

Zielsetzung und Lerninhalte

Bei diesem Versuch geht es um die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts geladener Teilchen mit Hilfe des elektrochemischen Potentials. Zwei Halbzellen werden hierbei miteinander verglichen, die jeweils durch Elektrolyte und Metalle miteinander verbunden sind. Hierbei wird die Elektromotorische Kraft (EMK) herangezogen, welche die Gleichgewichtsgalvanispannung an einer Grenzfläche im Bezug auf eine Elektrode in einer (Halb-)Zelle widerspiegelt. Diese EMK soll nun in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration betrachtet werden. Zur Beschreibung wird die Nernst'sche Gleichung herangezogen, die zusammen mit der Spannungsreihe, den Freien Enthalpien sowie Aktivitätskoeffizienten und Diffusionspotentialen die Grundlagen bilden.

Theoretische Grundlagen in Kürze

Damit elektrischer Strom fließen kann muss Ladungstransport stattfinden. Dies geschieht in Metallen durch Elektronen, in Elektrolyten durch Ionen. Wenn beide in einem Stromkreis zusammen geschlossen werden müssen die Ladungen Phasengrenzen durchtreten und es finden Redoxreaktionen statt. Oxidation bedeutet Abgabe, Reduktion Aufnahme von Elektronen. Läuft die Reaktion freiwillig ab (Stromlieferung) wird das System als „galvanisches Element“ bezeichnet. Muss Strom hinzugegeben werden um eine Reaktion zu erzwingen spricht man von „Elektrolyse“. Diese Vorgänge finden an den Elektroden statt. An der Anode stets Oxidation und an der Kathode Reduktion. Gleichzeitig zur Abgabe der Elektronen findet an der Anode auch eine Abgabe von Ionen an das Elektrolyt statt. Das System aus Elektrolytlösung und einer darin eingetauchten Elektrode wird Halbzelle genannt.

Zur Zusammensetzung des elektrochemischen Potential benötigt man zunächst das chemische Potential, dessen i-te Komponente einer Mischphase die freie Enthalpie ist.

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Zur Formulierung des chem. Potentials wird die dimensionslose Aktivität a_i verwendet welche sich hier aus der Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i zusammensetzt. ($c_i^0 = 1 \text{ mol/l}$ praktischer Aktivitätskoeffizient)

$$a_i = \frac{\gamma_i \cdot c_i}{c_i^0}$$

Weiter benötigt man dazu noch die elektrische Arbeit welche aufgebracht oder freiwerden muss, um 1 mol einer z_i -fach geladenen Komponente ins Innere einer auf dem Potential ϕ befindlichen Mischphase zu bringen. ϕ ist hier das Galvani-Potential/Inneres Potential einer elektrisch leitenden Phase.

$$\Delta W_{el} = z_i F \phi$$

Beide Komponenten werden zum elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_i$ addiert, welches für eine Mischphase steht.

Zwei Elektrisch leitende Phasen stehen an einer Elektrode in direktem Kontakt. Die Differenz der Galvani-Potentiale dieser beiden Phasen wird Galvanispannung genannt.

Die Nernst-Gleichung klärt für den Stromlosen Fall aus den Gleichgewichtsbedingungen des Metalls und des Elektrolyts in einer Halbzelle das Elektrodenpotential in Abhängigkeit der Äquivalentzahl, der Standard-Gleichgewichts-Galvanispannung und der Lösungsaktivität. Wenn kein Strom fließt und die Zelle reversibel arbeitet wird die Potentialdifferenz als EMK (Zellspannung) bezeichnet.

$$E_0 = \Delta\varphi_0(II) - \Delta\varphi_0(I)$$

Als Bezugspunkt bzw. Bezugspotential wurde die Normalwasserstoffelektrode (NHE) gewählt, um die Gleichgewichts Galvanispannungen verschiedener Halbzellen miteinander zu vergleichen.

$$\varphi_0(NHE) = 0V$$

Zu den Konventionen ist folgendes zu sagen. Die beiden Halbzellen können entweder aus derselben oder zwei unterschiedlichen Elektrolytlösungen bestehen. Im letzteren Fall sind die beiden Halbzellen über ein Diaphragma und eine Salzbrücke miteinander verbunden. Die EMK setzt sich additiv aus den Gleichgewichtsgalvanispannungen an den einzelnen Phasengrenzen zu einer Galvanischen Zelle zusammen, wobei die Differenzen der Galvanipotentiale von rechts nach links zu bilden sind.

