

Versuchsziel

Durch Verwendung der Bezugselektrode und einer Poggendorfschen Kompensationsschaltung wird die Zellspannung und die EMK einer galvanischen Zelle nachgewiesen und berechnet.

Lehrinhalt

Aufnahme von Elektronen heißt Reduktion, Abgabe dagegen Oxidation. Nach diesen Vorgängen sind auch die beiden Elektroden der Zelle benannt. Die Oxidationselektrode heißt Anode, die Reduktionselektrode Kathode. Läuft die Elektrodenreaktion freiwillig ab heißt die Zelle „Galvanisches Element“. Muss man die Redox-Reaktion dagegen durch eine angelegte Spannung erzwingen wird die Zelle „Elektrolytische Zelle“ genannt.

Das elektrochemische Potenzial einer Komponente bzw. Halbzelle besteht aus chemischem Potenzial, da Ladungen an der Phasengrenze zur Mischphase ausgetauscht werden. Es entspricht der freien Enthalpie um ein Teilchen aus dem unendlichen Raum in die Phase einzubringen. Additiv mit dem elektrischen Potenzial ergibt sich das elektrochemische Potenzial:

Chemisches Potenzial: $\tilde{\mu}_i = \mu_i + \mu_i F \varphi$

Elektrisches Potenzial: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

Elektrochemisches Potenzial: $\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + \mu_i F \varphi$

Das elektrochemische Potenzial einer Halbzelle hängt von der Konzentration der Ionen in der Elektrolytlösung ab.

Das el. Potenzial wird auch Galvani-Potenzial genannt. Die Differenz zweier Galvani-Potenziale ergibt die Galvani-Spannung ($\Delta\varphi_0 = \varphi^\alpha - \varphi^\beta$) im Gleichgewicht. Nach Konvention wird die rechte Elektrode als Kathode gewählt und es ergibt sich $\Delta\varphi_0 = \varphi(\text{rechts}) - \varphi(\text{links})$. Fließt kein Strom und die Zelle arbeitet reversibel, so wird diese Differenz als „Elektromotorische Kraft“ E_0 (EMK) bezeichnet. Die Berechnung von E_0 folgt aus der „Nernstschen Gleichung für reversible Zellen“:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a(\text{Oxidation, rechts})}{a(\text{Reduktion, rechts})} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a(\text{Oxidation, links})}{a(\text{Reduktion, links})}$$

E_{00} entspricht hierbei dem Standartelektrodenpotenzial, also dem Potenzial gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE)

In obiger Gleichung entspricht a der Aktivität der jeweiligen Reaktion, n_e ist die Anzahl der Elektronen, T die Temperatur.

Unterschieden wird in Elektrode erster und zweiter Art. Die Elektrode erster Art entspricht einem oxidierenden Metall. Im Gegensatz hierzu reagiert die Elektrode zweiter Art indirekt mittels Zwischenreaktion und ist daher nicht reversibel.

Versuchsdurchführung

Im ersten Versuch wird die E_{00} von $(\text{Ag}|\text{AgCl})$ bestimmt. Hierfür werden die HCl -Konzentrationen von $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ mol/L hergestellt. Wie in Aufgabe 6 erwähnt wird mit der niedrigsten Konzentration angefangen. Die beiden Elektroden sind eine $\text{Ag}|\text{AgCl}$ und als Referenz die NHE (Platin-Wasserstoff). Anschließend wird die NHE ca. 15min von H_2 umspült und die EMK kann mittels eines Multimeters abgelesen werden, sobald sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

