

Versuch 17: Elektrochemische Zellen

Durchgeführt am 08.06.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, die EMK verschiedener Zellen mit Elektroden 1. und 2. Art sowie von Konzentrationsketten zu messen. Die Diffusionspotentiale an Grenzflächen flüssig/flüssig werden gemessen und mit berechneten Werten verglichen. Abschließend wird der pH-Wert einer wäßrigen Probe anhand von Potentialmessungen an einer Glaselektrode bestimmt.

Theoretischer Hintergrund:

Aus der Differentialgleichung der Gibbs'schen freien Enthalpie

$$dG = -SdT + Vdp$$

erhält man für konstante Temperatur T nach Integration :

$$G_2 = G_1 + \int_{p_1}^{p_2} Vdp = G_1 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = G_1 + RT \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Dieser Zusammenhang gilt für ideale Gase, kann jedoch auch auf verdünnte Lösungen angewandt werden, deren Aktivitätskoeffizient f ungefähr gleich 1 ist.

Aus dem Zusammenhang zwischen Gibbs'scher freier Enthalpie und Elektromotorischer Kraft („Quellenspannung“)

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

mit der Faraday-Konstanten F (Ladung von 1 mol Elektronen, $F = 96484,5 \text{ C/mol}$)

erhält man für die EMK von Elektroden 1. Art (Metalle, die in eine Lösung eines ihrer Salze tauchen) :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(B^{z+}) - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(A^{z+})$$

Elektroden 2. Art sind Metalle, die in eine Lösung eines Anions tauchen, welches mit dem Metall ein unlösliches Salz bildet, wobei eben dieses unlösliche Salz gegenwärtig ist. Im beschriebenen Beispiel verwendet man die $\text{Ag} | \text{AgCl}$ -Elektrode, bei der ein Silberstab in eine KCl -Lösung taucht, in welcher festes AgCl suspendiert ist. Sie dient hier als Referenzelektrode, da die Standard- H_2 -Elektrode zu unhandlich ist.

Für die Berechnung der EMK von **Konzentrationsketten**, (identischen Metallen als Kat- und Anode, die in Lösungen ihres gleichen Salzes tauchen, welches jedoch unterschiedlich konzentriert ist. Triebkraft für die entstehung der Elektronenwanderung ist der Konzentrationsausgleich der Lösungen) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{höherkonzentriert}}}{a_{\text{niederkonzentriert}}}$$

Die gemessene Elektrodenspannung ist jedoch nicht mit der EMK identisch, da es zur Ausbildung von flächigen Dipolen aufgrund der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Kationen und Anionen. Um diesen Effekt bei der Rechnung zu kompensieren, wird das **Diffusionspotential** von der gemessenen Elektrodenspannung subtrahiert, um den wahren Wert für die EMK zu erhalten. Das Diffusionspotential E_{diff} berechnet sich nach *Henderson* für einwertige Kat- und Anionen wie folgt:

$$E_{\text{Diff}} = \frac{(u_K - u_A) \cdot RT}{(u_K + u_A) \cdot F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Für die Berechnung des pH-Wertes der Messlösung bedient man sich der Tatsache, dass der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Protonenpotential an einer Glaselektrode praktisch linear verläuft, soweit der pH nicht zu extrem wird (Werte über 9 und unter 2 lassen sich nicht mehr linear mit dem Potential in Beziehung setzen, da der Ionenaustausch an der Membran nicht mehr nur von Protonen bestimmt ist).

Durchführung und Auswertung:

Gemäß der Anweisung im Praktikumsmanuskript wird das Mikroprocessor-pH-Meter für die Messungen kalibriert und vorbereitet. Um die Messungen durchzuführen, werden Glasschnabelgefäße, in welchen die Elektroden befindlich sind, mit den jeweiligen Metallsalzlösungen befüllt; als Salzbrücke dient ein Becherglas mit einer der beiden Lösungen.

Folgende Meßergebnisse wurden erhalten:

Die Zellen sind so beschrieben, dass die linksstehende den jeweiligen Pluspol darstellen.

Cu | CuSO₄ (1n) || ZnSO₄ (1n) | Zn : **1097 mV**
 Cu | CuSO₄ (0,01n) || ZnSO₄ (1n) | Zn : **1064 mV**
 Cu | CuSO₄ (1n) || CuSO₄ (0,01n) | Cu : **38 mV**
 (Verbindung zwischen den Halbzellen war jeweils eine der beiden Lösungen.)

Ag | AgCl | KCl (1n) || ZnSO₄ (1n) | Zn : **1014 mV**
 KCl (1n) | AgCl | Ag || Cu | CuSO₄ (1n) : **-77 mV**
 KCl (1n) | AgCl | Ag || Cu | CuSO₄ (0,01n) : **-38 mV**

KCl (1n) | AgCl | Ag || Ag | AgCl | KCl (0,01n) : **-107 mV**
 (Verbindung zwischen den beiden Halbzellen war eine 1n KCl-Lösung.)

