

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W08	Version 2019 (251019)
Kurzbezeichnung: Ueq	

Bestimmung der thermodynamischen Reaktionsgrößen von Redoxreaktionen aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung

Aufgabenstellung

Gegeben sind zwei galvanische Zellen

Zelle 1

Ag | AgCl(s), KCl(aq,sa), Hg₂Cl₂(s) | Hg | Ag ,

Zelle 2

Ag | AgCl(s), KCl(aq,a=1mol/l) || Fe(CN)₆³⁻ (aq,a=1,4*10⁻⁴mol/l) ,
Fe(CN)₆⁴⁻ (aq,a=1,4*10⁻⁴mol/l) | Pt

An diesen Zellen sind bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 18 und 40°C im Abstand von etwa 4 K die Gleichgewichtszellspannungen zu messen und dazu die Vorzeichen zu ermitteln.

Aus den Messergebnissen für diese Zellreaktionen sind $\Delta_R S^\ominus$, $\Delta_R H^\ominus$ und deren Standardmessunsicherheiten zu berechnen.

Grundlagen

Durch den „Kunstgriff“, dass alle Elektrolyte entweder gesättigt bzw. mit der Aktivität 1 oder (rechte Halbzelle 2) als Redoxpaare gleicher Aktivität eingesetzt werden, entspricht die gemessene Gleichgewichtszellspannung in guter Näherung unmittelbar der Standardzellspannung U_{eq}^\ominus .

Aus dieser kann mit der Grundgleichung der elektrochemischen Thermodynamik die freie Standardreaktionsenthalpie errechnet werden:

$$\Delta_R G^\ominus = z_R F U_{eq}^\ominus \quad (1)$$

(F: Faraday-Konstante, F = 96487 As/mol, z_R = Reaktionsladungszahl)

Die GIBBS'sche Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie

$$dg = -s dT + v dp \quad \text{und die Definition der freien Reaktionsenthalpie} \quad \Delta_R G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

ermöglichen im Zusammenhang mit Gleichung (1) die Bestimmung der Standardreaktionsentropie aus Gleichung (1):

$$-\left(\frac{\partial \Delta_R G^\ominus}{\partial T}\right)_p = \Delta_R S^\ominus = -z_R F \left(\frac{\partial U_{\text{eq}}^\ominus}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

Aus der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$$

folgt dann zunächst

$$z_R F U_{\text{eq}}^\ominus = \Delta_R H^\ominus + T z_R F \left(\frac{\partial U_{\text{eq}}^\ominus}{\partial T}\right),$$

woraus durch Umstellen einmal

$$\Delta_R H^\ominus = z_R F \left(U_{\text{eq}}^\ominus - T \left(\frac{\partial U_{\text{eq}}^\ominus}{\partial T}\right) \right), \quad (3)$$

zum anderen aber auch

$$\frac{z_R F U_{\text{eq}}^\ominus}{T} = \frac{\Delta_R H^\ominus}{T} - \Delta_R S^\ominus \quad (4)$$

gebildet werden kann.

Vorbereitungsaufgabe

- Formulieren Sie für Zelle 1 und 2 die Zellreaktionen und ermitteln Sie Reaktionsladungszahlen z_R , bitte in das Datenblatt eintragen.

Vorbereitungsfragen

- Was ist bei der *Bestimmung* von Gleichgewichtszellspannungen und der *Festlegung ihres Vorzeichens* zu beachten?
- Zu welcher Elektrodenart gehören die Elektroden, aus denen die zu untersuchenden Zellen bestehen?

Durchführung

1. Falls noch nicht geschehen: Den Thermostaten ungefähr auf 18°C einregulieren (Kühlwasser aufdrehen!) und die Zellen nebeneinander in den Thermostaten stellen. Die Mittelstege der Gefäße sollten sich nun gerade unterhalb der Wasseroberfläche befinden.

2. Die Zellen so mit den Digitalvoltmetern verbinden, wie es das Zellsymbol vorsieht.

3. Nach Erreichen einer konstanten Temperatur im Thermostaten jeweils noch 10 Minuten bis zur Ablesung der Zellspannung warten (Temperaturausgleich in den Zellen).

Die abgelesenen Zellspannungen ggf. in V umrechnen und notieren. Dabei ist das Vorzeichen der Spannung *unter Berücksichtigung des Zellsymbols* ermitteln.

4. Anschließend den Thermostaten auf eine um 4 K höhere Temperatur einstellen (ab 25 °C: Kühlwasser aus!), weiter bei Pkt.3

Wurden auf diese Weise insgesamt Zellspannungen bei 5 Temperaturen gemessen, wird der Thermostat wieder auf 18 °C eingestellt. (Kühlwasserzulauf aufdrehen!)

Gefahrstoffe und Gefahrenhinweise: Mit den Zellen ist äußerst sorgsam umzugehen, da beim Zerbrechen Quecksilber in die Umwelt gelangen würde.

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, Kap. 6.4, Kap. 2.4.2
(Beachte: EMK= -Ueq)

A. Jakubowska, J. Chem. Educ., 93(2016)915

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarb. Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008

Hinweise zur Versuchsauswertung

Falls die Standardreaktionsenthalpie – und –entropie hinreichend temperaturunabhängig sind, beschreibt die Gleichung (4) eine Gerade mit der reziproken Kelvin-Temperatur als Abszisse, wobei davon ausgegangen werden darf, dass die Messunsicherheit in den abgelesenen Temperaturen vernachlässigt werden kann. Die gesuchten Reaktionsgrößen und ihre Standardmessunsicherheiten sind dann aus dem Anstieg und dem Ordinatenabschnitt dieser Gerade zu ermitteln.

Der Vergleich mit Literaturdaten ergibt sich aus der Nachbereitungsfrage.

Nachbereitungsfragen

Berechnen Sie die theoretischen Werte für $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ aus tabellierten thermodynamischen Daten.

Die Werte und Fundstellen der tabellierten Daten, die für die Berechnungen erforderlich sind, sind in der folgenden Tabelle zu ergänzen:

Substanz	$\Delta_B H^\ominus$ in kJ/mol	S^\ominus in J/molK	Quelle
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	455,6	95	a
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	561,9	270	a
Cl^-			
Ag			
AgCl			
Hg			
Hg₂Cl₂			

- a) The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref.Data 11 (Suppl. 2) (1982), Table 41, 2-181

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
U_{eq}^{\ominus}	Standardzellspannung
$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$	freie Standardreaktionsenthalpie
F	Faraday-Konstante
z_{R}	Reaktionsladungszahl
g	freie Enthalpie
T	Temperatur
p	Druck
v	Volumen
ξ	Reaktionslaufzahl
$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$	Standardreaktionsentropie
θ	Celsius-Temperatur

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende

Datenblatt: Ueq

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

Zelle 1:

Zellreaktion:

Z_R =

θ in °C	U _{eq} ⁰ in V

Zelle 2:

Zellreaktion:.....

(Die Hexacyanoferrate sind in Ionenschreibweise zu formulieren!)

Z_R =.....

θ in °C	U _{eq} ⁰ in V

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!