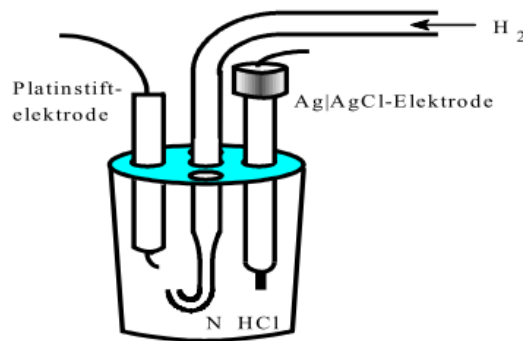


Abb. 1: Schematische Darstellung von Versuch 1

Versuch zwei beschäftigt sich mit dem Elektrodenpotenzial einer Kalomel-Elektrode in gesättigtem KCl . Im Aufbau wird diese (Oxidations-) Halbzelle über eine Salzbrücke aus KNO_3 -Lösung mit einer zweiten Halbzelle verbunden. In der Reduktionshalbzelle ist in Silbernitrat AgNO_3 eine Silber-Elektrode eingetaucht. Durch die unterschiedlichen Konzentrationen der Silbernitratlösung (10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/L) wird die in Tabelle 2 dokumentierte Messreihe durchgeführt. Insgesamt wird somit folgende Kette gebaut:

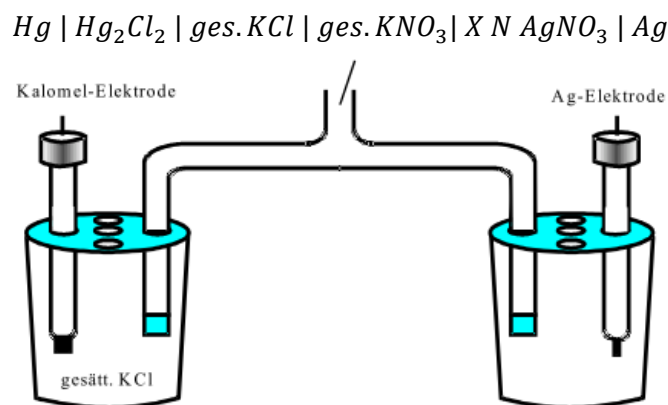


Abb. 2: Schematische Darstellung von Versuch 2

Bemerkung: Aufgrund von Verschmutzungen in den Messinstrumenten entstand wiederholt Silberchlorid im Versuchsaufbau, was die Messreihe unbrauchbar machte. Daher stammen die verzeichneten Messwerte in Tabelle 2 von Gruppe 15 (Marcel Schäfer und Stefan Waldher).

Vorfragen:

Frage 1) Warum muss zur Messung der EMK der Stromfluss vernachlässigbar klein sein?

„Die Messung der EMK (auch Potentiometrie genannt) erfolgt heute direkt mit elektronischen Digital-Voltmetern, die einen großen Innenwiderstand besitzen, sodass der Stromfluss vernachlässigbar klein wird.“

Bei der Poggendorfschen Kompensationsschaltung wird der vorliegenden Potenzialdifferenz eine gleichgroße Spannung entgegengesetzt, womit eine stromlose Messung erfolgen kann. Dies ist notwendig bei Spannungsmessungen, die sich mit dem Stromfluss ändert, was beispielsweise beim Galvanischen Element der Fall ist.

Frage 2) Zeichnen Sie bitte das Schaltbild der Poggendorfschen Kompensationsschaltung auf.

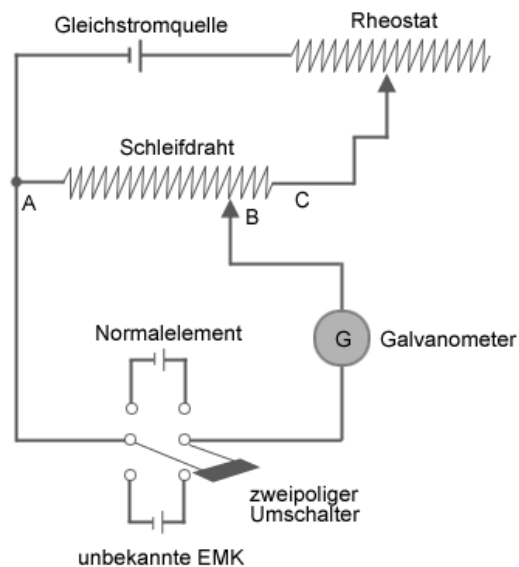


Abb. 3: Poggendorf-Schaltung

Quelle:

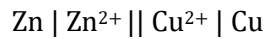
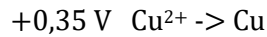
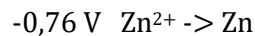
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/echemie/emk/emk.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/echemie/emk/emkmessu.vsc/ml/Supplement/2.html> Abgerufen am 29.06.2017

Frage 3) Wie unterscheidet sich obiges Schaubild von der Wheatstoneschen Brückenschaltung?

