

## IV Elektrochemie

### EMK und thermodynamische Zustandsfunktionen

#### Abstract

The electromotive force and the reaction enthalpy of a Daniell element are measured.

#### 1 Theoretische Grundlagen

##### 1.1 Kalorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme

Die Änderung der inneren Energie eines Systems  $dU$  ist definiert als die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme  $\delta Q$  und Arbeit  $\delta W$ :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV.$$

Für die Enthalpieänderung gilt nach der Definition:

$$dH = dU + p dV + V dp.$$

Bei konstantem Druck  $p$  ist  $dp = 0$ , es ist daher

$$dH = dU + p dV = \delta Q.$$

Die bei einer Reaktion abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge  $\delta Q$  ist dann gleich der Änderung der Enthalpie  $dH$ . Die Energiebilanz wird jeweils für das System aufgestellt. Wird z. B. bei einer Reaktion Wärme vom System an die Umgebung abgegeben bzw. Arbeit geleistet, hat das System diese Energiemenge verloren,  $\delta Q$  bzw.  $\delta W$  ist negativ. Bei kondensierten Phasen ist die Volumenänderung  $dV$  vernachlässigbar gering, daher gilt hier  $dU \approx dH$ .

Damit die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion einfach gemessen werden kann, müssen die Ausgangsstoffe quantitativ zu eindeutig definierten Endprodukten reagieren. Die Reaktion muss außerdem schnell ablaufen im Vergleich zum Temperatursausgleich des Kalorimeters mit seiner Umgebung.

Die bei der Reaktion entstehende bzw. verbrauchte Wärmemenge  $Q$  bewirkt eine proportionale Temperaturänderung  $\Delta T$  im Kalorimeter:

$$\Delta T = T_{\text{Ende}} - T_{\text{Anfang}},$$

$$Q = C \cdot \Delta T.$$

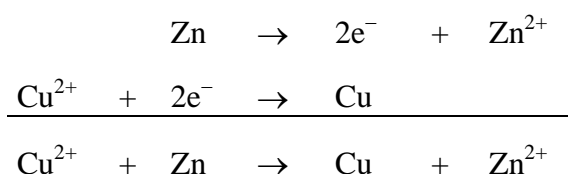
$C$  ist die Wärmekapazität des verwendeten Kalorimeters. Sie setzt sich zusammen aus den Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe und Geräte.

Die Wärmekapazität  $C$  kann durch Zufuhr einer definierten Wärmemenge bestimmt werden. Im Versuch wird dazu die Umwandlung elektrischer Arbeit  $W_{\text{el}}$  in Wärme ausgenutzt. Die in einem elektrischen Widerstand erzeugte Wärme ist bestimmt durch die Spannung  $U$ , den fließenden Strom  $I$  und die Heizzeit  $t$ :

$$Q_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t.$$

## 1.2 Potenziometrische Bestimmung der freien Enthalpie

Bei diesem Versuch wird Zinkpulver mit gelöstem Kupfersulfat zu Reaktion gebracht. Bei der Oxidation von 1 mol metallischem Zink geht  $\text{Zn}^{2+}$  in Lösung, es werden 2 mol Elektronen frei. Die Elektronen reduzieren die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, metallisches Kupfer scheidet sich ab.



Zum Ablauf der Reaktion ist nur die Übertragung der Elektronen nötig. Die beiden Teilvorgänge können daher räumlich getrennt werden: Ein Zinkstab taucht in eine wässrige Zinksulfatlösung ein, ein Kupferstab in eine wässrige Kupfersulfatlösung. Werden die Lösungen nun noch durch einen Elektrolytschlüssel („Salzbrücke“) miteinander verbunden, so kann die Reaktion durch den Elektronenfluss vom Zinkstab zum Kupferstab gesteuert werden. Der Heber ermöglicht dabei den Ladungstransport zwischen den Lösungen, ohne dass sich diese durchmischen können. Eine Anordnung dieser Art heißt galvanische Kette. Die im Versuch verwendete Kette  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}$  nennt man Daniell-Element.

