ahol ν a folyamat során történő elektronszám-változás (a vizsgálandó reakcióban 2), F a Faraday-állandó és w_{\max} a maximális elektromos munka. Ezek alapján a reakció-szabaddentalpia egyszerűen számolható a mért elektromotoros erőből.

A (11.1) és a reakció-szabaddentalpia definiáló egyenlete ($\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$) alapján a reakció entrópiája kifejezhető annak feltételezésével, hogy az entalpia ér-

¹Ez azt jelenti, hogy a spontán lejátszódó folyamatok okozta áram irányával szemben akkora ellenfeszültséget kapcsolunk, hogy az áramkörben valójában ne folyjon áram.

téke a vizsgált hőmérséklet-tartományban nem változik számottevően:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p - \Delta_r S \Rightarrow \Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = \nu \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p . \quad (11.2)$$

Ezen egyenlet alapján, ha az elektromotoros erőt különböző hőmérsékleteken mérjük, akkor az $E_{MF}(T)$ függvény meredekségéből a $\Delta_r S$ tetszőleges hőmérsékleten kiszámítható.

A szabaddentalpia definiáló egyenletéből, valamint a (11.1) és (11.2) egyenletekből a reakcióentalpia számolható adott hőmérsékleten:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S = -\nu \cdot F \cdot E_{MF} + T \cdot \nu \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p = \nu \cdot F \cdot \left(T \cdot \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p - E_{MF} \right) . \quad (11.3)$$

A termodinamika első főtétele szerint a reakcióentalpia a környezettel történt hőcsere és a maximális munka összege, így a (11.1) és (11.3) egyenletek alapján

$$q = \Delta_r H - w_{\max} = \nu \cdot F \cdot T \cdot \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p . \quad (11.4)$$

A levezetett egyenletek alapján, ha a hőmérséklet függvényében mérjük az elektromotoros erőt, akkor a mért potenciálokból a reakció termodinamikai paramétereit egyszerűen számolhatók.

11.2. A mérések kivitelezése

A mérésekhez a 11.1. ábrán látható galváncellát kell összeállítani. Az anódtér folyadéka c_a koncentrációjú ZnSO_4 -oldat, míg a katódtéré c_3 koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra és c_4 koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra nézve. Mindkét félcella oldatából 100 cm^3 -t

kell beméréssel készíteni, ahol az alkalmazandó koncentrációkat a gyakorlatvezető jelöli ki a $c_a=0,1-0,4\text{ M}$, $c_3=0,01-0,05\text{ M}$ és $c_4=0,01-0,05\text{ M}$ tartományban. Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, $c_a=0,2\text{ M}$, $c_3=0,03\text{ M}$ és $c_4=0,02\text{ M}$. Figyeljünk arra, hogy a két vastartalmú só együtt kell feloldani ugyanabban a lombikban, így a c_3 és c_4 értékek ugyanarra az oldalra vonatkoznak és jelle töltött lombikban érvényesek.

A mérőcella összeállításánál ügyeljünk arra, hogy (1) sóhídként KCl-os agar-agar kocsonyát használjunk, (2) ne keverjük össze az elektródokat, (3) a potenciométert úgy kössük be az áramkörbe, hogy az pozitív értékeket mutasson, valamint (4) a hőmérsékletet ne a termosztáló vízben, hanem valamelyik félcella oldalában mérjük.

Miután összeállítottuk a mérőberendezést, mérjük az elektrokémiai cella potenciálját a szobahőmérsékletéről indulva $50\text{ }^\circ\text{C}$ -ig, kb. $2\text{ }^\circ\text{C}$ -önként emelve a termosztáló víz hőmérsékletét. Ehhez egy nagyobb főzőpohárban vizet melegítünk, és az üvegcádból vizet elvéve, majd azt melegebbel pótolva állítjuk be a kívánt hőmérsékleteket. Mindig ügyeljünk arra, hogy a potenciál értékeit csak akkor olvassuk le, ha a termikus egyensúly már beállt. A termikus egyensúly elérését gyorsabbá tehetjük, ha mind a termosztáló vizet, mind a félcellákban lévő oldatokat üvegbottal kevergetjük (természetesen külön üvegbottokat használva).