Die Wheatstonesche Brücke besteht aus zwei parallelen Brückenschaltungen, zwischen denen bei entsprechenden Verhältnissen der Widerstände zueinander keine Spannung anliegt. Somit kann aus bekannten Widerständen ein unbekannter Widerstand bestimmt werden.

Im Gegensatz hierzu wird bei der Poggendorfschen Kompensationsschaltung der unbekannte Widerstand durch eine unbestimmte Zelle der bekannte Widerstand durch die bekannte Quelle ersetzt.

Frage 5) Schreiben Sie die Zellreaktionen für die beiden auf eine Normalwasserstoffbrücke bezogenen Halbzellen des Daniell-Elements und die symbolische Schreibweise für diese Kette an. Wie groß ist die EMK unter Standardbedingung, falls keine Diffusionspotenziale berücksichtigt werden?



$$E_0(\text{Cu}, \text{Cu}^{2+} \mid \text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = \Delta\varphi_0(\text{Cu}) - \Delta\varphi_0(\text{Zn})$$

Frage 6) Was ist der Unterschied in E_0 für eine Ag/Ag⁺ - und Ag/AgCl-Elektrode?

Die Ag/Ag⁺ - Elektrode ist eine Elektrode erster Art. E_0 wird somit berechnet über die Nernstsche Gleichung einer Metallionenelektrode.

$$E_0 = \Delta\varphi_{00}(\text{Me}^{z+}, \text{NHE}) + \frac{RT}{n_e F} \ln a(\text{Me}^{z+})$$

Um Gegensatz hierzu entspricht die AgCl/Ag+Cl⁻ - Elektrode einer Elektrode zweiter Art. Mit der Nernstschen Gleichung für Elektroden zweiter Art

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{n_e F} * \ln[M^+]$$

Frage 7) Wieso wählen sie diese Konzentrationsreihe?

Durch Verwendung dieser Konzentrationsreihe ist es möglich die Gefäße ohne aufwendige Reinigung für den nächsten Versuch mit höherer Konzentration zu verwenden. Der entstehende Fehler aufgrund der Vermischung von Resten niedriger Konzentration mit der zu verwendenden höheren Konzentration ist somit vernachlässigbar klein. Außerdem sind die gewählten $\sqrt{c}$ -Werte statistisch gut verteilt, was durch eine anschließend lineare Ausgleichsgerade deutlich wird. Insgesamt verbessert dies die Aussagekraft der Messung.

Frage 8) Berechnen Sie $\sqrt{c}$ – Werte für die Konzentrationen der fünf Salzsäurelösungen und tragen Sie diese zusammen mit den Konzentrationen in Tabelle 1 ein.

Siehe Tabelle 1

Frage 9) In welcher der beiden Zellen (Kalomel-Ag) befindet sich die Anode, die Sie mit der schwarzen Lo-Buchse des Messgeräts verbinden müssen.

Ein Vergleich der Potentiale zeigt:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi_0(H_2Cl_2) &= +0.2415 \text{ V} \\ \Delta\varphi_0(Ag) &= +0.7996 \text{ V}\end{aligned}$$

Somit ergibt sich:

Die Anode ist die Kalomel-Elektrode die sich in der gesättigten KCl befindet (linke Elektrode in Skript Abbildung 4). Hier findet die Oxidation statt, d.h. Elektronen werden abgegeben.

Auswertung:

Versuch 1) Berechnung der EMK E_{00} in Versuch 1 (Ag|AgCl)

Aus den gemessenen Werten in Tabelle 1 und der Nernstschen Gleichung (3.19)

$$E_0 + \frac{2RT}{2F} * \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)^2 = E_{00} + \frac{4RT}{2F} * (\ln 10) * A * \sqrt{c}$$

ergeben sich die beiden letzten Zeilen von Tabelle 1.

