

# Reakció termodinamikai paramétereinek meghatározása

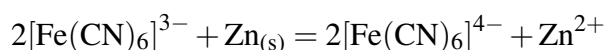
Elméleti alap: Novák Mihály, Szűcs Árpád, *Elektrokémia*, 9. fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Annak bemutatása, hogy hogyan lehet egy reakció termodinamikai jellemzőit meghatározni elektrokémiai mérési adatokból.

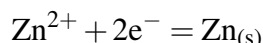
## 1. Bevezetés

A gyakorlat során a

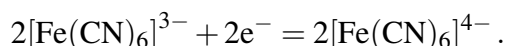


reakcióegyenlettel leírható heterogén redoxi folyamatot vizsgálják. Meghatározzák a reakció adott körülmények között érvényes reakció szabadentalpiáját ( $\Delta_r G$ ), reakció entropiáját ( $\Delta_r S$ ), reakció entalpiáját ( $\Delta_r H$ ), valamint a reakcióhőt ( $q_r$ ) a hőmérséklet függvényében.

Legegyszerűbben úgy valósítható meg a fenti reakció, ha egy cink darabot beteszünk a hexaciano-ferrát(III) oldatba (1. ábra). Ekkor az oxidációs félreakció a redukció irányában felírva



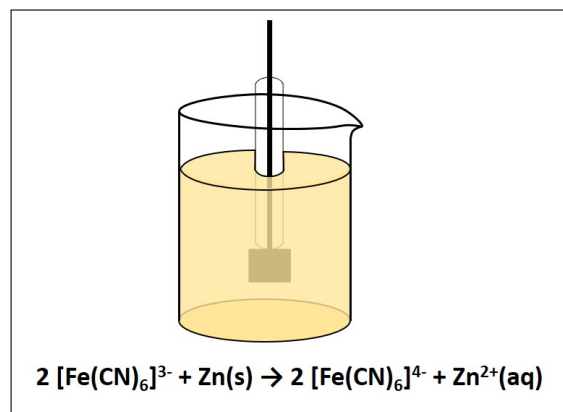
és a redukciós félreakció (szintén redukciós irányban felírva) a



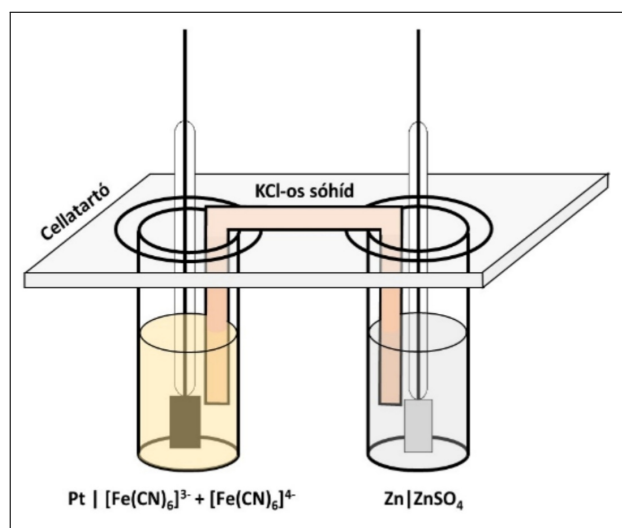
A reakciót úgy is megvalósíthatjuk, hogy az oxidációs és a redukciós folyamatokat térben elkülönítjük egy elektrokémiai cella két félcellájában (2. ábra). Ekkor az oxidációs félcellareakció (anód folyamat) és a redukciós félcellareakció (katód folyamat), azaz a bruttó cellareakció ugyanaz, mint a vizsgált folyamat, de a cellában kialakuló potenciálkülönbség miatt a cella elektromos munka végzésére képes, a reakció energia változása nem csak hő, hanem munka is lehet. A KCl-os sóhíd kettős célt szolgál: (1) biztosítja a kapcsolatot a két elektrolitoldat között, anélkül, hogy az oldatok összekeverednének, illetve (2) kiküszöböli, hogy a különböző mozgékonyaságú ionok eltérő diffúziósebessége miatt ún. diffúziós potenciál alakulhasson ki a két félcella között. Ennek oka, hogy az adott környezetben a  $\text{K}^+$  és a  $\text{Cl}^-$  ionok mozgékonyasága nagyon jó közelítéssel megegyezik.

