

Protokoll zu

Versuch 17: Elektrochemische Zellen**1. Versuchsziel**

Es sollen die EMK verschiedener Zellen mit Elektroden 1. Art und 2. Art sowie von Konzentrationsketten gemessen werden. Ebenso soll der pH-Wert einer unbekannten Lösung mit Hilfe einer Glaselektrode und zweier Lösungen mit bekanntem pH-Wert bestimmt werden.

2. Theoretische Grundlagen

Unter einem elektrochemischen Potential versteht man die Spannung, welche auftritt, wenn man ein Redoxpaar (Oxidationsmittel + Reduktionsmittel) über zwei Elektroden und eine Leitungsbrücke (Salzbrücke oder Überbrückungsgefäß mit Salzlösung) gegeneinander schaltet. Man spricht dann von einer elektrochemischen Zelle. Betrachtet man nur einen Redoxpartner (also entweder das Oxidationsmittel oder das Reduktionsmittel) mit seinem zugehörigen Gefäß sowie der jeweiligen Elektrode, so spricht man von einer Halbzelle. Das elektrochemische Potential kann auch negativ sein, in diesem Fall läuft der Redoxprozess unfreiwillig ab, die Reaktion verläuft also endergonisch, die Spannung muss erzwungen werden.

Die Herleitung der Formel für das elektrochemische Potential lässt sich über die Änderung der freien Enthalpie, welche bei Redoxprozessen ebenso wie bei jeder anderen chemischen Reaktion auftritt, bestimmen:

Für die Enthalpieänderungen in einer Halbzelle gilt:

$$dG = - SdT + Vdp$$

Für $T = \text{const.}$ folgt: $dG = Vdp$

Da V ebenfalls eine Funktion des Drucks p ist, muss V von p_1 bis p_2 nach p integriert werden. V muss hierbei durch einen Ausdruck, der p enthält, ersetzt werden, was über die ideale Gasgleichung möglich ist:

$$pV = nRT$$

Für 1-molare Umsetzungen gilt:

$$pV = RT \Rightarrow V = RT / p$$

Daraus folgt nach Integration:

$$dG = RT \ln (p_2/p_1) \text{ und } G_2 = G_1 + RT \ln (p_2/p_1)$$

$$\text{Gilt } p_1 = 1, \text{ so erhält man } G_2 = G^\circ + RT \ln (p_2/p_1)$$

Für nicht ideale Lösungen und nicht ideale Gase ist die Aktivität a anstatt p oder c einzusetzen, welche über die Gleichung $a = f \cdot c$ mit der Konzentration c verknüpft ist. f ist der Aktivitätskoeffizient, der einen Wert zwischen 0 und 1 besitzen muss.

Für die Enthalpieänderung über das gesamte Redoxsystem mit einem Redoxpaar A und B (wobei A zu A^{z+} oxidiert und B^{z+} zu B reduziert wird) gilt:

$$\Delta G = - G^\circ(A) + [G^\circ(A^{z+}) + RT \ln a(A^{z+})] + G^\circ(B) - [G^\circ(B^{z+}) + RT \ln a(B^{z+})]$$

Da A und B Feststoffe sind, setzt kann man deren Aktivität gleich 1 setzen, die verbleibenden G ersetzt man nun durch einen Ausdruck, welcher das elektrochemische Potential E enthält:

$$\Delta G = - z F \Delta E ; \quad z: \text{Ladung}, F: \text{Faradaykonstante} = |e^-| / L_A$$

Daraus folgt nun für das gesamte elektrochemische Potential einer Zelle:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/zF \ln a(B^{z+}) - RT/zF \ln a(A^{z+})$$

Das Vorzeichen von ΔE wird also durch $\Delta E = E_+ - E_-$ bestimmt, wobei E_+ das Potential des positiven Pols der Zelle und E_- das Potential des negativen Pols der Zelle ist, da sich nur dann für den Elektronenfluss vom Minus- zum Pluspol eine positive Spannung und eine negative freie Enthalpie ergibt, wie es sich für freiwillig ablaufende Prozesse gehört.

Die Standardpotentiale E° sind keine Absolutwerte, sondern relative Spannungspotentiale, die erhalten werden, wenn man die jeweiligen Komponenten gegen eine Wasserstoffelektrode setzt, welcher standardmäßig das Potential 0 zugeordnet wird.

Die bei Halbzellen verwendeten Elektroden werden durch folgende Schreibweise definiert:

Bsp. Cu-Elektrode in CuSO_4 -Lösung und Zn-Elektrode in ZnSO_4 -Lösung:



Die Schrägstriche stehen symbolisch für "Phasengrenzflächen".