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}$ muss das Gesetz von Debye-Hückel verwendet werden:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A * |z_+ z_-| * \sqrt{I}$$

Hierbei gilt:

$$A = 0,5093 \sqrt{\frac{l}{mol}} \quad z_+ = +1, z_- = -1 \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i * z_i^2$$

Da das Verhältnis von Wasserstoff zu Chlor 1:1 ist und somit auch das Verhältnis von Wasserstoff und Salzsäure 1:1.

$$I = \frac{1}{2} (c_{Cl^-} * (-1)^2 + c_{H^+} * (1)^2) = \frac{1}{2} * 2 * c_{HCl} = c_{HCl}$$

Somit kann die Berechnung von $\gamma_{\pm}$ vereinfacht werden zu

$$\gamma_{\pm} = 10^{-A * \sqrt{c}}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Unter Verwendung der RPG()-Funktion in Excel ergibt sich die Ausgleichsgerade ($y = 0,018x + 0,1299$) bei aufrufen der letzten Zeile (linke Seite Gleichung 3.19) gegen die zweite Zeile ($\sqrt{c}$). Dies ist in Abbildung 4 dargestellt.

Frage 10) Wie groß ist die gesuchte Standard-EMK?

Die gesuchte Standard-EMK ist nun die y-Verschiebung der Ausgleichsgeraden, also $0,1299 \text{ V} = 129,9 \text{ mV}$.

Nach Literatur beträgt die Standard-EMK einer Ag|AgCl-Elektrode etwa 222 mV. Die Abweichung zum Literaturwert lässt sich vermutlich auf Verunreinigungen des Versuchsaufbaus, Ungenauigkeiten des Messwerts und Konzentrationsabweichungen der HCl-Lösungen zurückführen.

Versuch 2) Berechnung des Elektrodenpotenzials von Kalomel in KCl

Berechnet wird das Elektrodenpotenzial der Silberelektrode. Hierfür müssen zuerst die Aktivitätskoeffizienten für die verwendeten Konzentrationen hergeleitet werden. Dies ergibt sich analog zu Versuch 1 durch $\gamma_{\pm} = 10^{-A \cdot \sqrt{c}}$.

Des Weiteren gilt nach Gleichung 3.13:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{00} + \frac{RT}{n_e F} * \ln \left(\frac{a(Ox, rechts)}{a(Red, rechts)} \right) - \frac{RT}{n_e F} * \ln \left(\frac{a(Ox, links)}{a(Red, links)} \right) \\ &= E_{00} + \Delta\varphi_0(rechts) - \Delta\varphi_0(links) \end{aligned}$$

Hierbei entspricht $\varphi_0(rechts)$ der $Ag|Ag^+$ -Elektrode und es gilt:

$$\varphi_0(Ag|Ag^+) = \varphi_{00}(Ag|Ag^+) + \frac{RT}{n_e F} * \ln a_{Ag^+}$$

Mit $n_e = 1$ und $\varphi_{00}(Ag|Ag^+) = 0,7996 \text{ V}$ (aus Literatur).

Die Aktivität a berechnet sich durch $a = \gamma * \frac{c}{c^0} = \gamma * \frac{c}{1 \frac{mol}{L}}$.

Anschließend lässt sich das Potential der Kalomel-Elektrode ($\varphi_0(rechts)$) berechnen durch umstellen:

$$\varphi_0(Kalomel) = \varphi_0(Ag|Ag^+) - E_0$$

Alle berechneten Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Frage 11) Mit den gemessenen EMK-Werten ergeben sich nach Gleichung 3.13 drei Werte für das Potenzial der Kalomel-Elektrode in der gesättigten KCl-Lösung aus denen der Mittelwert gebildet wird.

