

1 EMK-Messung thermodynamischer Aktivitäten mit einer Konzentrationszelle

1.1 Grundlagen

Je nachdem, ob in einer binären flüssigen oder festen Lösung A-B die Anziehungskräfte zwischen den A- und B-Teilchen größer, kleiner oder gleich den Anziehungskräften zwischen den gleichartigen Teilchen sind, ist die Energie, die ein Teilchen aufbringen muß, um aus der kondensierten Phase in den Dampfraum übergehen zu können, größer, kleiner oder gleich der Verdampfungsenergie aus der betrachteten reinen Lösungskomponente. Im Falle einer Gleichheit aller Wechselwirkungskräfte liegt eine *ideale Lösung* vor, in der die Zahl der in der Zeiteinheit und je Oberflächeneinheit verdampfenden Atome einer Komponente (z.B. A) und damit ihr Partialdampfdruck p_A über der Lösung proportional ihrem Molenbruch x_A in der kondensierten Mischphase ist. Es gilt das Raoult'sche Gesetz

$$p_A = x_A p_A^0. \quad (1.1)$$

p_A^0 ist der Dampfdruck von reinem A bei der betrachteten Temperatur. Je mehr in realen Mischphasen die Lösungspartner sich gegenseitig beeinflussen, um so weniger exakt ist dieses Gesetz erfüllt. Eine Beschreibung der Druckverhältnisse ist durch die Einführung der thermodynamischen Aktivität a_A gewährleistet

$$p_A = a_A p_A^0 \quad \text{oder} \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^0}. \quad (1.2)$$

Die Definitionsgleichung für a_A lautet

$$\overline{DG}_A = RT \ln a_A. \quad (1.3)$$

Gl. (1.2) gilt nur falls der Dampf über der Lösung sich wie ein ideales Gas verhält. Die Aktivität ist eine Funktion von Temperatur und Konzentration. Im $\ln a_A$ - x_A -Diagramm (Bild 1.1) erhält man für eine ideale Lösung ($a_A = x_A$) die Gerade des Raoult'schen Gesetzes a). Sind in einer realen Lösung die A-B-Bindungskräfte geringer als der Mittelwert aus den A-A- und B-B-Bindungen (Entmischungstendenz), dann können die Atome unter geringerem Energieaufwand in die Dampfphase übertreten als bei Verdampfung aus einer idealen Lösung gleicher Konzentration. Es ist dann $p_A > p_{A(\text{ideal})}$ und somit $a_A > x_A$. Die resultierende Aktivitätsisotherme c) zeigt eine positive Abweichung von der Geraden des Raoult'schen Gesetzes, die um so geringer wird, je mehr x_A gegen 1 geht. Für den Fall der Verbindungstendenz (Bindungskräfte A-B größer als das Mittel aus A-A und B-B) ergeben sich Isothermen mit negativer Abweichung von der Raoult'schen Geraden b). Tritt in einem binären System ein heterogener Bereich auf (2 Phasen im Gleichgewicht), dann ist in diesem Zweiphasengebiet die Aktivität konstant d). Aus dem gemessenen Verlauf der Aktivität können die Löslichkeitsgrenzen für die betrachtete Temperatur unmittelbar aus dem a - x -Diagramm gewonnen werden.

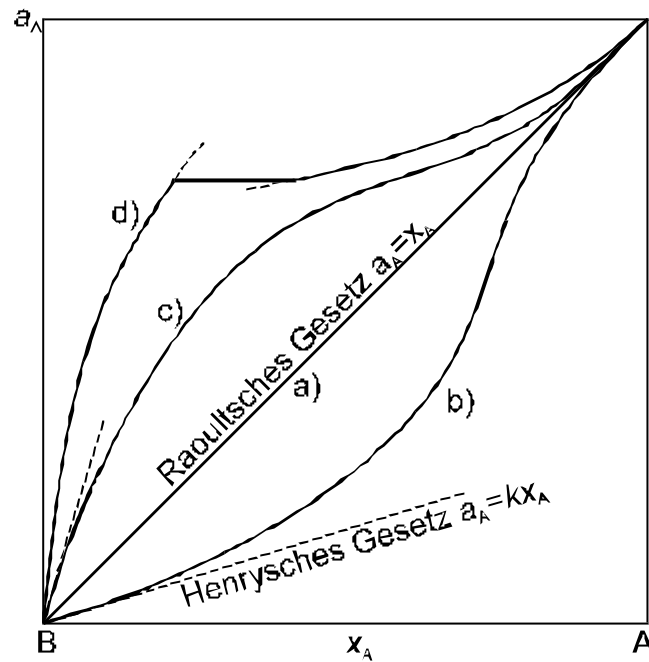


Bild 1.1 Schematische Darstellung der Aktivitätsisothermen.

