

Termodinamikai mennyiségek meghatározása cellapotenciál hőmérsékletfüggésének mérésével

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia I., 10.3–10.4 fejezet (253–263. oldal)

7.1 Bevezetés

A galvánecellák a bennük lejátszódó kémiai reakciókból elektromos energiát termelnek. Ismeretes, hogy a rendszer (a galvánelem) által végezhető maximális elektromos munkát a ΔG értéke adja meg, állandó nyomáson és hőmérsékleten:

$$w_{e,\max} = \Delta G . \quad (7.1)$$

A fenti egyenlet csak reverzibilisen működő galvánelem esetén használható, így csak ekkor lehet a munkavégző képesség meghatározásával termodinamikai függvényekhez jutni.

A ΔG_r reakció-szabadentalpia a reakcióelegy egy adott összetételéhez tartozó érték. Ha ΔG_r értékét meg akarjuk határozni, akkor biztosítani kell a galvánelem adott állandó összetételénél a reverzibilis működést. Ez teljesíthető, ha a cellán nem folyik át áram. Az így mért cellapotenciál, ha a diffúziós (nem egyensúlyi) potenciált is kiküszöböljük, az ún. elektromotoros erő (E_{MF}).

Az elektromotoros erő, a reakció-szabadentalpia, az F Faraday állandó és a reakcióban résztvevő elektronok ν száma között állandó hőmérsékleten és nyomáson az alábbi összefüggés érvényes:

$$-\nu F E_{MF} = \Delta G_r . \quad (7.2)$$

Ismeretes a reakció-szabadentalpia és a reakcióentrópia között az alábbi összefüggés:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_r . \quad (7.3)$$

A (7.2) és (7.3) egyenletek alapján

$$\Delta S_r = \nu F \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p , \quad (7.4)$$

mivel

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r . \quad (7.5)$$

A (7.2) és (7.4) egyenletet a (7.5) egyenletbe helyettesítve és ΔH_r -t kifejezve a következő egyenlethez jutunk:

$$\Delta H_r = v F \left[T \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p - E_{MF} \right]. \quad (7.6)$$

A reverzibilisen működő galvánelem által a környezettel kicserélt q hő a termodinamika első főtétele szerint a

$$\Delta H_r = q + w_{e,max} \quad (7.7)$$

egyenlethől számítható ki. A (7.1), (7.2), (7.6) és (7.7) egyenletből

$$q = v F T \left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T} \right)_p, \quad (7.8)$$

vagyis a környezettel kicserélt hőt az elektromotoros erő hőmérsékleti koefficienséből határozhatjuk meg. (Természetesen ugyanezt kapjuk, ha a (7.4) egyenletre alkalmazzuk a termodinamika II. főtételeit.)

7.2 A gyakorlat kivitelezése

7.2.1 A mérés előkészítése

Készítsük el az alábbi oldatokat, ha azok nem állnak rendelkezésre:

100 cm³ 0,1–1,0 M-os ZnCl₂,

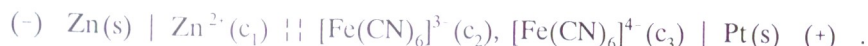
100 cm³ 0,1–0,2 M-os K₃[Fe(CN)₆] és

100 cm³ 0,1–0,2 M-os K₄[Fe(CN)₆].

A K₄[Fe(CN)₆] oldatot mindig frissen kell elkészíteni. Az oldatok tényleges töménységét a gyakorlatvezető jelöli ki.

7.2.2 A mérés kivitelezése

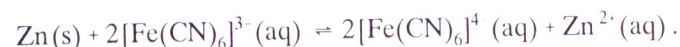
Állítsuk össze az alábbi celladiagrammal jellemzett galvánelemet úgy, hogy a két elektródteret KCl-os agar-agar kocsonyával töltött üvegcsővel kapcsoljuk össze:



Az összeállításnál vegyük figyelembe, hogy

- A $c_1=0,1-1,0$ M, $c_2=0,02-0,2$ M, $c_3=0,02-0,2$ M közötti értékeket a gyakorlatvezető jelöli ki.
- Ügyeljünk arra, hogy a c_2 és c_3 koncentrációk az elegyre vonatkoznak nem pedig a készítenő törzsoldatra.

A fenti cellában az elektromos energiát a következő reakció szolgáltatja:



Mérjük meg a fenti galvánelem elektromotoros erejét kb. 25 különböző hőmérsékleten 2 °C-onként, 0 és 50 °C között. Hűtsük a cellát olvadó jéggel, majd a szobahőmérséklet elérése után állítsuk be a kívánt hőmérsékletet termosztát segítségével.

7.2.3 A mérési eredmények kiértékelése

A kísérlet során használt cellánál irodalmi utalások alapján a cella E_{MF} elektromotoros ereje lineáris függvénye a T hőmérsékletnek. A számításokhoz szükséges $(\partial E_{MF}/\partial T)_p$ értékét az $E_{MF} = f(T)$ grafikon meredeksége adja meg.

- Adjuk meg a galvánelemben felhasznált elektrolitok koncentrációját.
- Ábrázoljuk a cella E_{MF} elektromotoros erejét az abszolút hőmérséklet függvényében és állapítsuk meg az egyenes meredekségét és tengelymetszetét illesztéssel.
- Számítsuk ki a reakció-szabadentalpiát, a reakcióentrópiát, a reakcióentalpiát és a reakcióhőt minden hőmérsékleten a (7.2), (7.4), (7.6) és (7.8) egyenletek felhasználásával. A mérési és a számított adatokat gyűjtsük össze az alábbi táblázatba:

t/°C	E_{MF}/V	T/K	$\Delta G_r/(kJ \text{ mol}^{-1})$	$\Delta S_r/(J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$\Delta H_r/(kJ \text{ mol}^{-1})$	q/(kJ mol ⁻¹)

A kapott eredményeket hasonlítsuk össze a fellelhető irodalmi adatokkal!

- Válaszoljuk meg a következő kérdéseket:
 - Mi a következménye a lineáris összefüggésnek a fenti termodinamikai mennyiségekre?
 - Adjunk magyarázatot az egyes paraméterek változására vagy állandóságára!
 - Értelmezzük a ΔH és a q viszonyát!