Ist die EMK positiv (ΔG negativ) so läuft die Reaktion freiwillig ab, ist sie negativ muss diese von außen herbeigeführt werden. Nach der Stockholm-Konvention ist die positive Elektrode rechts und links die negative. Also die Differenz rechte (Reduktion) minus linke (Oxidation) Halbzelle. $\Delta\varphi_0$ ist hier die Differenz der Galvanispannungen bzw. die Gleichgewichts-Galvanispannung. Die Messung der EMK wird auch Potentiometrie genannt.

$$E_0 = \Delta\varphi_0(rechts) - \Delta\varphi_0(links)$$

Die Standard-EMK₀₀ einer galvanischen Zelle bestimmt man experimentell durch messen der EMK bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen und der daraus resultierenden Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung. Hierbei wird die Debye-Hückel-Näherung in vereinfachter Form verwendet, da Aktivität und Stoffmengenanteil hier nicht mehr identisch sind (nicht ideal).

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

Mit A als Temperatur abhängiger Koeffizient und I als Ionenstärke, welche sich wieder um aus der Konzentration ergibt:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

In die Nernst-Gleichung eingesetzt und Aktivitäten und Druck standardisiert ($a = 1$, $p = p_0$) erhält man folgende Gleichung woraus sich bei Gegeneinanderauftragung ein linearer Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel der Konzentration c und des Standard-EMK E_{00} ergibt.

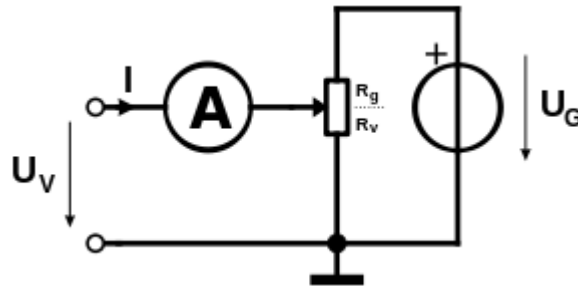
$$E_0 + \frac{2 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)^2 = E_{00} + \frac{4 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot (\ln 10) \cdot A \cdot \sqrt{c}$$

Vorfragen

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

Da das Messsystem mit beiden Phasen in Kontakt treten muss und somit weitere Zweiphasengrenzen entstehen woraus weitere Galvanispannungen auftreten und diese die Messung verfälschen. (S.5 unten)

(2) Zeichnen Sie bitte das Schaltbild der Poggendorfschen Kompensationsmethode auf



(3) Wie unterscheidet sich obiges Schaltbild von der Wheatstone'schen Brückenschaltung?

Die Wheatstone'sche Brückenschaltung wird primär zur Ermittlung eines unbekannten Widerstandes mithilfe 3 bekannter Widerstände (Spannungsteiler) verwendet während in der Poggendorfschen Kompensationsmethode stromlos mit Hilfe eines Potentiometers eine elektrische Spannung ermittelt wird.

(4) Schreiben Sie die Zellreaktionen für die auf eine Normalwasserstoffelektrode bezogene Zink-Elektrode als Kathode und als Anode an (Unter welchen Bedingungen ist die Elektrode Anode bzw. Kathode?). Wie groß ist ihr φ_0 für die Aktivität der Zn^{2+} -Lösung?

Zink ist die Anode, da es unedler als das Platin der Wasserstoffelektrode ist

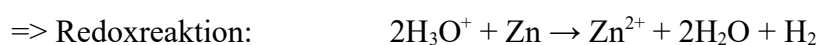
$$E_0 = \Delta\varphi_0(\text{rechts}) - \Delta\varphi_0(\text{links})$$

$$E_0 = \Delta E_{\text{Kathode}} - \Delta E_{\text{Anode}}$$

$$\rightarrow E_0 = \Delta E_{\text{H}_2} - \Delta E_{\text{Zn}} \Rightarrow 0,0\text{V} - (-0,76\text{V}) = 0,76\text{V} \text{ ist positiv.}$$

Die Reaktion läuft somit freiwillig ab.

