

Theoretische Grundlagen

3.1 Theorie

Elektrischer Strom wird in Metallen ausschließlich als Elektronen transportiert. In Elektrolyten nur als Ionen. In einem Phasenübergang muss somit zwingend eine chemische Reaktion stattfinden. Wenn diese Reaktionen freiwillig ablaufen, spricht man von einer Galvanischen Zelle. Dabei heißt die Seite der Oxidation Anode und die der Reduktion Kathode.

3.2 Elektrochemisches Potential

Das chemische Potential berechnet sich durch:

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

Ist die betrachtete Phase elektrisch leitend, so besitzt sie zusätzlich ein elektrisches Potential (auch: Galvani-Potential ϕ), welches sich auf einen Nullwert bezieht. Dadurch ergibt sich ein elektrochemisches Potential:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \phi$$

Stehen an einer Elektrode nun zwei elektrisch leitende Phasen in Kontakt, so besitzen diese jeweils ein Galvani-Potential. Die Differenz dieser Potentiale heißt Galvanispannung und ist nur relativ zu einer weiteren Elektrode messbar. Die Gleichgewichts-Galvanispannung (elektrochemisches GG an Elektroden) kann nicht direkt gemessen werden und wird deshalb durch die Differenz der Gleichgewichts-Galvanispannungen gemessen.

3.3 EMK und Nernst'sche Gleichung

Betrachtet man die Potentiale einer Kupfer-Elektrode und eines Cu^{2+} -Elektrolyten, so erhält man (im stromlosen Fall) die Potentialdifferenz aus

$$\Delta\phi_0 = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Ely})$$

und die Gleichgewichts-Galvanispannung zu

$$\Delta\phi_0 = \frac{-\Delta g^0(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}^{2+}})}{2F}$$

Bei zwei kombinierten Halbzellen bezeichnet man (im stromlosen Fall) die Potentialdifferenz als elektromotorische Kraft (EMK) oder Zellspannung. Dabei sind die Werte verschiedener Halbzellen nur bis auf eine Konstante festlegbar, weshalb ein willkürlicher Nullpunkt bestimmt werden muss: Die Normalwasserstoffelektrode. Eine zweite Halbzelle kann in zu dieser Halbzelle kombiniert werden, wodurch man deren Elektrodenpotential erhält.

3.4 Konventionen bezüglich der Darstellung einer galvanischen Zelle

Eine elektrochemische Zelle kann entweder aus zwei Halbzellen mit einer gemeinsamen Elektrolytlösung oder zwei Halbzellen, deren Elektrolytlösungen per Diaphragma oder Salzbrücke in Verbindung stehen, bestehen. Die Gleichgewichts-Galvanispannung bildet sich aus den Differenzen der Galvanipotentiale von links nach rechts.

Läuft die Zellreaktion freiwillig ab, so werden am linken Ende Elektronen abfließen und am rechten Ende Elektronen aus dem Stromkreis aufgenommen werden (linke Elektrode: Oxidation/Anode, rechte Elektrode: Reduktion/Kathode). Der Konvention nach bildet sich die Zellspannung somit aus

$$E_0 = \Delta\phi_0(\text{rechts}) - \Delta\phi_0(\text{links})$$

bzw. mit der Nernst'schen Gleichung aus

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

Tabelle 1: Übersicht über die Formelzeichen

ϕ	Galvanipotentiale einer Phase
$\Delta\phi_0$	Differenz von Galvanipotentiale (Gleichgewichts-Galvanispannung)
$E_0(EMK, \Delta\Delta\phi_0)$	Differenz von Galvani-Spannungen zweier Halbzellen
$\Delta\phi_0(X, NHE)$	Differenz einer Halbzelle zur Normalwasserstoffelektrode

3.5 Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten

Bei der Berechnung des chemischen Potentials wird unter realen Bedingungen statt der dimensionslosen Aktivität, die Konzentration c_i (oder die Molarität m_i) der Lösung verwendet.

$$a_i = \frac{y_i c_i}{c_i^0}$$

Dadurch ergibt sich ein Elektrodenpotential von:

$$E_0(X, NHE) = \Delta\phi_0 = \Delta\phi_{00} + \frac{RT}{n_e F} \times \sum_i v_i \ln \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right) + \frac{RT}{n_e F} \times \sum_i v_i \ln(y_i)$$

Durch Zellspannungsmessungen können mittlere Aktivität und mittlerer Aktivitätskoeffizient berechnet werden.