Mit Hilfe von elektrochemischen Potentialen durch Redoxreaktionen lassen sich auch pH-Werte von Lösungen bestimmen. Ein typisches Messinstrument hierzu bildet die Glaselektrode:

Die aufgegewollene Glasschicht besitzt Na^+ Ionen (z.B. bei den basischen Oxiden als Netzwerkandler), welche durch H^+ Ionen ausgetauscht werden können. Innerhalb der Glaselektrode befindet sich ein Innenpuffer, sowie im Randbereich der Glaselektrode ein Bezugselektrolyt, welcher mit der Außenlösung über ein Diaphragma in Kontakt steht und gegen den das pH-abhängige Potential im Innenpuffer gemessen werden kann. Die Potentialdifferenz entsteht dadurch, dass die außerhalb der Glaselektrode zu bestimmende Lösung einen anderen pH-Wert besitzt als der Innenpuffer. Durch die Ionenaustauschprozesse entstehen dadurch an den Grenzflächen „Lösung/Glasmembran“ und „Glasmembran/Innenpuffer“ zwei Potentialsprünge, d.h. es bildet sich eine Konzentrations- und Ladungskette aus. Eicht man nur die Glaselektrode für zwei Lösungen bekannten pH-Wertes, so kann aus der Potentialdifferenz der beiden Lösungen der pH-Wert einer dritten Lösung berechnet werden.

3. Versuchsdurchführung und -aufbau

Es wird eine elektrochemische Zelle hergestellt, indem die jeweils gegeneinander zu setzenden Lösungen in je ein Schnabelgefäß gegeben werden, welche durch ein Überbrückungsgefäß und die jeweiligen Elektroden sowie dem Spannungsmessgerät zu einem geschlossenen Stromkreis verbunden werden.

Anschließend wird die auftretende Spannung gemessen.

4. Auswertung, Ergebnisse

Messergebnisse siehe Versuchsmitschrift!

Berechnung der restlichen Redoxpotentiale:

1.a) 17.27

- Zn | ZnSO₄ (1n) || KCl (1n) | AgCl | Ag +

$$E_4 = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Ag}} - E_4 = 237 \text{ mV} - 1040 \text{ mV} = - 803 \text{ mV},$$

$$\text{wobei } E_{\text{Ag}} = 235,1 - 0,64 (21,9 - 25) \text{ mV} = 237 \text{ mV}$$

1.b) 17.28

+ Cu | CuSO₄ (1n) || KCl (1n) | AgCl | Ag -

$$E_{\text{Cu}} = E_5 + E_{\text{Ag}} = 64 \text{ mV} + 237 \text{ mV} = 173 \text{ mV}$$

1.c) 17.29

+ Cu | CuSO₄ (0,01n) || KCl (1n) | AgCl | Ag -

$$E_{\text{Cu}} = E_6 + E_{\text{Ag}} = 28 \text{ mV} + 237 \text{ mV} = 265 \text{ mV}$$

2.a) 17.24

+ Cu | CuSO₄ (1n) || ZnSO₄ (1n) | Zn -

$$E_1' = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 301 \text{ mV} - (- 803 \text{ mV}) = 1104 \text{ mV}$$

2.b) 17.25

+ Cu | CuSO₄ (0,01n) || ZnSO₄ (1n) | Zn -

$$E_2' = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 265 \text{ mV} - (- 803 \text{ mV}) = 1012 \text{ mV}$$

2.c) 17.26

- Cu | CuSO₄ (0,01n) || CuSO₄ (1n) | Cu +

$$E_3' = E_{\text{Cu } 1} - E_{\text{Cu } 0,01} = 301 \text{ mV} - (265 \text{ mV}) = 36 \text{ mV}$$

3.a) 17.24

$$\begin{aligned}
 E_1' &= E^\circ + RT/zF \ln a(\text{CuSO}_4 \text{ 1n}) - RT/zF \ln a(\text{ZnSO}_4 \text{ 1n}) \\
 &= [0,337 - (-0,763) + (8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,044 \cdot 1) - (8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,047 \cdot 1)] \text{ V} \\
 &= [1,100 + 0,0127 \cdot (-3,12) - 0,0127 \cdot (-3,06)] \text{ V} = 1099,2 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

3.b) 17.25

$$\begin{aligned}
 E_2' &= E^\circ + RT/zF \ln a(\text{CuSO}_4 \text{ 0,01n}) - RT/zF \ln a(\text{ZnSO}_4 \text{ 1n}) \\
 &= [0,337 - (-0,763) + (8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,444 \cdot 0,01) - (8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,047 \cdot 1)] \text{ V} \\
 &= [1,100 + 0,0127 \cdot (-5,42) - 0,0127 \cdot (-3,06)] \text{ V} = 1070,03 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

3.c) 17.26

$$\begin{aligned}
 E_3' &= [0,337 - (-0,763) + (8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,044 \cdot 1) - 8,31451 \cdot 294,9) / (2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \\
 &\quad (\ln 0,444 \cdot 0,01)] \text{ V} \\
 &= [1,100 + 0,0127 \cdot (-3,12) - 0,0127 \cdot (-5,42)] \text{ V} = 1129,21 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