A reakció során történő szabadentalpia változás ( $\Delta_r G$ ), röviden reakció szabadentalpia (izoterm, izobár, reverzibilis esetben az összetétel megváltozása nélkül, ha a sztöchiometria egyenletnek megfelelő anyagmennyiségű anyagok reagálnak), vagyis a maximális hasznos (nem térfogati) munka ( $w_{\text{max}}$ ) megadható, mint a szabadentalpia reakciókoordináta ( $\xi$ ) szerinti változása. A reakciókoordináta definíció szerint:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad (1)$$



1. ábra. A gyakorlaton vizsgált reakció heterogén redoxi reakcióként.



2. ábra. A gyakorlaton vizsgált reakció elektrokémiai reakcióként.

ahol  $dn_i$  az  $i$ -edik komponens anyagmennyiségének változása és  $v_i$  ezen komponens sztöchiometriai együtthatója a reakcióegyenletben. Ezek alapján

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \mu_i, \quad (2)$$

ahol  $\mu_i$  az egyes komponensek kémiai potenciálja, azaz parciális, moláris szabadentalpiája:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq i}. \quad (3)$$

A kémiai potenciál összetétel függő:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (4)$$

ahol  $\mu_i^0$  az  $i$ -edik komponens standard kémiai potenciálja és  $a_i$  az aktivitása. Az előbbieket összegezve

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \mu_i = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \mu_i^0 + RT \ln \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad (5)$$

ahol  $\Delta_r G^0$  a standard reakció-szabadentalpia és  $Q$  a reakcióhányados. Láthatóan a reakció-szabadentalpia függ az összetételtől, s még ha a standard reakció szabadentalpia hőmérséklet független is, függhet a hőmérséklettől is. A reakció-szabadentalpia, vagyis izoterm, izobár, reverzibilis esetben a maximális hasznos (nem térfogati) munka ( $w_{\max}$ ), lehet elektromos munka is. Azaz az anódtérből a katódtérbe  $z$  mol elektron ( $-z \cdot F$  töltés, ahol  $F$  a Faraday-állandó, a moláris elemi töltés) átviteléhez rendelkezünk egy olyan potenciálkülönbséget (cellafeszültséget), amely esetén ugyanazt a munkát végezzük. Az elektromos munka megadható, mint a feszültség ( $U$ ) és az áthaladt töltés ( $Q_{\text{elektron}}$ ) szorzata:

$$w = U \cdot Q_{\text{elektron}}. \quad (6)$$

A kémiai reakciók által végzett (maximális hasznos) munka elektrokémiai tárgyalásakor az áthaladt elektronok számát egy mól reakcióra vonatkoztatjuk (azaz amikor a bruttó reakcióegyenletben minden sztöchiometria szám a lehető legkisebb egész.<sup>1</sup> Ennek megfelelően a  $w_{r,\max}$  munka mértékegysége J/mol, csak úgy mint a reakció-szabadentalpiáé. Az előzőekből következően

$$\Delta_r G = w_{r,\max} = -z \cdot F \cdot E_{\text{cell}}, \quad (7)$$

ahol  $E_{\text{cell}}$  az a maximális potenciálkülönbség, amely kialakulhat a cellában, azaz a cellareakció potenciálja. Az elméletileg definiált cellareakció potenciálja és a gyakorlatilag mérhető cellafeszültség (a katód és az anód közötti potenciálkülönbség) eltérhet egymástól több okból is. Ha biztosítjuk, hogy a méréskor a cellán ne folyjon át áram, és a két félcella külön-külön egyensúlyban van a töltésátviteli, s minden egyéb kémiai folyamatra nézve, s a félcellák között nem alakul ki más potenciálkülönbség, akkor a mérhető maximális cellafeszültség (elektromotoros erő,  $E_{\text{MF}}$ ) megegyezik a cellareakció potenciáljával. Így

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E_{\text{MF}}, \quad (8)$$

melynek alapján a reakció szabadentalpia a mért elektromotoros erőből egyszerűen számolható.