3.6 Experimentelle Ermittlung von E_{00}

Durch Messung der EMK einer Galvanischen Zelle bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen kann man die Standard-EMK E_{00} bestimmen. Mithilfe des Debye-Hückel-Grenzgesetzes und der Nernstgleichung ergibt sich:

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

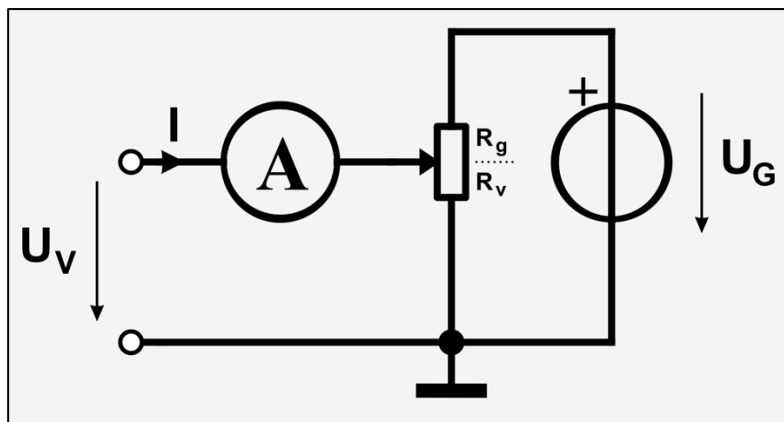
Trägt man diese Gleichung mit der linken Seite y über $\sqrt{c}$ als x in einem Diagramm auf, so erhält man eine Gerade und kann E_{00} am Achsenabschnitt ablesen.

Vorfragen

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

Bei der Messung der EMK muss der Stromfluss gegen Null gehen, da sonst die Messergebnisse verändert werden würden. Bei Stromfluss würde sich die Konzentration des unedleren Metalls erhöhen und die des edleren Metalls vermindern. Dies würde sich auf die Messergebnisse auswirken.

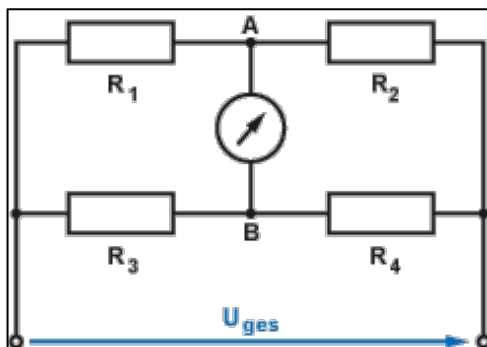
Frage 2: Zeichnen Sie bitte das Schaltbild der Poggendorfschen Kompensationsmethode auf.



1

Hier kann mit Hilfe einer zusätzlichen Spannungsquelle U_G und einem einstellbaren Widerstand eine stromlose Messung von U_V erfolgen.

Frage 3: Wie unterscheidet sich obiges Schaltbild von der Wheatstone'schen Brückenschaltung?



Die Wheatstone'sche Brückenschaltung besteht aus zwei parallel geschalteten Spannungsteilern.

Wenn $U_{AB} = 0 \text{ V}$, dann gilt

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

Ein mögliches Einsatzgebiet ist die Bestimmung von unbekannten Widerständen. Dabei lassen sich bereits

sehr kleine Änderungen in den Widerständen detektieren.

¹ https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Poggendorffsche_Kompensationsschaltung (28.06.2023)

Wir ermitteln somit einen unbekannten Widerstand, während wir mit der Poggendorf'schen Kompensationsmethode einen variablen Widerstand so einstellen, dass eine stromlose Messung möglich ist. Dies lässt sich so kombinieren, dass man über die Wheatstone'sche Brückenschaltung den für die Poggendorf'sche Kompensationsmethode nötigen Widerstand ermittelt.

2

Frage 4: Schreiben Sie die Zellreaktionen für die beiden auf eine Normalwasserstoffelektrode bezogenen Halbzellen des Daniell-Elementes und die symbolische Schreibweise für diese Kette an. Wie groß ist die EMK unter Standardbedingungen, falls keine Diffusionspotentiale berücksichtigt werden?

Das Daniell-Element besteht aus einer Zink- und einer Kupfer-Halbzelle.