Als Mittelwert ergibt sich: $\bar{\varphi}_0(Kalomel, ges KCl) = \frac{\sum \varphi_0(Kalomel)}{3} = 0,2669$

Erneut weicht der ermittelte Wert vom Literaturwert ab. Wie auch im ersten Versuch kann sich dies beispielsweise auf Verunreinigungen der verwendeten Apparaturen oder Ungenauigkeiten der Messgeräte zurückführen lassen.

Messtabellen und Messdiagramme:

Tabelle 1) zu Versuch 1 zur Ag/AgCl – Zelle

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konzentration [mol/L]	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\sqrt{c}$ – Werte	0,020	0,077	0,141	0,200	0,265
E₀ gemessen [V]	0,536	0,436	0,401	0,369	0,345
y± (nach 3.17)	0,9768	0,9132	0,8472	0,7909	0,7332
$2RT/F \cdot \ln(c/c_0)$	-0,402	-0,263	-0,201	-0,165	-0,137
linke Seite Gl. (3.19)	0,134	0,173	0,200	0,204	0,209

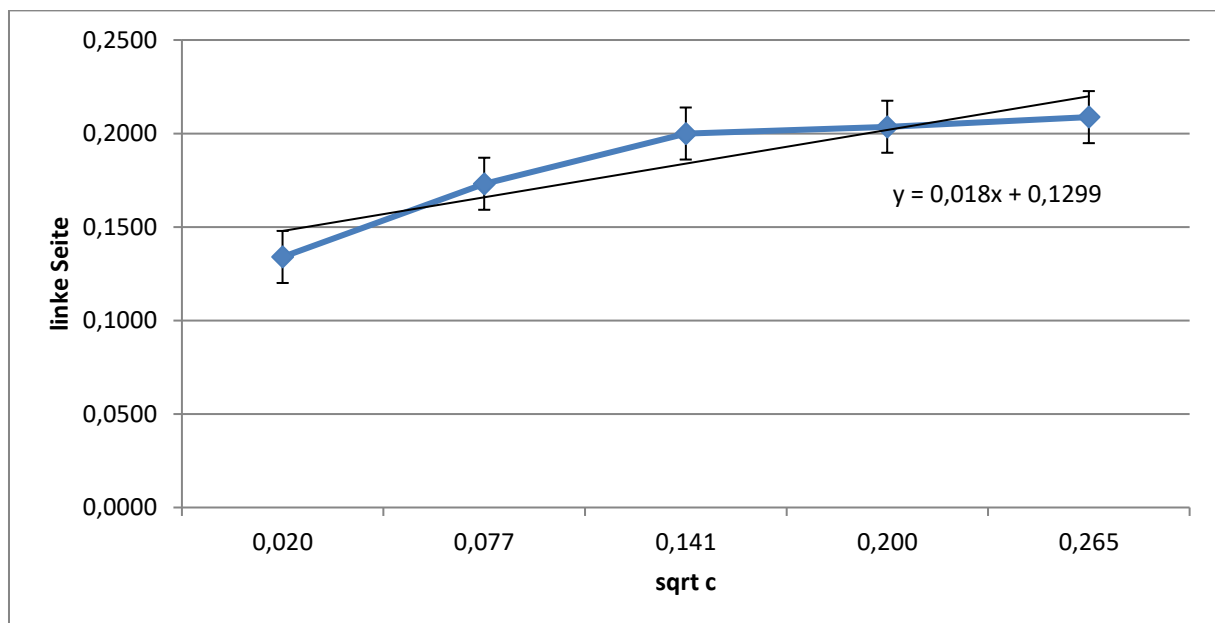


Abb. 4: Grafische Auswertung zu Versuch 1

Tabelle 2) zu Versuch 2 zu Kalomel in gesättigter KCl

c [mol/L] AgNO ₃	0,1	0,01	0,001
E ₀ gemessen [V]	0,487	0,435	0,308
y± (nach 3.17)	0,6902	0,8893	0,9636
a	0,0690	0,0089	0,0010
$\varphi_0(\text{Ag/Ag}^+)$ ber. [V]	0,7309	0,6783	0,6212
$\varphi_0(\text{Kalomel})$ [V]	0,2439	0,2436	0,3132