Werden die Elektroden (Cu- und Zn-Stab) kurzgeschlossen, fließen die Elektronen ungehindert, die Reaktion läuft ab, ohne dass Arbeit geleistet werden kann. Dies entspricht einem Experiment, bei dem das Zink direkt in die Kupfersulfatlösung gegeben wird: Jedes Zinkkörnchen bildet dann ein solches kurzgeschlossenes Element. Die Reaktion kann unter diesen Bedingungen nicht angehalten oder gar umgekehrt werden, sie verläuft irreversibel. In diesem Fall ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge gleich der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ .

Der Elektronenfluss (elektrischer Strom) kann aber auch zum Verrichten von Arbeit genutzt werden; man könnte z. B. einen Elektromotor antreiben. Die Potenzialdifferenz  $E$  zwischen den Elektroden einer galvanischen Kette im stromlosen Zustand wird daher als „elektromotorische Kraft“ (EMK) bezeichnet. Die elektrische Arbeit  $W_{\text{el}}$  ist gegeben durch die Ladungsmenge  $Q$ , die über die Potenzialdifferenz  $E$  (elektrische Spannung) transportiert wird:

$$W_{\text{el}} = QE$$

Bei einem molaren Umsatz nach der obigen Reaktionsgleichung werden  $2N_{\text{A}}$  Elektronen übertragen, das entspricht einer Ladungsmenge  $2N_{\text{A}}e = 2F$  ( $e$ : Elementarladung,  $F = 96500 \text{ C/mol}$ : Faradaykonstante). Die geleistete Arbeit ist hier also  $W = 2FE$ . Im allgemeinen Fall (Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen:  $z$ ) lautet die Formel

$$W = zFE$$

Würde man den Elektromotor umgekehrt als Generator betreiben, so würde man den Elektronenfluss umkehren – dem System würde die entsprechende Energiemenge zugeführt. Unter idealen Bedingungen wäre so ein reversibler Reaktionsablauf gegeben: Die gewonnene Arbeit ist maximal, während sie im irreversiblen Fall gleich null ist.

Die maximale Nutzarbeit einer Reaktion ist gleich der Änderung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie)  $-W = \Delta G$ , wenn bei der Reaktion der Druck konstant gehalten wird. Für eine galvanische Kette gilt also

$$\Delta G = -zFE$$

Die mit hoher Genauigkeit messbare Potenzialdifferenz  $E$  kann daher zur Bestimmung der thermodynamischen Größe  $\Delta G$  genutzt werden. Die freie Enthalpie(-änderung)  $\Delta G$  unterscheidet sich von der Enthalpie(-änderung)  $\Delta H$  durch  $-T\Delta S$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Der Zusammenhang zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$ , und der Gleichgewichtskonstanten  $K$  einer Reaktion ist gegeben durch

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

## 2 Aufgaben

1. Bestimmung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  der Reaktion  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
2. Bestimmung der freien Enthalpie dieser Reaktion durch Messung der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elements.
3. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, Abschätzung der Entropieänderung  $\Delta S$

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Messung der EMK eines Daniell-Elements