Beim Übergang zu geringeren Konzentrationen an A ist $\frac{da_A}{dx_A} \approx \text{konst.}$ Für $x_A \rightarrow 0$ gilt das empirisch gefundene Henrysche Gesetz ($k = \text{konst.}$)

$$a_A = kx_A. \quad (1.4)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem Beziehung läßt sich zeigen, daß in dem Konzentrationsbereich, in dem die gelöste Komponente A dem Henryschen Gesetz folgt, die gelöste Komponente B dem Raoult'schen Gesetz gehorcht $a_B = x_B$.

Bei bekannter Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Aktivität a_A läßt sich nicht nur $\overline{DG}_A(x, T)$ nach Gl. (1.3) bestimmen, sondern auch $\overline{DH}_A(x, T)$.

Für die partielle Mischungsentropie gilt

$$\overline{DS}_A(x) = - \frac{d\overline{DG}_A(x)}{dT}. \quad (1.5)$$

Aus Gl. (1.3) und (1.5) erhält man mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$RT \ln a_A(x) = \overline{DH}_A(x) + T \frac{d(RT \ln a_A(x))}{dT} \quad (1.6)$$

und daraus

$$\frac{d \ln a_A(x)}{d \frac{1}{T}} = \frac{\overline{DH}_A(x)}{R}. \quad (1.7)$$

Bei der Auftragung von $\ln a_A$ gegen $\frac{1}{T}$ bei konstantem x erhält man für homogene Lösungen, falls $\overline{DH}_A(x)$ keine Temperaturabhängigkeit aufweist, Geraden, aus deren Steigung $\overline{DH}_A(x)$ berechnet

werden kann. Mit Hilfe der Gibbs-Duhemschen Gleichung läßt sich aus den gemessenen $a_A(x)$ -Werten die Aktivität der Komponenten B berechnen. Es gilt:

$$\ln a_B(x) \Big|_{x=x_A} = - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} d \ln a_A(x). \quad (1.8)$$

Diese Gleichung wird üblicherweise graphisch integriert. Es ergibt sich hierbei jedoch die Schwierigkeit, daß bei $x_A \rightarrow 0$, $a_A \rightarrow 0$ und damit $\ln a_A \rightarrow -\infty$ geht. Durch Verwendung des Aktivitätskoeffizienten und Einführung einer Hilfsfunktion \mathbf{a} mit

$$f_i(x) = \frac{a_i(x)}{x_i} \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_i = \frac{\ln f_i(x)}{(1-x_i)^2} \quad (1.9)$$

erhält man nach einigen Umformungen aus Gl. (1.8)

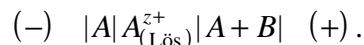
$$\ln f_B = -x_A x_B \mathbf{a}_A(x) - \int_1^{x_B} \mathbf{a}_A(x) dx_B. \quad (1.10)$$

Hier ist der Integrand überall endlich und die graphische Integration läßt sich sinnvoll durchführen.

Aus den Aktivitäten und deren Temperaturabhängigkeit können somit sämtliche thermodynamischen Zustandsfunktionen gewonnen werden, die zur Beschreibung einer Mischphase erforderlich sind.