Wenn die Zink-Elektrode zur Kathode gemacht werden soll muss hier von außen Energie zugeführt werden.

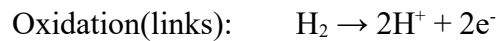
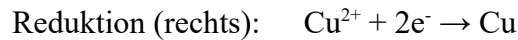


$\varphi_0(\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{V}$ Entnommen aus der Spannungsreihe

(5) Schreiben Sie die Zellreaktionen für die beiden Normalwasserstoffelektrode bezogene Halbzelle des Daniell-Elements und die symbolische Schreibweise für diese Kette an. Wie groß ist die EMK unter Standardbedingungen, falls keine Diffusionspotentiale berücksichtigt werden?

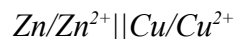
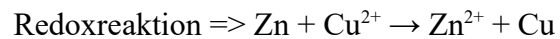
Das Daniell-Element ist eine galvanische Zelle, die aus einer Zink-(Zn/Zn²⁺) und einer Kupfer(Cu²⁺/Cu)-Halbzelle besteht

Zellreaktion mit Zinkelektrode s.o. (Aufgabe 4)



Die Kupferelektrode ist die Kathode. Hier findet Reduktion statt: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Die Zinkelektrode ist die Anode, hier findet Oxidation statt: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$



Berechnung der EMK: $E_0 = \Delta E_{\text{Cu}} - \Delta E_{\text{Zn}} = 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,11 \text{ V}$
→ freiwillige Reaktion

Das Diffusionspotential müsste dann sofern es berücksichtigt werden würde noch hinzuaddiert werden.

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

$$\varphi_0(\text{Ag/Ag}^+) = +0,81 \text{ V}$$

$$\varphi_0(\text{Ag/Cl}^-) = 1,36 \text{ V} - (+0,81 \text{ V}) = 0,55 \text{ V}$$

(7) Wieso wählen Sie diese Konzentrationsreihe?

Damit über $\sqrt{c}$ eine Gerade angelegt werden kann.

(8) Berechnen Sie die $\sqrt{c}$ -Werte für die Konzentrationen der 5 Salzsäurelösungen und tragen Sie diese zusammen mit den Konzentrationen in Tab. 1 ein.