Symbolische Schreibweise	$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$
Reduktion	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
Oxidation	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Redoxreaktion	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Cu mit NHE:

Symbolische Schreibweise	$\text{H}_{2(\text{g})}, \text{Pt} \mid \text{H}^+_{(\text{aq})} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$
Reduktion	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
Oxidation	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Redoxreaktion	$\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cu}$

Zn mit NHE:

Symbolische Schreibweise	$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{H}^+_{(\text{aq})} \mid \text{H}_{2(\text{g})}, \text{Pt}$
Reduktion	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
Oxidation	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Redoxreaktion	$2\text{H}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Zn}^{2+}$

Standardbedingungen:

$T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$

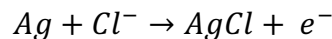
Aus oben genannter Formel ergibt sich:

² Bild: <https://www.elektronik-kompodium.de/sites/slt/schalt/03061511.gif> (28.08.2023)

$$E_0 = \Delta\phi_0(\text{rechts}) - \Delta\phi_0(\text{links}) = \Delta\phi_0(\text{Cu}) - \Delta\phi_0(\text{Zn}) = 0,3402 \text{ V} - (-0,7628 \text{ V}) \\ = 1,103 \text{ V}$$

Frage 5: Beschreiben Sie die Funktionsweise einer Ag/AgCl-Elektrode.

Ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht wird in eine Lösung eingebracht, die Chlorid-Ionen enthält. Durch das Diaphragma wird eine elektrisch leitende Verbindung zur Elektrolytlösung hergestellt. Die Reaktionsgleichung der Halbzelle ist



Dabei wird Silber oxidiert und es bildet sich eine feste Silberchlorid-Schicht. Auch bei dieser Zelle muss beachtet werden, dass bei einer Messung kein Strom fließt. Das ist meistens durch den hohen Eingangswiderstand eines Spannungsmessgeräts gegeben.

Frage 6: Was ist der Unterschied in E_0 für eine Ag|Ag⁺- und Ag|AgCl-Elektrode bezüglich ihrer Nernst'schen Gleichungen?

Ag/Ag⁺-Elektrode ist eine Elektrode erster Art. Das heißt, ihr Potential ist direkt von der Konzentration des umgebenden Elektrolyten abhängig:

$$E_0(\text{Ag} | \text{Ag}^+, \text{NHE}) = \Delta\phi_{00}(\text{Ag}^+, \text{NHE}) + \frac{RT}{1 \times F} \ln a(\text{Ag}^+)$$

Im Gegensatz dazu ist die Ag/AgCl-Elektrode eine Elektrode zweiter Art. Ihr elektrisches Potential besitzt nur eine indirekte Abhängigkeit zur Elektrolytenkonzentration. Sie besitzt im Gegensatz zur Elektrode erster Art eine konstante Spannungsdifferenz:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)}$$

Silberchlorid ist in Wasser eine schwerlösliche Verbindung, weshalb sich die Aktivität aus dem Löslichkeitsprodukt ergibt:

$$\text{mit: } K_L = a_{eq}(\text{Ag}^+) a_{eq}(\text{Cl}^-)$$

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+)$$

Frage 7: Wieso wählen Sie diese Konzentrationsreihe? Denken Sie an mögliche Gründe während dem Experiment sowie für die Auswertung.

Die abgestuften Werte der Konzentrationsreihe ermöglichen einen guten Vergleich der Standardpotentiale bei der Auswertung. Um zu verhindern, dass Rückstände in der Zelle spätere

Messergebnisse verfälschen, arbeitet man innerhalb des Versuchs mit einer aufsteigenden Konzentration.

Frage 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.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konz.[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
E_0 gemessen [V]					
$y_{\pm}$ nach (3.17)					
$\frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$					
linke Seite Gl. (3.19)					

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

Das Redoxpotential ist ein Maß für die Bereitschaft der Ionen, die Elektronen aufzunehmen. Vergleicht man nun die Potentiale der beiden Zellen, so erhält man

$$\Delta\varphi_0(Hg_2Cl_2) = +0.2415 \text{ V}$$

$$\Delta\varphi_0(Ag) = + 0.7996 \text{ V}$$

Dadurch findet die Oxidation an der Kalomel-Elektrode statt, weshalb diese mit der schwarzen Lo-Buchse verbunden werden muss.