4.a) 17.30

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ (\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{0,01 \text{ n}}) - RT/F \ln 0,5 a(\text{KCl}_{0,01 \text{ n}}) - E^\circ (\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{1 \text{ n}}) - \\
 &\quad (- RT/F \ln a(\text{KCl}_{1 \text{ n}})) \\
 &= - RT/F \ln a(\text{KCl}_{0,01 \text{ n}}) - (- RT/F \ln a(\text{KCl}_{1 \text{ n}})) \\
 &= [-0,0254 \ln 0,902 \cdot 0,01 + 0,0254 \ln 0,611 \cdot 1] \text{ V} \\
 &= [-0,0254 (-4,7) + 0,0254 (-0,49)] \text{ V} \\
 &= 0,1069 \text{ V} = 106,9 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

Diffusionspotential:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Diff.}} &= [(u_K - u_A) \cdot RT] / [(u_K + u_A) + F] \cdot \ln (c_1 / c_2) ; u_i : \text{Beweglichkeiten, } c_1 > c_2 \\
 \Rightarrow E_{\text{Dif.}} &= [(7,61 - 7,91) \cdot 2452,0 / [(7,61 + 7,91) + 96485] \cdot \ln (1 / 0,01) \text{ V} \\
 &= 0,00226 \text{ V} = -2,26 \text{ mV} \Rightarrow E_{\text{gesamt}} = 104,64 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

4. b) 17.31

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ (\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}_{0,01 \text{ n}}) - RT/F \ln a(\text{HCl}_{0,01 \text{ n}}) - E^\circ (\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}_{1 \text{ n}}) - \\
 &\quad (- RT/F \ln a(\text{HCl}_{1 \text{ n}})) \\
 &= - RT/F \ln a(\text{HCl}_{0,01 \text{ n}}) - (- RT/F \ln a(\text{HCl}_{1 \text{ n}})) \\
 &= [-0,0254 \ln 0,903 \cdot 0,01 + 0,0254 \ln 0,805 \cdot 1] \text{ V} \\
 &= [-0,0254 (-4,7) + 0,0254 (-0,22)] \text{ V} \\
 &= 0,1138 \text{ V} = 113,8 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Dif.}} &= [(36,3 - 7,91) \cdot 2452,0 / [(36,3 + 7,91) + 96485] \cdot \ln (1 / 0,01) \text{ V} \\
 &= 0,075 \text{ V} = 75 \text{ mV} \Rightarrow E_{\text{gesamt}} = 188,8 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

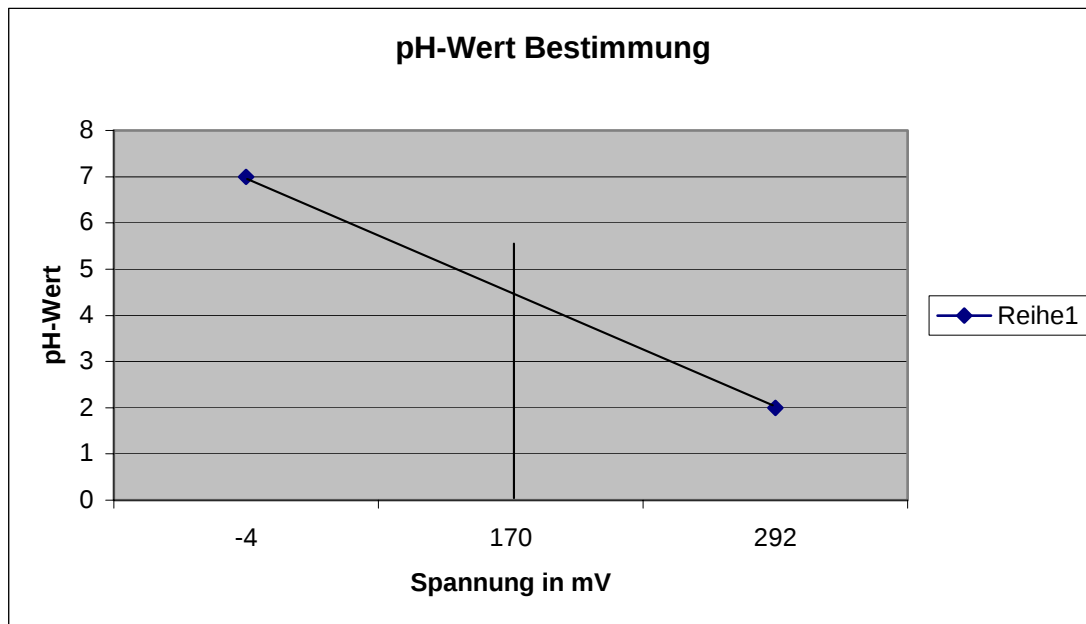
pH-Wert Bestimmung mit der Glaselektrode:

Spannung bei pH = 2 : 292 mV

Spannung bei pH = 7 : - 4 mV

⇒ die bei der Probenlösung gemessenen Spannung von 170 mV entspricht einem pH-Wert von 4,13, der tatsächlich gemessene pH-Wert beträgt 4,06.

Diagramm hierzu:



München, den 26.04.2004

Meyer Daniel

Atamer Abdullah