$$c_1 = 4 \cdot 10^{-4} \rightarrow \sqrt{c_1} = 0,020$$

$$c_2 = 6 \cdot 10^{-3} \rightarrow \sqrt{c_2} = 0,077$$

$$c_3 = 2 \cdot 10^{-2} \rightarrow \sqrt{c_3} = 0,141$$

$$c_4 = 4 \cdot 10^{-2} \rightarrow \sqrt{c_4} = 0,200$$

$$c_5 = 7 \cdot 10^{-2} \rightarrow \sqrt{c_5} = 0,265$$

0,1 N wässrige Salzsäure-Stammlösung

Vorüberlegungen zur Optimierung der Experimente

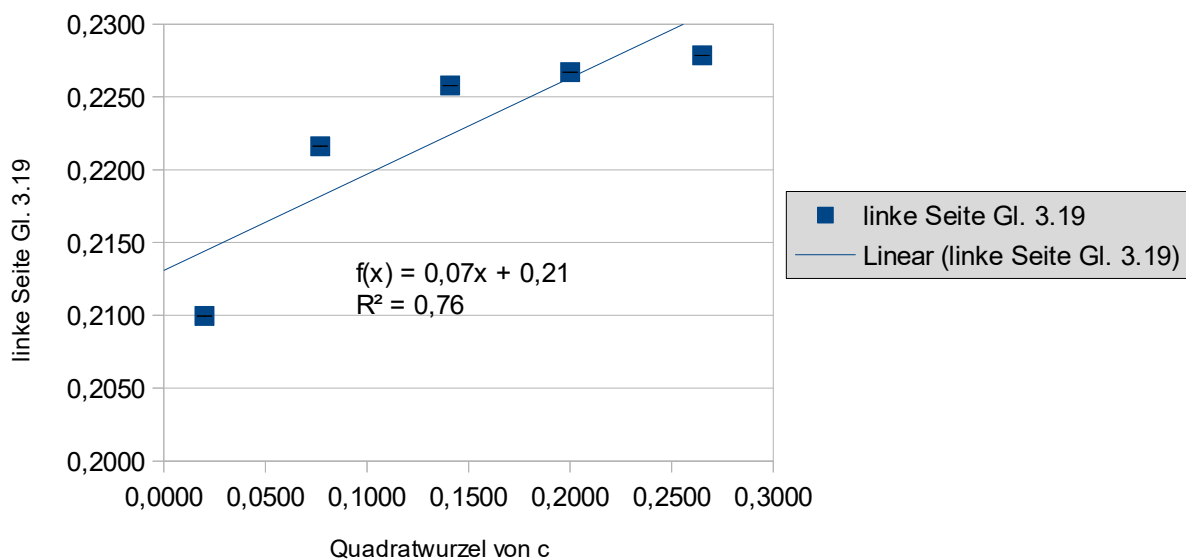
Die Messlösungen könnten parallel zur Versuchsvorbereitung hergestellt/angesetzt werden.

Auswertung

Bestimmung der EMK E_{00} (Ag|AgCl)

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konz. [mol/l]	0,0004	0,0060	0,0200	0,0400	0,0700
$\sqrt{c}$ – Wert	0,0200	0,0770	0,1410	0,2000	0,2650
E0 gemessen [V]	0,6120	0,4845	0,4268	0,3921	0,3645
$y_{+/-}$ nach 3.17	0,9768	0,9132	0,8472	0,7909	0,7332
T [K]	298,1500	298,1500	298,1500	298,1500	298,1500
$\frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$	-0,4020	-0,2629	-0,2010	-0,1654	-0,1366
linke Seite Gl. 3.19	0,2100	0,2216	0,2258	0,2267	0,2279

Auftragung nach 6.1



Frage (10)

Standard EMK E_{00} [V]:	0,213	(Abgelesen aus der Geradengleichung)
Literaturwert [V]:	0,222	
Relative Abweichung [%]:	4,0541	

Gleichung 3.19 als „Geradengleichung“ woraus mit $f(x)$ aus dem Diagramm E_{00} berechnet werden kann:

$$\underbrace{E_0 + \frac{2RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{c}{C_0}\right)}_y = \underbrace{E_{00}}_b + \underbrace{\frac{4RT}{F} \cdot \ln(10) \cdot A \cdot \sqrt{c}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{c}}_x$$

Der Erste Messwert springt hier etwas aus der Reihe. Möglicherweise verursacht durch Verunreinigungen.

Ermittlung des Elektrodenpotentials von Kalomel in gesättigter KCl

c [mol/l] AgNO ₃	0,1000	0,0100	0,0010	$\varphi_{00}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) =$ 0,7991 <i>Gleichung 12</i> $\varphi_0 - E_0$
E ₀ gemessen [V]	0,4918	0,4384	0,3831	
y _± nach (3.17)	0,6902	0,8893	0,9636	
$\varphi_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ ber. [V]	0,7304	0,6778	0,6207	
φ_0 (Kalomel) [V]	0,2386	0,2394	0,2376	

Frage (11)

Mittelwert φ_0 (Kalomel, ges. KCL) =	0,2385
Literaturwert:	0,2444
Relative Abweichung [%]:	2,4072
Standartabweichung:	0,0005
Standartabweichung Mittelwert:	0,0001

Hier haben wir eine deutlich kleinere Abweichung. Die Ursache hiervon kann eine nicht sauber vorbereitete Salzbrücke sein.

Optimierungsvorschläge nach dem Versuch:

Elektroden können durch das Klebeband nicht optimal befestigt werden (Besonders die Wasserstoffelektrode). Hier würden sich Gummiringe an der Elektrode als Passung, oder eine Angepasstere Öffnung an den Zellen helfen.

Sie Salzbrücken könnten schon während dem ersten Versuch vorbereitet werden, da das doch recht viel Zeit in Anspruch nehmen kann.