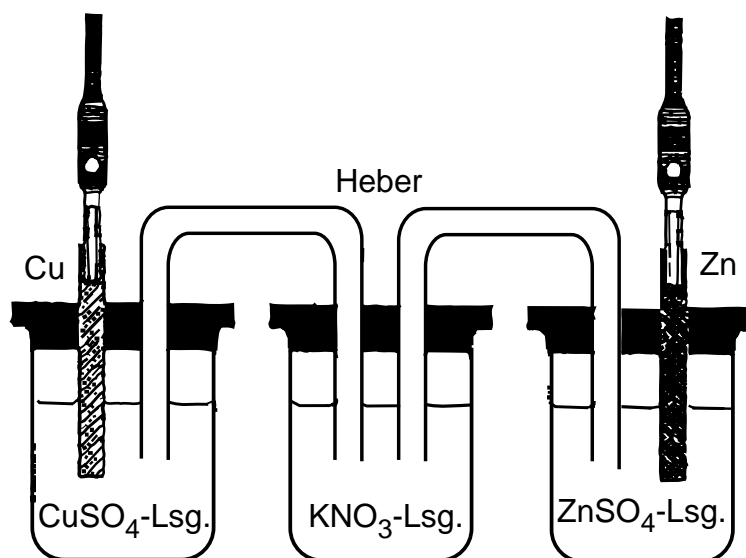


Abb. 1: Daniell-Element

Die Kupfer- und die Zinkelektrode werden mit dem zugehörigen Schmirgelpapier (nicht verwechseln!) gereinigt, abgespült und in die Bechergläser mit jeweils ca. 25 ml gleich konzentrierten Lösungen ihrer Kationen gesetzt. Das dritte Glas wird mit 25 ml einer 1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung gefüllt. Mit den beiden Hebern werden die Lösungen leitend verbunden. Blasen am Ende der Heber müssen entfernt werden. Die Heber enthalten 1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung, die mit 5% Agar-Agar (ein Polysaccharid, das beim Erkalten gallertartig erstarrt) versetzt wurde.

Die Spannung zwischen den Elektroden kann mit dem pH-Meter direkt gemessen werden (passenden Messbereich auswählen). Das Gerät besitzt einen hohen Innenwiderstand, daher erfolgt die Messung im praktisch stromlosen Zustand (Reversibilität!). Nach einer kurzen Einstellzeit der Elektrodengleichgewichte wird die Spannung dreimal gemessen. Die Messreihe wird wiederholt. Dazu werden die Elektroden wiederum leicht abgeschmirgelt und die Lösungen erneuert.

#### 3.2 Kalorimetrische Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die Heizung des Rührers muss auf Null stehen, damit der Isoliermantel des Kalorimeters nicht beschädigt wird. Thermometer und Heizwiderstand werden so eingespannt, dass sie sich nicht berühren, und der Rührstab sich noch frei bewegen kann. Mit einer Analysenwaage werden zwischen 7 und 7,5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  abgewogen, die tatsächlich eingewogene Menge ist genau zu protokollieren. Das Kupfersulfat wird verlustlos in das Becherglas gegeben und unter Rühren in ca. 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Heizwicklung muss vollständig bedeckt sein. Der Rührer bleibt während des gesamten Versuchs

eingeschaltet. 6 bis 6,5 g Zinkpulver werden abgewogen und bereitgestellt. Das Netzgerät liefert die Gleichspannung für den Heizwiderstand aus Manganin – einer Speziallegierung, deren Widerstand kaum temperaturabhängig ist. Der Heizstrom darf nur eingeschaltet werden, wenn sich der Heizwiderstand vollständig im Wasser befindet.

Wenn sich das Kupfersulfat vollständig gelöst hat, wird mit der Aufnahme des Temperatur-Zeit-Verlaufs begonnen (Stoppuhr starten). Die Genauigkeit der zu ermittelnden Temperaturdifferenzen hängt außer von der Ablesegenauigkeit am Thermometer von der Aufnahme einer hinreichend langen Vor- und Nachperiode ab (ca. 10 min.). Zunächst wird die Temperatur in Abständen von einer Minute gemessen. Nach dieser Vorperiode wird das Zinkpulver mit einem Mal ins Becherglas geschüttet, der Zeitpunkt notiert und nun die Temperatur alle 10 s abgelesen. Wenn die Endtemperatur nahezu erreicht ist, genügt eine Messung alle 30 s. Zur Bestimmung der Wärmekapazität wird eine weitere Vorperiode von ca. 10 Minuten aufgenommen und dann die Heizung für 300 s eingeschaltet (Ein- und Ausschaltzeit exakt notieren). Während der Heizperiode wird die Temperatur wieder häufiger abgelesen. Nach dem Ausschalten wird der Temperaturverlauf noch 10 Minuten lang aufgenommen (Nachperiode).