Ag | AgCl | HCl (0,01n) || HCl (1n) | AgCl | Ag : **-181 mV**
 (Verbindung zwischen den beiden Halbzellen war eine 1n HCl-Lösung.)

Um das Potential der Bezugselektrode zu berechnen, bedient man sich des folgenden Zusammenhangs:

$$E_{\text{Bezug}} = E^0(\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-)$$

Damit ergibt sich für das Potential der Bezugselektrode:

$$E_{Ag/AgCl/KCl(1n)} = 235,1 - 0,64 \cdot (t - 25^\circ C) mV$$

Für $T = 21^\circ C$ folgt:

$$E_{Ag/AgCl/KCl(1n)} = 235,1 - 0,64 \cdot (21^\circ C - 25^\circ C) mV = 237,66 mV$$

Daraus ergeben sich ohne Berücksichtigung der Diffusionspotentiale folgende Einzelpotentiale:

$$E_{Zn/ZnSO_4(1n)} = E_{ZnSO_4/Zn//Ag/AgCl/KCl} - E_{Ag/AgCl/KCl(1n)} = 237,66 mV - 1014 mV = -776,34 mV$$

$$E_{Cu/CuSO_4(1n)} = E_{CuSO_4(1n)/Cu//Ag/AgCl/KCl} - E_{Ag/AgCl/KCl(1n)} = 237,66 mV - (-77 mV) = 314,66 mV$$

$$E_{Cu/CuSO_4(0,01n)} = E_{CuSO_4(0,01n)/Cu//Ag/AgCl/KCl} - E_{Ag/AgCl/KCl(1n)} = 237,66 mV - (-38 mV) = 275,66 mV$$

Die EMK der drei zuerst gemessenen Zellen betragen demnach:

$$EMK_{Cu/CuSO_4(1n)//ZnSO_4(1n)/Zn} = E_{Cu/CuSO_4(1n)} - E_{Zn/ZnSO_4(1n)} = 314,66 mV - (-776,34 mV) = 1091 mV (1099 mV)$$

$$EMK_{Cu/CuSO_4(0,01n)//ZnSO_4(1n)/Zn} = E_{Cu/CuSO_4(0,01n)} - E_{Zn/ZnSO_4(1n)} = 275,66 mV - (-776,34 mV) = 1052 mV (1070 mV)$$

$$EMK_{Cu/CuSO_4(1n)//CuSO_4(0,01n)/Cu} = E_{Cu/CuSO_4(1n)} - E_{Cu/CuSO_4(0,01n)} = 314,66 mV - 275,66 mV = 39 mV (29 mV)$$

Die Werte in Klammern dahinter sind die theoretischen EMK, die sich aus der Nernstschen-Gleichung (Gleichung 17.14 im Skript) mit den angegebenen Normalpotentialen sowie unter Berücksichtigung der ebenfalls gegebenen Aktivitätskoeffizienten aus der Tabelle 17.1 ergeben.

Für die Ag / AgCl-Konzentrationsketten ergeben sich aus der Nernstschen-Gleichung (Gleichung 17.14 im Skript) folgende Potentiale ohne Berücksichtigung der Diffusionspotentiale folgende EMK:

$$EMK_{Ag/AgCl/KCl(1n)//KCl(0,01n)/AgCl/Ag} = 107 mV$$

$$EMK_{Ag/AgCl/HCl(0,01n)//HCl(1n)/AgCl/Ag} = 114 mV$$

Die Berechnung der Potentiale mit den Aktivitäten liefert bis auf bei der salzsauren Ag / AgCl-Konzentrationskette recht gute Übereinstimmungen mit dem gemessenen Werten. Die Begründung für diese markante Abweichung liegt in der sehr großen Beweglichkeit der H^+ -Ionen gegenüber den Chloridionen, woraus sich ein relativ großes Diffusionspotential ergeben sollte. Die Beweglichkeit der Kaliumionen ist hingegen der der Chloridionen sehr ähnlich, was ein geringes Diffusionspotential und somit auch eine geringe Abweichung vom theoretischen Wert erwarten läßt. Die folgenden Rechnungen sollen das stützen.

$$E_{Diff;HCl} = \frac{u_{H^+} - u_{Cl^-}}{u_{Cl^-} + u_{H^+}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} = 75 mV$$

Addiert man diesen Wert zu den oben errechneten 114 mV, dann ergibt sich eine EMK von 189 mV, was sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert (181 mV) übereinstimmt.

Für das Diffusionspotential der Ag / AgCl / KCl-Zelle ergibt sich:

$$E_{Diff, KCl} = -2,26 mV$$

Damit sinkt die EMK dieser Zelle auf 105 mV ab, was hier keine bessere Anpassung an den experimentellen Wert (107 mV) liefert.

