

Reakció termodinamikai paramétereinek meghatározása

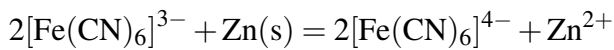
Elméleti alap: Novák Mihály, Szűcs Árpád, *Elektrokémia*, 9. fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

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

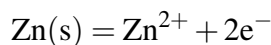
1. Bevezetés

A gyakorlat során a

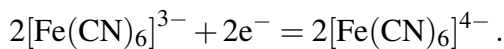


reakcióegyenlettel leírható heterogén redoxi folyamatot vizsgálják. Meghatározzák a reakció adott körülmények között érvényes reakció szabadentalpiáját ($\Delta_r G$), reakció entropiáját ($\Delta_r S$), reakció entalpiáját ($\Delta_r H$), valamint a reakcióhőt (q_r) a hőmérséklet függvényében.

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



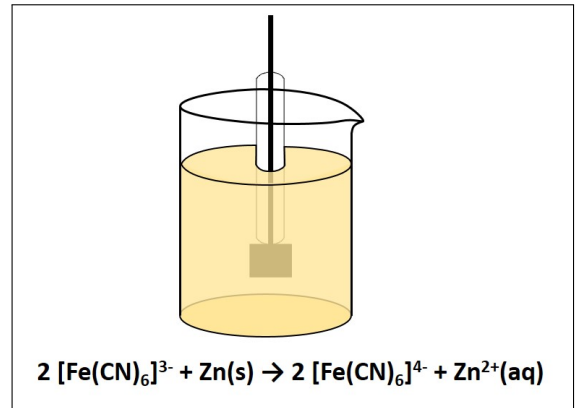
és a redukciós félreakció a



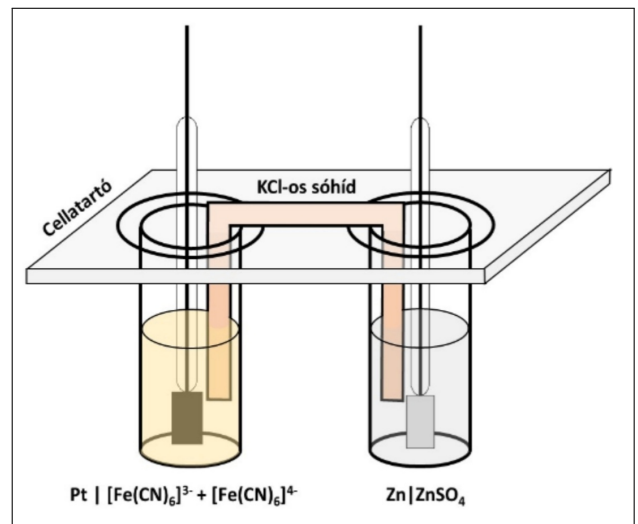
A reakciót úgy is megvalósíthatjuk, hogy az oxidációs és a redukciós folyamatokat térben elkülönítjük egy elektrokémiai cella két félcéllájában (2. ábra). Ekkor az oxidációs félcéllareakció (anód folyamat) és a redukciós félcéllareakció (katód folyamat), azaz a bruttó cellareakció ugyanaz, mint a vizsgált 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 mozgékonyágú ionok eltérő diffúziósebessége miatt ún. diffúziós potenciál alakulhasson ki a két félcella között. Ennek oka, hogy az adott környezetben a K^+ és a Cl^- ionok mozgékonyága nagyon jó közelítéssel megegyezik.

A reakció során történő szabadentalpia változás (ΔG_r), 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_{max}) megadható, mint a szabadentalpia reakciókoordináta (ξ) 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 μ_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 μ_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_{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.¹ 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_{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_{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:

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

¹Kivételt 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 paraméterei 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

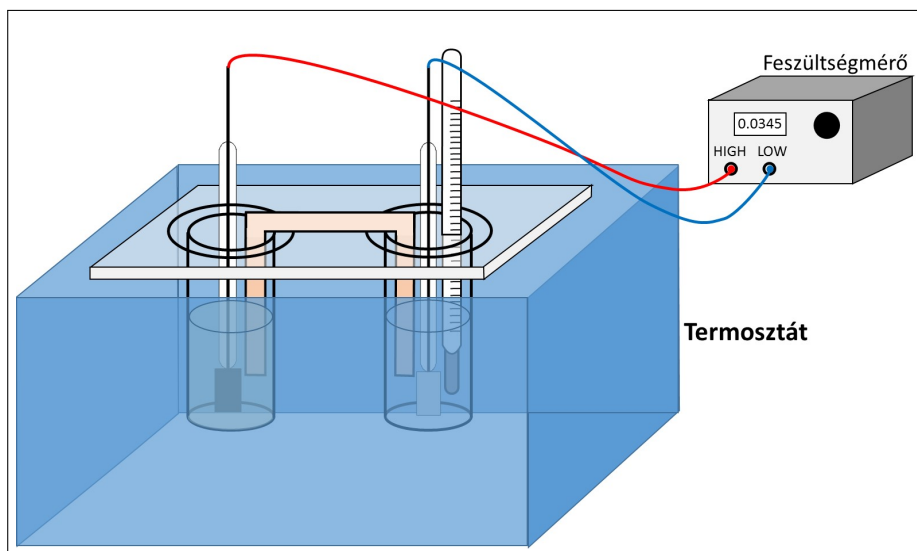
$$\Delta_r G = -RT \ln K - (-RT \ln Q) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad (16)$$

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 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 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 hőmérsékletet 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°C -tól 50°C -ig, 2°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

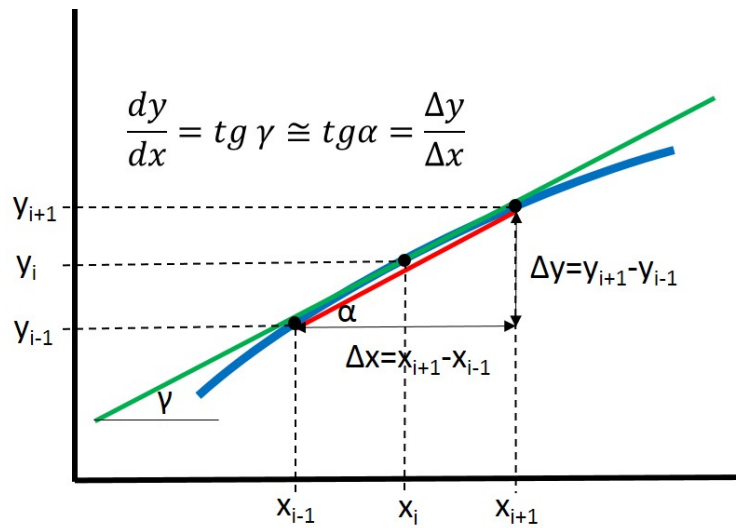
- A mért adatokat és a kiértékeléséhez kapcsolódó eredményeket az 1. táblázatnak megfelelően foglalják össze!

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_{MF} (V)	dE_{MF}/dT (V/K)	$\Delta_r G$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (kJ/(K mol))	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	q (kJ/mol)	η (%)

- 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 (η) 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_{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 cm³-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_{MF} 1,1956 V. Mekkora a vizsgálandó reakció maximális elektromos munkája az adott hőmérsékleten?
11. Az E_{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_{MF} / 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?