#### 4 Hinweise zur Auswertung

Aus dem Mittelwert der beiden Spannungsmessungen (nach Einstellung des Gleichgewichts) kann die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden.

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  drückt das Verhältnis der Kupfer- und Zinkionenkonzentrationen im Gleichgewicht aus:

$$K = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}.$$

Veranschaulichen Sie diese Zahl durch die Angabe des Volumens, das man für die Reaktion einsetzen müsste, um nach der Reaktion im Mittel noch ein Kupferion in der Lösung zu haben. (Hinweis: Die Konzentration von  $\text{Zn}^{2+}$  nach der Reaktion entspricht der eingesetzten Konzentration von Kupfersulfat. Warum?) Was bedeutet dieses Ergebnis für die durchgeführte kalorimetrische Messung?

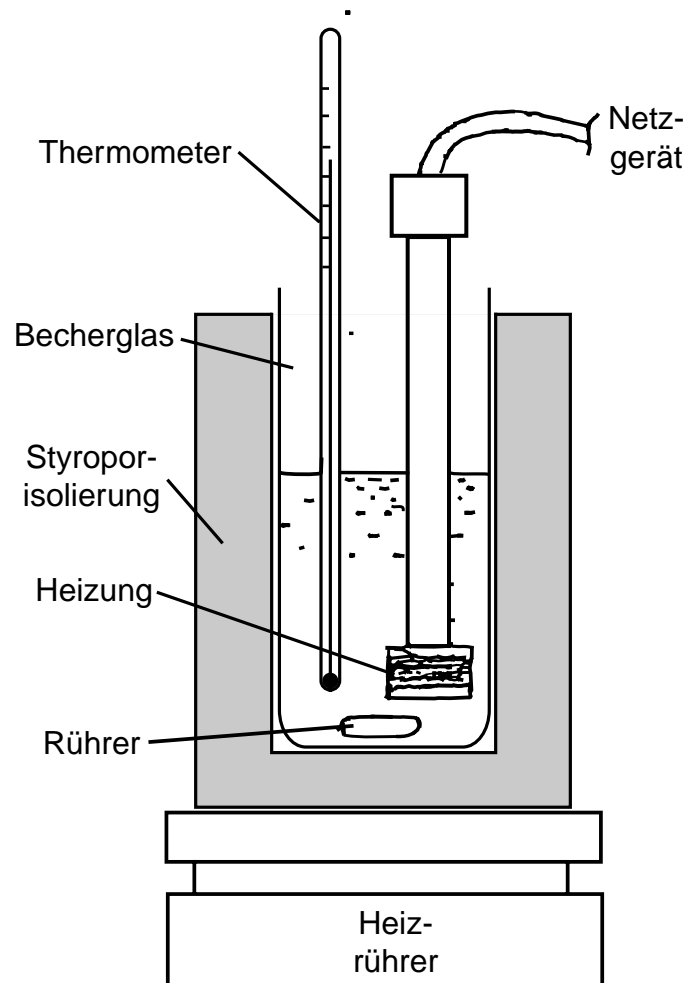


Abb. 2: Kalorimeter

Die Temperaturdifferenzen werden graphisch bestimmt. Der Temperaturverlauf für die Reaktion und die elektrische Aufheizung werden auf Millimeterpapier dargestellt. Der Temperaturverlauf für die Vor- und Nachperioden wird extrapoliert. Die Schnittpunkte mit dem extrapolierten Temperaturverlauf ergeben die gesuchte Temperaturdifferenz (s. Anleitung „Verbrennungsenergie“). Schätzen sie die Genauigkeit dieses Wertes aus der Grafik ab.

Die Reaktionsenthalpie ist in J/mol anzugeben, die ermittelte Reaktionswärme  $Q$  muss daher auf die umgesetzte Stoffmenge bezogen werden.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  :  $M = 249,71 \text{ g/mol}$

Zn:  $M = 65,37 \text{ g/mol}$