11.3. A mért adatok értékelése

A vizsgált reakcióban az értékelést egyszerűsíti az a tény, hogy a $20-50\text{ }^\circ\text{C}$ -os tartományban a mért elektromotoros erő a tapasztalat szerint lineáris függvénye az hőmérsékletnek (csak a vizsgált reakcióban!):

$$E_{MF} = a \cdot T + b, \text{ ahol } a = \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p. \quad (11.5)$$

Az értékelés során a következő táblázatot töltjük ki:

$$c_a = \dots \text{ M}, \quad c_3 = \dots \text{ M}, \quad c_4 = \dots \text{ M}, \quad a = \dots \text{ V/K}, \quad \Delta_r S = \dots \text{ J/mol/K}$$

t ($^\circ\text{C}$)	E_{MF} (V)	T (K)	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	q (kJ/mol)

1. Ábrázoljuk a mért E_{MF} adatokat a hőmérséklet függvényében, és a pontokra egyenest illesztünk. Határozzuk meg az egyenes meredekségét (a), majd ebből számítsuk ki a $\Delta_r S$ értékét a (11.2) és (11.5) egyenletek segítségével!
2. A (11.1) egyenlet alapján kiszámítjuk a reakció-szabadentalpia értékeket a mért hőmérsékleteken.
3. A (11.3) egyenlet segítségével megadjuk $\Delta_r H$ értékeit is a mérések hőmérsékletén. A egyenletben a mért E_{MF} értékeket használjuk és ne a (11.4)-ből számolhatók!
4. Végül a (11.4) egyenletből a q értékeit is kiszámoljuk.

A táblázat kitöltése után próbáljunk egy-két mondatos magyarázatokat adni az egyes paraméterek változására vagy állandóságára. Értelmezzük $\Delta_r H$ és q viszonyát is a hőmérséklet függvényében!

Ellenőrző kérdések

1. Milyen reakciót tanulmányoz és a reakció milyen jellemzőit határozza meg?
2. Rajzolja fel a használandó elektrokémiai cella sematikus vázlatát!
3. Mit nevezünk terhelésmentes feszültségmérésnek?
4. Adja meg az összefüggést a reakció-szabadentalpia és a mérhető maximális potenciál között!
5. Adja meg a reakció-szabadentalpia definiáló egyenletét!
6. Fejezze ki a reakcióentrópiát a mérhető potenciál segítségével!
7. Fejezze ki a reakcióentalpiát a mérhető potenciál segítségével!
8. Fejezze ki a reakció során keletkezett hőt a mérhető potenciál segítségével!
9. Milyen empirikus összefüggés érvényes a tanulmányozandó reakcióban a mérhető potenciál és a hőmérséklet között?
10. Mit nevezünk sóhídnak?
11. Egy készítenő oldatnak $0,03\text{ M}$ -nak kell lennie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ra, valamint $0,02\text{ M}$ -nak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ra nézve. Hogyan készít 100 cm^3 -t ebből az oldatból?
 $M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])=329,27$ és $M_r(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O})=422,43$.
12. $34,5\text{ }^\circ\text{C}$ -on az elektrokémiai cellában mért feszültség $1,1956\text{ V}$. Mekkora a vizsgálandó reakció maximális elektromos munkája az adott hőmérsékleten?
13. $49,1\text{ }^\circ\text{C}$ -on az elektrokémiai cellában mért feszültség $1,1589\text{ V}$. Ezt és a 12. kérdésben megadott adatot figyelembe véve, valamint a feszültség és a hőmérséklet között egyenes arányosságot feltételezve, mekkora a vizsgálandó reakció entrópiája?
14. A 12. és 13. kérdésekben megadott adatok alapján mekkora a vizsgált reakció entalpiája és a hőcsere mértéke $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on?

Megjegyzés: Ha a gyakorlat során rendelkezésre áll egy termosztát is, akkor az adott hőmérsékletek beállítása egyszerűbb, és ennek megfelelően kell módosítani a mérések kivitelezését.