A szabadentalpia hőmérsékleti koefficiense állandó nyomáson:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (9)$$

<sup>1</sup>Kivételt képeznek a képződési reakciók, ahol egy mol reakció alatt azt értjük, amikor 1 mol termék elemeiből képződik. Ekkor a reaktánsok sztöchiometriai száma nem feltétlenül egész, pl.  $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$ .

ahol  $S$  az entrópia. Mivel ez minden komponensre igaz, így

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S, \quad (10)$$

ahol  $\Delta_r S$  a reakcióentrópia. A reakcióentrópia tehát megadható, mint a reakció-szabadentalpia hőmérséklet szerinti parciális deriváltja. Bármely hőmérsékleten igaz, hogy

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S, \quad (11)$$

ahol  $\Delta_r H$  a reakcióentalpia. Ebben a kifejezésben a  $T \cdot \Delta_r S$  szorzat nem más, mint az egy mól reakció során bekövetkező entalpiaváltozás munkára fel nem használható *kötött* része, azaz a reakcióhő ( $q_r$ ). Amennyiben a reakció hasznos munka végzése nélkül megy végbe (lásd az 1. ábrán mutatott kísérleti elrendezés), ez megegyezik a reakcióentalpiával ( $\Delta_r H$ ). A reakció-szabadentalpia és az elektromotoros erő kapcsolatából következően

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E_{MF}, \quad (12)$$

$$\Delta_r S = z \cdot F \cdot \frac{dE_{MF}}{dT}, \quad (13)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot F \cdot E_{MF} + z \cdot F \cdot T \cdot \frac{dE_{MF}}{dT} \quad \text{és} \quad (14)$$

$$q_r = z \cdot F \cdot T \cdot \frac{dE_{MF}}{dT}. \quad (15)$$

Tehát a reakció termodinamikai paramétereit az  $E_{MF}$  hőmérsékletfüggéséből meghatározhatók. Vegyék észre a *trükköt*: anélkül határozhatók meg a paraméterek, hogy a reakció megtörténne. A kísérletek során elektromotoros erőt mérünk, azaz elvileg nem folyik áram a rendszerben, vagyis nincs változás, nincs reakció. Csak a reakció lehetőségét (potenciálját) mérjük!

Azt is vegyék észre, hogy az (5) egyenlettel megadott reakció-szabadentalpia (izoterm, izobár, reverzibilis esetben a rendszer által végezhető maximális hasznos munka, a rendszer adott hőmérsékletén érvényes egyensúlyi állapota (*végállapot*) és a reakcióhányados által megadott jelenlegi (*nem egyensúlyi, kezdeti*) állapota közötti hajtóerőből származik, hiszen a vég- és a kezdeti állapot különbsége alapján

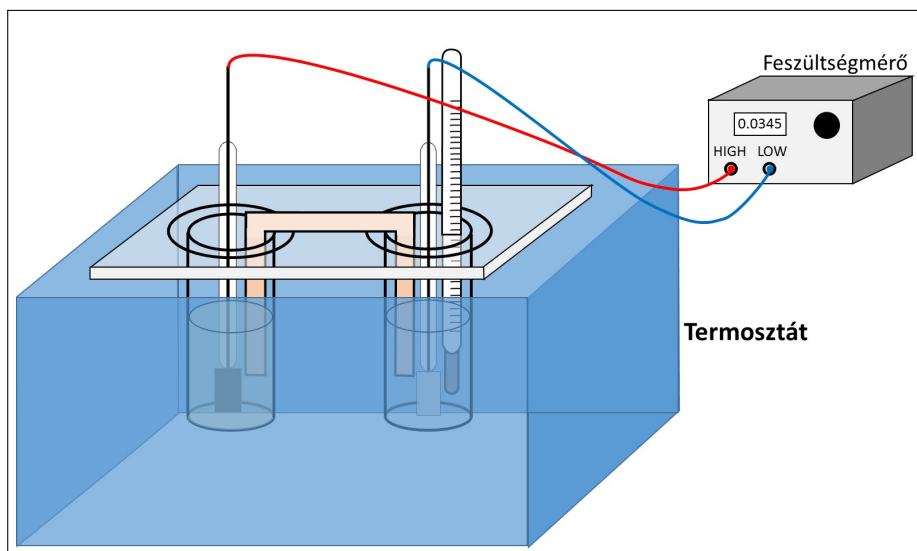
$$\Delta_r G = -RT \ln K - (-RT \ln Q) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad (16)$$

ahol  $K$  az adott hőmérsékleten érvényes egyensúlyi állandó.

