

Dipl.-Ing. Álvaro Pérez-Salado Kamps,
Kaiserslautern

**Bestimmung chemischer
Gleichgewichtskonstanten
von Dissoziationsreaktionen
in wässrigen Lösungen
aus Messungen der
elektromotorischen Kraft**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **514**

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes und Definitionen	VIII
1 Einleitung	1
2 Thermodynamische Grundlagen	3
2.1 Elektrochemische Systeme	3
2.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht in elektrochemischen Systemen, Phasengleichgewichtsbedingungen.....	3
2.1.1.1 Ursachen für elektrische Potentialdifferenzen, Anmerkungen zur Elektroneutralität	8
2.1.2 Normierungen der chemischen Potentiale	9
2.1.3 Beispiele elektrochemischer Gleichgewichte	10
2.1.4 Elektrochemische Gleichgewichte in galvanischen Zellen	14
2.1.4.1 Reversible Elektroden.....	14
2.1.4.2 Die elektromotorische Kraft	19
2.1.4.3 Reversible galvanische Zellen (Nernstsche Gleichung)	19
2.1.4.4 Irreversible galvanische Zellen mit Diffusionsspannungen (modifizierte Nernstsche Gleichung)	23
2.1.4.5 pH-Wert Bestimmung.....	25
2.1.4.6 Bestimmung chemischer Gleichgewichtskonstanten mittels galvanischer Zellen	29
2.1.4.6.1 Aus EMK-Werten	29
2.1.4.6.2 Aus pH-Werten.....	32
2.1.4.6.3 Aus Säure-Base-Titrationen	32
2.1.5 Bestimmung von chemischen Gleichgewichtskonstanten aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	34
2.2 G^E -Ansatz von Pitzer.....	41
2.3 Phasengleichgewichtsmodell des Systems $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	44
3 Experimentelle Untersuchungen	50
3.1 Gleichgewichtskonstante der Carbamatbildungsreaktion.....	50
3.1.1 Methode I: Wasserstoffelektrode, (Silber, Silberchlorid)-Elektrode	52

3.1.1.1	Meßprinzip.....	52
3.1.1.1.1	Standardpotential	52
3.1.1.1.2	Gleichgewichtskonstante	54
3.1.1.2	Versuchsaufbau und -durchführung	57
3.1.1.3	Ergebnisse.....	62
3.1.1.3.1	Standardpotential, Vergleich mit Literaturdaten.....	62
3.1.1.3.2	Gleichgewichtskonstante der Carbamatbildungsreaktion (Ergebnisse der Methode I)	67
3.1.2	Methode II: pH-Glaselektrode, (Silber, Silberchlorid)-Elektrode	73
3.1.2.1	Meßprinzip.....	73
3.1.2.2	Versuchsaufbau und -durchführung	76
3.1.2.3	Gleichgewichtskonstante der Carbamatbildungsreaktion (Ergebnisse der Methode II)	78
3.1.3	Korrelation der Ergebnisse; Vergleich mit Literaturangaben	82
3.1.4	Vergleich des neuen Phasengleichgewichtsmodells des Systems NH ₃ -CO ₂ -H ₂ O mit dem Modell von Kurz et al. (1995).....	88
3.2	Ionisationskonstante von Methyldiethanolamin.....	91
3.2.1	Meßprinzip.....	91
3.2.2	Ergänzungen zum Versuchsaufbau und -durchführung.....	94
3.2.3	Ergebnisse.....	94
3.2.4	Korrelation der Ergebnisse, Vergleich mit Literaturangaben	96
3.3	Zweite Ionisationskonstante von Schwefeldioxid	100
3.3.1	Meßprinzip.....	100
3.3.2	Ergänzungen zum Versuchsaufbau und -durchführung.....	103
3.3.3	Ergebnisse.....	104
3.3.4	Korrelation der Ergebnisse, Vergleich mit Literaturangaben	109
3.4	EMK-Messungen in sulfidhaltigen, wäßrigen Lösungen.....	115
3.4.1	Meßprinzip und Auswertemethoden	115
3.4.2	Ergänzungen zum Versuchsaufbau und -durchführung.....	122
3.4.3	Ergebnisse, Fehleranalyse	122

4 Zusammenfassung und Ausblick	128
Anhang	130
A Ergänzungen zur Modellierung	130
A.1 Dampfdruck und Siededichte von reinem, flüssigen Wasser	130
A.2 Relative dielektrische Konstante von reinem Wasser	130
A.3 Henrysche Konstanten	131
A.4 Partielle molare Volumina	131
A.5 Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase	131
A.6 Chemische Gleichgewichtskonstanten	133
A.7 Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz	135
A.7.1 System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	135
A.7.2 System $\text{HCl-H}_2\text{O}$	136
A.8 Zum Vergleich der Phasengleichgewichtsmodelle	137
A.9 Einfluß der Bildung von Silber-Ammoniak Komplexen auf die Meßergebnisse für die chemische Gleichgewichtskonstante der Carbamatbildungsreaktion	153
A.9.1 Methode I: Wasserstoffelektrode, (Silber, Silberchlorid)-Elektrode	154
A.9.2 Methode II: pH-Glaselektrode, (Silber, Silberchlorid)-Elektrode	155
B Ergänzungen zur Versuchsdurchführung	158
B.1 Gravimetrische Analyse der HCl-Konzentration	158
B.2 Regenerierung der H_2 -Elektroden	160
C Experimentelle Ergebnisse	161
D Ergänzungen zur Fehlerrechnung	199
Literaturverzeichnis	211