Auswertung

Versuch 1:

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konz. [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
E_0 gemessen [V]	0,5995	0,4742	0,4165	0,3872	0,3617
$y_{\pm}$ nach (3.17)	0,9768	0,9137	0,8476	0,7909	0,7329
$\frac{2RT}{F} \times \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$	-0,4020	-0,2629	-0,2010	-0,1654	-0,1366
linke Seite Gl. (3.19)	0,1975	0,2113	0,2155	0,2218	0,2251

Vorgehen für die Berechnung der Tabellenwerte:

Berechnung von $y_{\pm}$ durch:

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

Das Verhältnis zwischen Chlor und Wasserstoff beträgt 1:1. Somit gilt mit $z_- = -1, z_+ = 1$:

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

$y_{\pm}$ bildet sich somit durch:

$$y_{\pm} = 10^{-A\sqrt{c_{HCl}}}$$

mit $A = 0,5093 \sqrt{\frac{l}{mol}}$

Beispielhafte Rechnung für die erste Messung:

$$y_{\pm} = 10^{-A\sqrt{c_{HCl}}} = 10^{-0,5093 \sqrt{\frac{l}{mol}} \times 0,020 \sqrt{\frac{mol}{l}}} = 0,9768$$

Die sechste Zeile berechnet man durch $\frac{2RT}{2F} \times \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)^2$ mit $F = 96\,485,332 \frac{C}{mol}$, $R = 8,314 \frac{J}{mol \times K}$, $T = 298,15\,K$, $c^0 = 1 \frac{mol}{l}$.

Also für den ersten Wert wieder beispielhaft zu:

$$\frac{2RT}{2F} \times \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)^2 = \frac{2 \times 8,314 \frac{J}{mol \times K} \times 298,15\,K}{2 \times 96\,485,332 \frac{C}{mol}} \times \ln\left(\frac{4 \times 10^{-4} \frac{mol}{l}}{1 \frac{mol}{l}}\right)$$

Wenn man nun die linke Seite der Gleichung gegen $\sqrt{c}$ aufträgt und einen linearen Fit durchführt, erhält man:

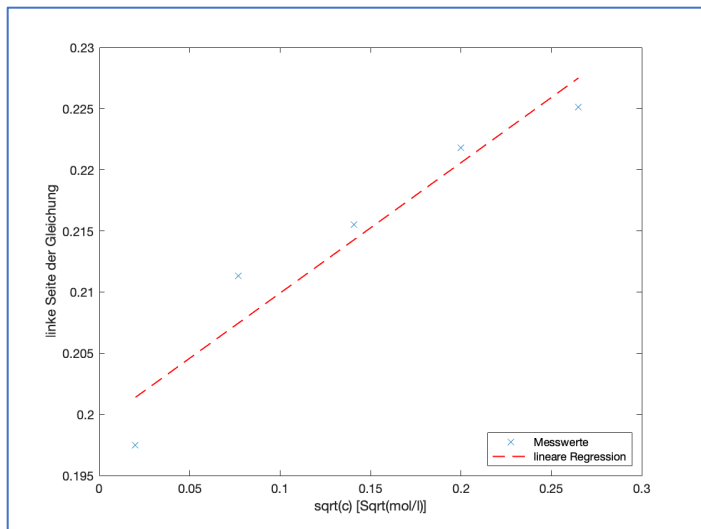


Abbildung 1: Darstellung der linken Seite über $\sqrt{c}$

Die Geradengleichung lautet:

$$y = 0,10657 \times x + 0,19926$$

Daraus können wir die gesuchte Standard-EMK E_{00} ablesen zu $E_{00} = 0,19926 \text{ V}$.

Die Standardfehler bilden sich mit Hilfe des RGP-Befehls in Excel zu:

- Fehler der Steigung $\Delta m = 0,01850$
- Fehler des Achsenabschnitts $\Delta b = 0,00306$

Das Vertrauensintervall für E_{00} berechnet sich zu

$$\text{Vertrauensintervall} = (E_{00} \pm \Delta b) = (0,19926 \pm 0,00306) \text{ V}$$

Die Literatur gibt uns $E_{00} = +0,22 \text{ V}$. Somit haben wir eine relative Abweichung von

$$\Delta E_{00,rel} = \left(1 - \frac{0,19926 \text{ V}}{0,2224 \text{ V}}\right) \times 100 \% = 10,4 \%$$

Mögliche Gründe für diese Abweichung:

- Die Konzentrationen der Salzsäurelösungen können beispielsweise durch unzureichendes Spülen der Geräte oder Fehler beim Herstellen der Lösungen verfälscht werden.
- Der Zulauf des Wasserstoffgases hat einen erheblichen Einfluss auf die gemessene Größe. Bei der Durchführung des Experimentes war das Einstellen eines konstanten Durchflusses durch eine ungenaue Regelung schwierig, was unsere Werte verfälscht haben kann. Auch eine schlechte Positionierung der Kapillare würde zu einem Fehler führen.