## 2. A mérések kivitelezése

A mérésekhez a 2. ábrán látható cellát kell összeállítani. Az anód oldata  $c_{\text{anód}}$  koncentrációjú  $\text{ZnSO}_4$ -oldat, míg a katódtéré  $c_1$  koncentrációjú  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra és  $c_2$  koncentrációjú  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra nézve. Mindkét félcella oldatából  $50 \text{ cm}^3$ -t kell beméréssel készíteni, ahol az alkalmazandó koncentrációkat a gyakorlatvezető jelöli ki a  $c_{\text{anód}} = 0,1 - 0,4 \text{ M}$ ,  $c_1 = 0,01 - 0,05 \text{ M}$  és  $c_2 = 0,01 - 0,05 \text{ M}$  tartományban. Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond,  $c_{\text{anód}} = 0,2 \text{ M}$ ,  $c_1 = 0,03 \text{ M}$  és  $c_2 = 0,02 \text{ M}$ . Figyeljenek arra, hogy a két hexaciano-ferrát sőt együtt kell feloldani ugyanabban a lombikban, így a  $c_1$  és  $c_2$  értékek ugyanarra az oldatra vonatkoznak, és a jelre töltött lombikban érvényesek.

A hőmérséklet szabályozásához a cellát helyezték egy termosztátba (lásd 3. ábra). Az egyik félcellába tegyenek egy hőmérőt is, mert nem a termosztát, hanem a cella hőmérsékletét kell pontosan tudni. Csatlakoztassák az elektródokat egy nagy bemenő ellenállású feszültségmérőhöz. MÉRJÉK a cellafeszültséget  $15^\circ\text{C}$ -tól  $50^\circ\text{C}$ -ig,  $2^\circ\text{C}$ -onként emelve a termosztát hőmérsékletét. Amennyiben a termosztát hűtésre nem alkalmas, adjanak jeget a vízfürdőhöz. Ügyeljenek arra, hogy a feszültség értéket csak akkor olvassák le, ha a termikus egyensúly már beállt. A termikus egyensúly elérését gyorsabbá tehetik, ha a félcellákban lévő oldatokat (óvatosan) üvegbottal kevergetik (természetesen külön üvegbotokat használva).



3. ábra. A mérőberendezés vázlata.

### 3. A mérési adatok kiértékelése

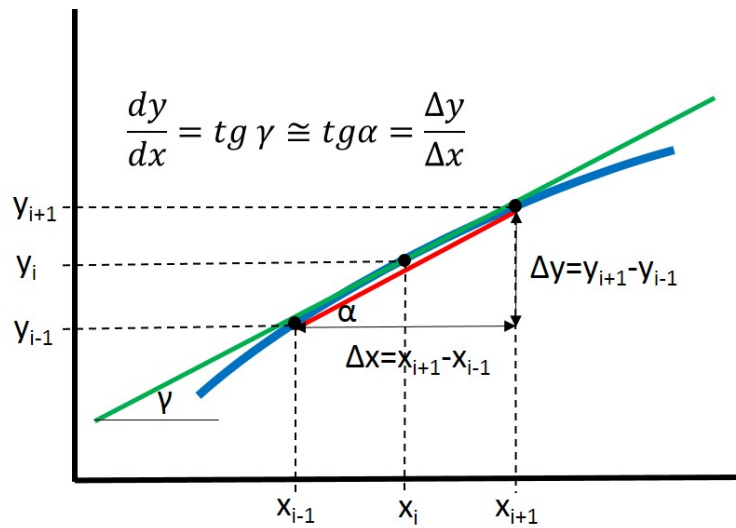
- A mért adatokat és a kiértékeléséhez kapcsolódó eredményeket az 1. táblázatnak megfelelően foglalják össze!

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$$c_{\text{anód}} = \dots M, \quad c_1 = \dots M, \quad c_2 = \dots M$$

t (°C)	T (K)	$E_{\text{MF}}$ (V)	$\frac{dE_{\text{MF}}}{dT}$ (V/K)	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (kJ/(K mol))	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	q (kJ/mol)	$\eta$ (%)