1.1.1 EMK-Messung mit einer Konzentrationszelle

Wird ein Grammatom eines Stoffes A in eine im Vergleich dazu sehr große Menge der Lösung A + B mit vorgegebener Konzentration überführt, dann wird dabei \overline{DG}_A gewonnen, wenn die Reaktion isotherm und reversibel abläuft. Dies kann in einer Zelle erfolgen, die als Konzentrationskette bezüglich der Elektroden arbeitet. Der negative Pol der Kette besteht aus der reinen unedleren Lösungskomponente, die positive Elektrode aus der zu untersuchenden Lösung A-B. Als Elektrolyt dient eine Lösung, die Ionen der unedleren Komponente enthält



Die Versuchstemperatur muß hinreichend hoch sein, um einen Konzentrationsausgleich zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Legierungselektrode durch Diffusion zu ermöglichen. Die an dieser Zelle auftretende EMK E ist positiv und durch folgende Beziehung mit \overline{DG}_A verknüpft

$$\overline{DG}_A = -zFE. \quad (1.11)$$

z ist die Wertigkeit des Kations im Elektrolyt und F die Faraday-Konstante ($F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$ für \overline{DG}_A in $[\text{Jmol}^{-1}]$)

Mit Gl. (1.3) erhält man

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln a_A. \quad (1.12)$$

Gl. (1.12) gilt für den Fall, daß beide Elektroden sich in demselben Aggregatzustand befinden.

Ist die Elektrode des reinen Stoffes A bei der Versuchstemperatur fest, die Legierungselektrode hingegen flüssig, so muß bei der Überführung von 1 Grammatom A von der festen Elektrode zur flüssigen die freie Enthalpie für den Schmelzprozeß zusätzlich aufgebracht werden.

Die gemessene EMK E' setzt sich damit additiv aus einem Anteil des Mischungsvorgangs E und des Schmelzprozesses E^m zusammen:

$$E' = E + E^m. \quad (1.13)$$

Die Aktivität a_A nach Gl. (1.12) berechnet sich mit E aus Gl. (1.13).

Der Anteil E^m kann wie folgt berechnet werden. Gemäß der auch Gl. (1.5) zugrunde liegenden allgemeinen Beziehung kann der Unterschied der freien Enthalpie im festen und flüssigen Zustand auch für Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur T^m berechnet werden. Der Differentialquotient in der zu Gl. (1.5) analogen Beziehung für die reinen Komponenten wird vereinfachend als Differenzquotient angenähert:

$$\frac{\mathcal{J}G^L}{\mathcal{J}T} = -S^L \approx \frac{G^L(T^m) - G^L(T)}{T^m - T} \quad (1.14)$$

und

$$\frac{\mathcal{J}G^S}{\mathcal{J}T} = -S^S \approx \frac{G^S(T^m) - G^S(T)}{T^m - T}. \quad (1.15)$$

G^S , G^L , S^S , S^L sind die freien Enthalpien bzw. Entropien im festen bzw. flüssigen Zustand. Für den Fall, daß sich ΔS^m nicht mit der Temperatur ändert, folgt

$$DS^m = S^L - S^S = -\frac{G^L(T^m) - G^L(T)}{T^m - T} + \frac{G^S(T^m) - G^S(T)}{T^m - T} \quad (1.16)$$

$$G^L(T) - G^S(T) = DS(T^m - T) = \frac{DH^m}{T^m}(T^m - T) \quad (1.17)$$

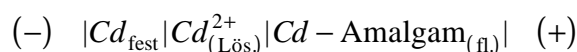
mit $G^L(T^m) = G^S(T^m)$.

Mit Gl. (1.16) und Gl. (1.11) ergibt sich für die EMK, die für den Schmelzprozeß aufgebracht wird

$$E^m = -\frac{DH^m(T^m - T)}{T^m zF}. \quad (1.18)$$

1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Mit Hilfe einer Konzentrationszelle des Aufbaues



sollen die partiellen molaren freien Mischungsenthalpien des Cadmiums für acht verschiedene Cd-Amalgame im Konzentrationsbereich von 1 bis 15 At.% Cd bei Temperaturen zwischen 293 K und 318 K im Abstand von 5 K und bei 338 K bestimmt werden. Die Konzentrationszelle befindet sich dabei in einem thermostatisierten Wasserbad.

