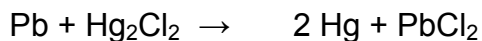


Versuch E2. EMK und thermodynamische Größen (V. 3.4)

I Ziel des Versuchs

Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Elektromotorischen Kraft einer galvanischen Zelle können thermodynamische Größen der potentialbildenden Reaktionen berechnet werden. Ermitteln Sie die Temperaturabhängigkeit Gleichgewichtsspannung und die thermodynamischen Größen ΔG , ΔH und ΔS für die Reaktion:



II Theoretischer Hintergrund

Beim Zusammenschluß zweier Halbzellen zu einem galvanischen Element fließt ein Strom entsprechend den in den Halbzellen ablaufenden Reaktionen. Der Ablauf der Reaktionen kann durch das Anlegen einer entsprechend großen, entgegengerichteten Spannung umgekehrt werden. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erhält man daher im stromlosen Zustand einen reversiblen Ablauf der Reaktionen. Dieser Zustand ist mit einer charakteristischen Potentialdifferenz - der elektromotorischen Kraft (EMK) - der Zelle verknüpft. Unter diesen Bedingungen entspricht die reversible Reaktionsarbeit gleichzeitig der Gibbsschen Energie ΔG . Die Reaktionsarbeit läßt sich außerdem durch Multiplikation der Potentialdifferenz E mit der Ladung Q berechnen. Die Ladung Q ist wiederum das Produkt aus der Faradayschen Konstanten F und der Zahl der bei einem Formelumsatz umgesetzten Elektronen z . Man erhält:

$$\Delta G = - z \cdot F \cdot E \quad (1)$$

EMK-Messungen können daher zur Ermittlung thermodynamischer Größen herangezogen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit erhält man die Reaktionsentropie ΔS , mit Hilfe der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung die Reaktionsenthalpie ΔH :

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

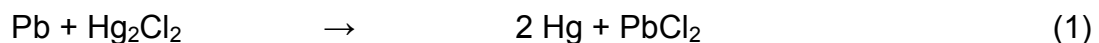
$$\Delta H = z F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (3)$$

III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Nernstsche Gleichung mit Ableitung.
- Berechnung von Elektrodenpotentialen.
- Gleichgewichtsbedingungen (elektrochemisches Gleichgewicht).
- Zusammenhänge zwischen EMK und thermodynamischen Größen.
- Elektroden erster Art und zweiter Art, Normalelemente, Galvanische Ketten mit und ohne Überführung.

IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

1. Leiten Sie die Formeln für ΔG , ΔH und ΔS als Funktion der Gleichgewichtsspannung ΔE ab und bringen Sie das am Versuchstag mit.
2. Überlegen Sie, welche Reaktionen in den Halbzellen der beiden galvanischen Elemente ablaufen und wie daraus die Werte für die Reaktion