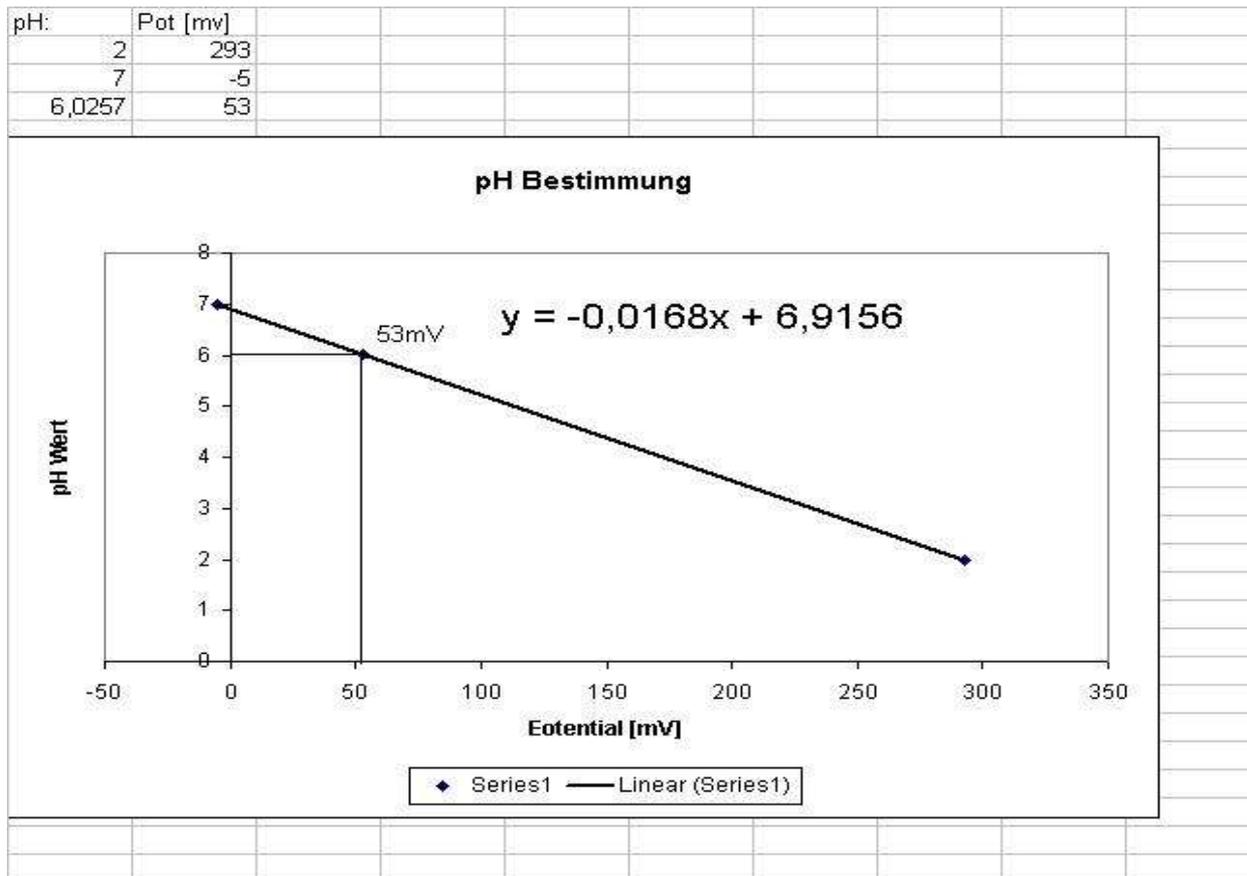
Letztendlich war noch der pH-Wert einer Meßlösung zu bestimmen. Mit einer Einstabmeßkette miteiner Ag / AgCl / KCl-Bezugselektrode wurden für die Pufferlösungen (pH 2 und 7) sowie für die Probe folgende Potentiale gemessen:

$$E_{\text{pH}2} = \mathbf{293\text{mV}}$$

$$E_{\text{pH}7} = \mathbf{-5\text{mV}}$$

$$E_{\text{Probe}} = \mathbf{53\text{mV}}$$

Zwischen dem pH-Wert und dem Potential der Glaselektrode besteht bei nicht allzu extremen pH-Werten ein linearer Zusammenhang.



Es ergibt sich ein Wert für die Messlösung von $\text{pH} = \mathbf{6,0257}$, was sich sehr gut mit dem vom pH-Wert gemessenen pH von $\mathbf{6,04}$ deckt.

Das Ziel des Versuches wurde erreicht, Unstimmigkeiten bzw. Fehler wurden nicht gefunden.

v.d.Hoff
Wagner