- Zum Einstellen des Gleichgewichts haben wir der Zelle je 10 Minuten Zeit gegeben. Wenn der Prozess in dieser Zeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, würde ein verfälschter Messwert abgelesen werden.

Versuch 2:

c [mol/l] AgNO₃	0,1	0,01	0,001
E₀ gemessen [V]	0,4889	0,4383	0,3812
y_± nach (3.17)	0,6902	0,8893	0,9636
φ₀(Ag/Ag⁺) ber. [V]	0,7309	0,6783	0,6212
φ₀(Kalomel) [V]	0,2420	0,2400	0,2400

Berechnung der Tabellenwerte:

Analog zu Versuch 1 berechnet sich y_± zu:

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

mit $A = 0,5093 \sqrt{\frac{l}{\text{mol}}}$

Beispielhafte Rechnung für die erste Messung:

$$y_{\pm} = 10^{-A \sqrt{c}} = 10^{-0,5093 \sqrt{\frac{l}{\text{mol}}} \times \sqrt{0,1 \frac{\text{mol}}{l}}} = 0,6902$$

Das Elektrodenpotential lässt sich bestimmen zu:

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

In unserem Versuch befindet sich Δφ₀(rechts) an der Ag/Ag⁺-Elektrode.

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

Mit $n_e = 1$, $\varphi_{00}(Ag/Ag^+) = 0,7996 \text{ V}$ und $a = \frac{yc}{1 \frac{\text{mol}}{l}}$

Danach kommt man auf das Potential der Kalomel-Elektrode berechnen durch

$$\varphi_0(Kalomel) = \varphi_0\left(\frac{Ag}{Ag^+}\right) - E_0$$

Beispielrechnung:

$$\begin{aligned}
\varphi_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) &= \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{n_e F} \times \ln(a_{\text{Ag}^+}) \\
&= 0,7996 \text{ V} + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} \times 298,15 \text{ K}}{1 \times 96\,485,332 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \times \ln\left(\frac{0,6902 \times 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right) \\
&= 0,7309 \text{ V} \\
\varphi_0(\text{Kalomel}) &= \varphi_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E_0 = 0,7309 \text{ V} - 0,4889 \text{ V} = 0,2420 \text{ V}
\end{aligned}$$

Der Mittelwert der Ergebnisse für $\varphi_0(\text{Kalomel})$ bildet sich zu

$$\mu = \frac{1}{3} (0,2420 \text{ V} + 0,2400 \text{ V} + 0,2400 \text{ V}) = 0,24067 \text{ V}$$

Und die Standardabweichung zu

$$\begin{aligned}
\sigma &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2} ((0,2420 \text{ V} - 0,24067 \text{ V})^2 + 2 \times (0,2400 \text{ V} - 0,24067 \text{ V})^2)} \\
&= 0,001155 \text{ V} = 1,155 \text{ mV}
\end{aligned}$$

Die prozentuale Abweichung zum Literaturwert zu

$$\Delta\varphi_{0,rel} = \left(1 - \frac{0,24067 \text{ V}}{0,2415 \text{ V}}\right) \times 100 \% = 0,34 \%$$

Analog zu Versuch 1 können hier Fehler durch verfälschte Konzentrationen der Lösungen durch unzureichendes Abspülen der Geräte oder Fehler bei der Herstellung entstehen.

Bonusaufgabe:

Das Vertrauensintervall für 95% berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}
\text{Vertrauensintervall} &= \mu \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,24067 \text{ V} \pm 1,96 \frac{0,001155 \text{ V}}{\sqrt{3}} \\
&= (0,24067 \pm 0,0013) \text{ V}
\end{aligned}$$

Versuch 1:

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konz. [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
E_0 gemessen [V]	0,5995	0,4742	0,4165	0,3872	0,3617
$y_{\pm}$ nach (3.17)					
$\frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{c}{c^0} \right)$					
linke Seite Gl. (3.19)					

6.7.23
C.Ö.

Versuch 2:

c [mol / l] AgNO_3	0.1	0.01	0.001
E_0 gemessen. [V]	0,4889	0,4383	0,3812
$y_{\pm}$ nach (3.17)			
φ_0 (Ag Ag ⁺) ber. [V]			
φ_0 (Kalomel) [V]			

23
6.7.23
C.Ö.