- A  $\frac{dE_{\text{MF}}}{dT}$  értékek számolásához numerikusan deriválják az  $E_{\text{MF}}-T$  függvényt (4. ábra). Kiértékeléskor vegyék figyelembe, hogy egy rossz mérési adat több számolt értéket is befolyásol a numerikus deriválás során. Amennyiben  $\frac{dE_{\text{MF}}}{dT}$  állandó az adott hőmérséklet tartományban, azaz a  $\frac{dE_{\text{MF}}}{dT}$  értékek átlaga szóráson belül megegyezik az  $E_{\text{MF}}-T$  adatsorra illesztett egyenes meredekségével, akkor a további számításokhoz ezt az értéket használják. Az illesztett egyenes meredekségének szórásának meghatározásához a Függelék nyújt segítséget.
- A (12)–(15) egyenletek alapján számolják ki a termodinamikai paramétereket az egyes hőmérsékleteken.
- A maximális hasznos munka és a reakcióentalpia hányadosának segítségével számolják ki, hogy az egyes hőmérsékleteken a jelen kémiai rendszer által leadott energia maximum hány százaléka ( $\eta$ ) nyerhető ki a rendszerből hasznos munka formájában? Az értékek meghatározása után készítsék el az  $\eta - T$  ábrát és a tapasztalatokat értelmezzék 1–2 mondatban.
- Ábrázolják a  $\Delta_r G - T$ , a  $\Delta_r S - T$ , a  $\Delta_r H - T$  és a  $q_r - T$  függvényeket.
- Értelmezzék az egyes paraméterek változását, esetleges állandóságát a korábban termodinamikából tanultak fényében! Noha a mérés során kémiai reakció gyakorlatilag nem játszódik le, az  $E_{\text{MF}}$  hőmérsékletfüggésének alapja, hogy mi történne a rendszerben, ha mégis lejátszódná. Ezért az értelmezés során gondolják meg, hogy molekuláris szinten mi történne az egyes félcellákban (fém oldódása, hidrátburok képződése, komplex oxidációszám-változása, stb.), illetve hogy ezen folyamatoknak milyen



4. ábra. A hárompontos numerikus deriválás szemléltetése: egy adott pontban ( $x_i$ ) a derivált meghatározásához a két szomszédos pontot használjuk.

a hőmérséklet-függése (akár egyenletek is), és melyek lehetnek dominánsak a reakcióentalpia és reakcióentrópia szempontjából.

## Ellenőrző kérdések

1. Milyen reakciót tanulmányoz és a reakció milyen jellemzőit határozza meg?
2. Rajzolja fel a használandó elektrokémiai cella sematikus vázlatát!
3. Az egyes félcellák milyen típusú elektródoknak tekinthetők? Válaszát indokolja!
4. Adja meg az összefüggést a reakció-szabadentalpia és a mérhető maximális cellafeszültség között!
5. Adja meg a reakció-szabadentalpia definiáló egyenletét!
6. Fejezze ki a reakcióentrópiát a reakció szabadentalpia ill. az elektromotoros erő segítségével!
7. Fejezze ki a reakcióentalpiát az elektromotoros erő segítségével!
8. Fejezze ki a reakcióhőt az elektromotoros erő segítségével!
9. Egy készítenő oldatnak 0,03 M-nak kell lennie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ra, valamint 0,02 M-nak  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ra nézve. Hogyan készít 100 cm<sup>3</sup>-t ebből az oldatból?  
 $M_r(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 329,27$  és  $M_r(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 422,43$ .
10. 34,5 °C-on az  $E_{\text{MF}}$  1,1956 V. Mekkora a vizsgálandó reakció maximális elektromos munkája az adott hőmérsékleten?
11. Az  $E_{\text{MF}}$  hőmérsékletfüggésének meghatározásakor az alábbi táblázatban összefoglalt adatokat mértük. Határozza meg az  $E_{\text{MF}} - T$  függvény adott tartományra vonatkozó meredekségét numerikus deriválás segítségével vagy az első, vagy az utolsó mérési adatpár esetén (kétpontos numerikus deriválás), illetve egy tetszőlegesen választott közbülső adatpár esetén (hárompontos numerikus deriválás)! T az abszolút hőmérsékletet jelenti.

$t / ^\circ\text{C}$	21,4	23,2	25,3	27,3	29,2	31,1	33,0	34,8	36,7
$E_{\text{MF}} / \text{V}$	1,2526	1,2479	1,2437	1,2394	1,2360	1,2317	1,2274	1,2235	1,2194

12. 32 °C-on  $E_{\text{MF}} = 1,1956 \text{ V}$ , 34 °C-on  $E_{\text{MF}} = 1,1931 \text{ V}$  és 36 °C-on  $E_{\text{MF}} = 1,1906 \text{ V}$ . Mekkora  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$ , és  $q_r$  34 °C-on?