1.3 Aufgabenstellung

Es sind die $\overline{DG}_{Cd}(x)$ -Isothermen zu zeichnen, und aus deren Knickpunkten soll die Liquiduslinie ermittelt und mit dem bekannten Zustandsdiagramm verglichen werden. Über Gl. (1.10) ist die $\overline{DG}_{Hg}(x)$ -Isotherme für 338 K zu berechnen. Durch die Auftragung von $\ln a_{Cd}(x)$ gegen $\frac{1}{T}$ gemäß Gl. (1.7) soll $\overline{DH}_{Cd}(x)$ bestimmt werden. $\overline{DS}_{Cd}(x)$ ist für 338 K zu berechnen.

$$\overline{DH}_{Cd}^m = 6192 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$T_{Cd}^m = 594 \text{ K}$$

1.4 Literatur

- [1] B. Predel, Heterogene Gleichgewichte – Grundlagen und Anwendungen, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1982.
- [2] D.R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [3] C.H.P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland, New York, 1983.
- [4] O. Kubaschewski und C. B. Alock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, 1983.
- [5] M.G. Froberg, Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980.
- [6] F. Sommer und B. Predel, Vorlesungsmanuskript: Thermodynamik der Legierungen.

1.5 Anhang

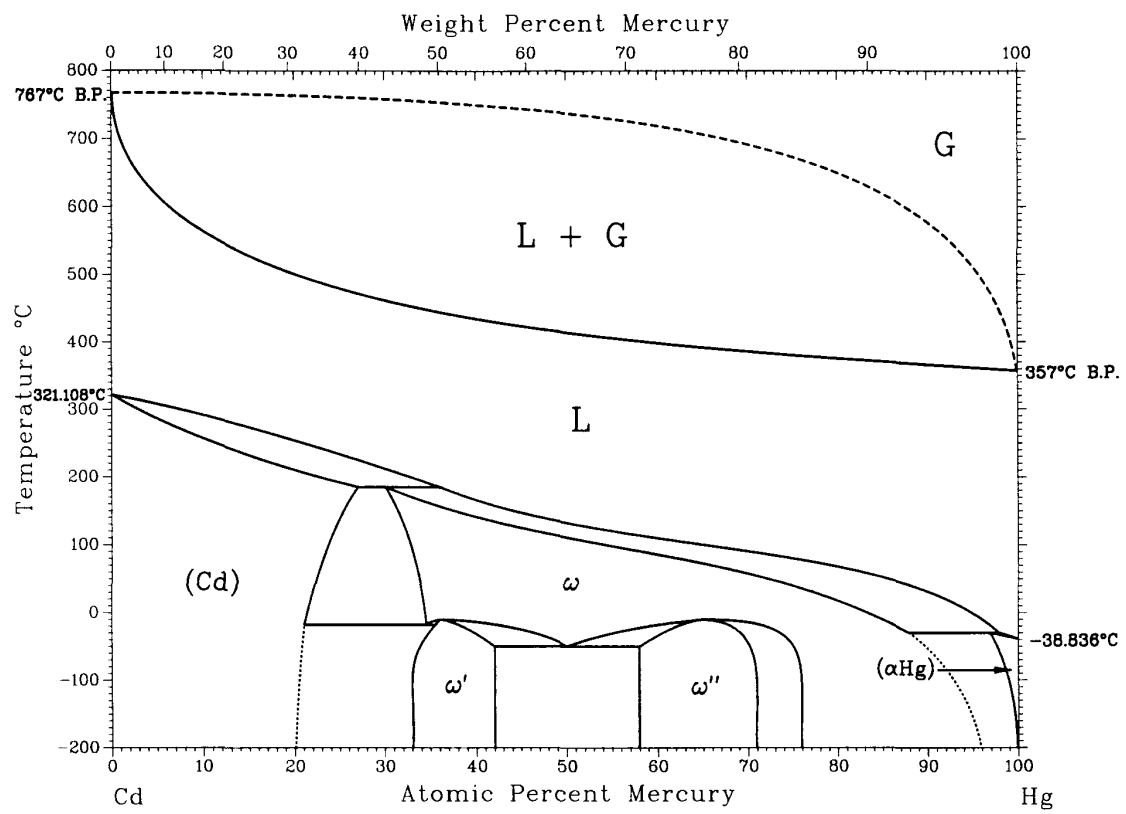


Bild 1.2 Cd-Hg-Zustandsdiagramm