abgeleitet werden können

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

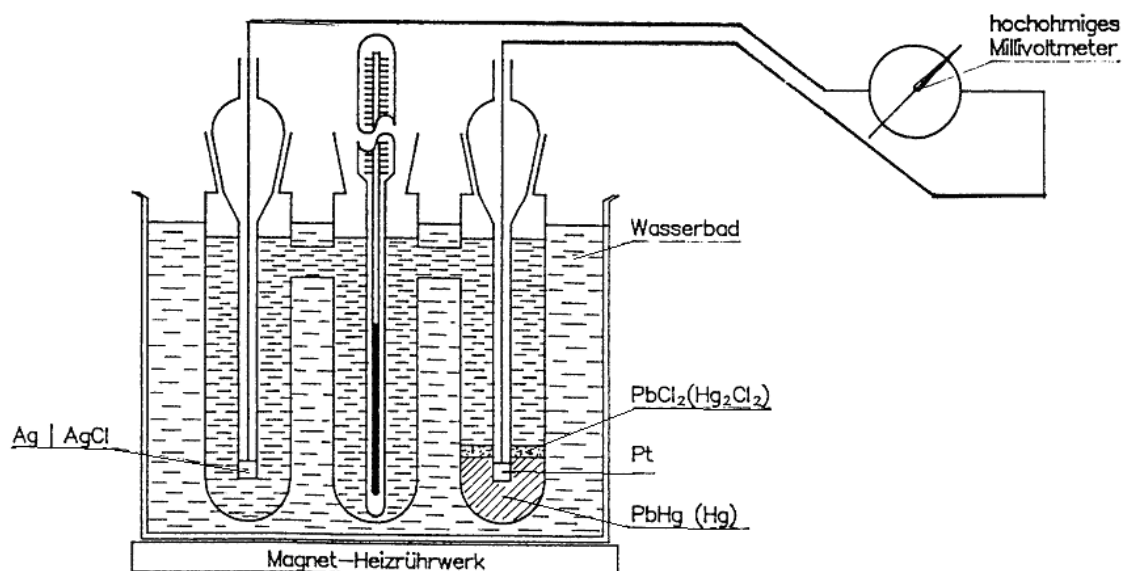


Abb. 1: Experimenteller Aufbau

Die Gesamtzelle besteht aus drei miteinander verbundenen Zellteilen, die durch Diaphragmen voneinander getrennt sind. Die Zelle ist mit gesättigter KCl-Lösung

gefüllt. In einem Zellteil befindet sich PbCl_2 über PbHg mit einer Platinelektrode. Ein weiterer Arm der Zelle wird mit einer Ag/AgCl -Elektrode bestückt. Im dritten, freien Teil wird die Temperatur gemessen. Die Spannung zwischen den Elektroden wird mit einem hochohmigen Voltmeter ($R_i > 10^{12} \text{ Ohm}$) gemessen. Die Zelle befindet sich in einem heizbaren Wasserbad. Die Polung der Elektroden sowie des Messgeräts sind für die Auswertung zu notieren.

Für die zweite Meßreihe steht eine analoge Zelle mit Hg_2Cl_2 über Hg zur Verfügung.

Die Zelle wird in ein Eiswasser-Bad gestellt und die Temperatur im freien, dritten Zellenteil gemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Zelle bis über die Diaphragmen in das Wasserbad eintaucht. Beginnend mit dem Eintauchen der Zelle in das Wasserbad wird die Spannung zwischen den Elektroden und die Temperatur in der Zelle alle 2 Minuten gemessen und protokolliert. Ist die Temperatur 6 Minuten lang konstant, kann der dann aufgenommene Spannungswert für die Auswertung verwendet werden.

Unter ständigem Rühren wird die Temperatur langsam erhöht. Jeweils nach einer Temperaturerhöhung um 10°C wird die Temperatur 6 Minuten lang konstant gehalten und der sich dann ergebende Spannungswert weiter verwendet. Dies wird bis zur Endtemperatur von 50°C wiederholt.

Der komplette Meßvorgang wird parallel mit der zweiten Zelle durchgeführt.

VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Finden Sie anhand der Polung und des Vorzeichens der gemessenen Spannungsdifferenz heraus, welche Elektrode als Kathode und welche als Anode geschaltet ist. In welche Richtung verlaufen die betrachteten Prozesse freiwillig?
2. Erstellen Sie ein Temperatur-Zeit-Diagramm für die beiden Zellen. Zeichnen Sie die Zeitpunkte, an denen die Spannungen für die Auswertung verwendet wurden, mit ein.
3. Erstellen Sie ein Diagramm Gleichgewichtsspannung gegen Temperatur für die beiden Zellreaktionen. Tragen Sie die Literaturwerte mit ein.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Erstellen Sie ein Diagramm Gleichgewichtsspannung gegen Temperatur für die Reaktion (1). Berechnen Sie ΔG , ΔH und ΔS für alle drei Reaktionen. Vergleichen Sie diese mit den Literaturwerten.

VII Materialien

1. Standardpotentiale



aus: R.C. Weast, D.R. Lide, M.J. Astle, W.H. Beyer (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.

2. Verwendete Chemikalien

Bleichlorid



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H302 + H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen

H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.

H360Df :Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P301 + P312 + P330: BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. Mund ausspülen.

P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Quecksiberchlorid



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H300 + H310: Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.

H361f: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.
P301 + P330 + P331 + P310: BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen.
KEIN Erbrechen herbeiführen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P303 + P361 + P353: BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304 + P340 + P310: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Quecksilber



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H330: Lebensgefahr bei Einatmen.
H360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.
P304 + P340 + P310: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P403 + P233: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.

Versuch E2

Messprotokoll

„EMK und thermodynamische Größen“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name		

[illegible]

[illegible]