

Physikalisch-Chemisches Praktikum I

## Protokoll zu Versuch 17: Elektrochemische Zellen

### Theorie:

Die Potentialdifferenz einer elektrochemischen Zelle lässt sich aus den freien Enthalpien der beiden Halbzellen und der beim Transport der Elektronen von einem Pol zum anderen freiwerdenden bzw. gebrauchten Energie berechnen. Die Verknüpfung zwischen Freier Enthalpie  $G$  und der elektromotorischen Kraft der Zelle lautet:

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

Hierbei ist  $\Delta G$  die Änderung der freien Enthalpie bei einem Umsatz von einem Mol Elektronen und einer Potentialdifferenz von  $\Delta E$  und  $F$  die Faradaykonstante.

Das Potential einer Halbzelle mit einer Elektrode erster Art ist gegeben durch die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^0 + (R \cdot T / z \cdot F) \cdot \ln(a)$$

Mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$ , der Aktivität der Ionen in Lösung  $a$  und dem Standardpotential  $E^0$ . Da man aber weder für die freie Enthalpie noch für die Einzelpotentiale Absolutwerte angeben kann, hat man zur quantitativen Einordnung der Redoxpotentiale auf einen allgemeinen Bezugspunkt festgelegt. Danach ist das Standardpotential der Normalwasserstoffelektrode mit einer  $H^+$ -Ionenaktivität von eins gleich null gesetzt worden. Die Standardpotentiale  $E^0$  stellen somit eine Potentialdifferenz zur Normalwasserstoffelektrode unter Normalbedingungen dar.

Ein leichter handhabbares Bezugssystem stellt die im Versuch verwendete Silber / Silberchloridelektrode dar, die aus einem Silberdraht in einer  $KCl$ -Lösung besteht und mit Silberchlorid gesättigt ist. Als eine Elektrode zweiter Art wird ihr Potential durch das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid und die Chloridionenkonzentration bestimmt:

$$E = E^0(Ag^+/Ag) + (R \cdot T / F) \cdot \ln(L_{AgCl} / a_{Cl^-})$$

Die zwischen den Elektroden gemessene Spannung ist jedoch nicht gleich identisch mit der tatsächlichen EMK der Zelle. Verantwortlich hierfür sind Faktoren wie der ohmsche Widerstand der Lösung, Überspannungen und die Energie, die zur Überwindung der Phasengrenze zwischen den beiden Halbzellen erforderlich ist. Dieser Überführung genannte Effekt tritt zum Beispiel an Membranen und an im Versuch vorkommenden kapillaren Verbindungen auf.

Zusätzlich kann es bei einer Verbindung von Lösungen unterschiedlicher Konzentration zum Auftreten eines Diffusionspotentials kommen, das daraus resultiert, dass bei der Diffusion zum Konzentrationsausgleich Kationen und Anionen nicht gleich schnell durch die Lösung wandern. Je nach Situation addiert sich dann das Diffusionspotential mit positivem oder negativem Vorzeichen zur EMK dazu. Es lässt sich aus der Henderson'schen Gleichung für einen Elektrolyten mit einwertigem Kation und Anion berechnen:

$$E_{\text{Diff}} = \frac{u_K - u_A}{u_K + u_A} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Hier sind  $c_1$  und  $c_2$  die unterschiedlichen Konzentrationen auf beiden Seiten der Phasengrenze und  $u_K$  sowie  $u_A$  die Beweglichkeiten von Kation und Anion.

Durchführung / Auswertung:

Die EMK der Zellen wurden mit einem elektronischen Voltmeter gemessen. Die beiden Halbzellen waren mit ihren schnabelartigen Öffnungen (Kapillare) über eine Elektrolytlösung miteinander verbunden.

Es wurden folgende EMK gemessen:  
(Die Zellen sind so beschrieben, dass die linksstehende den jeweiligen Pluspol darstellen.)

Cu / CuSO <sub>4</sub> (1n) // ZnSO <sub>4</sub> (1n) / Zn	1102mV
Cu / CuSO <sub>4</sub> (0,01n) // ZnSO <sub>4</sub> (1n) / Zn	1072mV
Cu / CuSO <sub>4</sub> (1n) // CuSO <sub>4</sub> (0,01n) / Cu	34mV

(Verbindung zwischen den Halbzellen war jeweils eine der beiden Lösungen.)

Ag / AgCl / KCl (1n) // ZnSO <sub>4</sub> (1n) / Zn	1024mV
Cu / CuSO <sub>4</sub> (1n) // KCl (1n) / AgCl / Ag	73mV
Cu / CuSO <sub>4</sub> (0,01n) // KCl (1n) AgCl Ag	52mV
Ag / AgCl / KCl (0,01n) // KCl (1n) / AgCl / Ag	102mV

(Verbindung zwischen den beiden Halbzellen war eine 1n KCl-Lösung.)

Ag / AgCl / HCl (0,01n) // HCl (1n) / AgCl / Ag	188mV
---	-------

(Verbindung zwischen den beiden Halbzellen war eine 1n HCl-Lösung.)

Das Potential der Bezugselektrode beträgt:

$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl} (1\text{n})} = 237,02 \text{ mV}$$

Daraus ergeben sich ohne Berücksichtigung der Diffusionspotentiale folgende Einzelpotentiale:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 (1\text{n})} &= -787\text{mV} \\ E_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4 (1\text{n})} &= 310\text{mV} \\ E_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4 (0,01\text{n})} &= 289\text{mV} \end{aligned}$$

Die EMK der drei zuerst gemessenen Zellen betragen demnach:

$$\begin{aligned} \text{EMK}_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4 (1\text{n}) // \text{ZnSO}_4 (1\text{n}) / \text{Zn}} &= 1097\text{mV} (1099\text{mV}) \\ \text{EMK}_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4 (0,01\text{n}) // \text{ZnSO}_4 (1\text{n}) / \text{Zn}} &= 1076\text{mV} (1070\text{mV}) \\ \text{EMK}_{\text{Cu} / \text{CuSO}_4 (1\text{n}) // \text{CuSO}_4 (0,01\text{n}) / \text{Cu}} &= 21\text{mV} (29\text{mV}) \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} \text{EMK}_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl} (1\text{n}) // \text{KCl} (0,01\text{n}) / \text{AgCl} / \text{Ag}} &= 107\text{mV} \\ \text{EMK}_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{HCl} (0,01\text{n}) // \text{HCl} (1\text{n}) / \text{AgCl} / \text{Ag}} &= 114\text{mV} \end{aligned}$$

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<sup>+</sup>-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.

$$E_{\text{Diff, HCl}} = 75\text{mV}$$

Addiert man diesen Wert zu den oben errechneten 114mV, dann ergibt sich eine EMK von 189mV, was sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert (188mV) übereinstimmt. Dies ist auch logisch nachvollziehbar, da die aus der konzentrierteren Lösung, in der der Minuspol liegt, herausdiffundierenden H<sup>+</sup>-Ionen vorausseilen und das bestehende Potentialgefälle so noch verstärken.

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

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

Damit sinkt die EMK dieser Zelle auf 104mV ab, was auch hier eine nochmals eine verbesserte Anpassung an den experimentellen Wert (102mV) liefert. Aufgrund der jetzt leicht größeren Beweglichkeit der Anionen wirkt das Diffusionspotential jetzt der EMK entgegen.

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

$$E_{\text{pH2}} = 291\text{mV}$$

$$E_{\text{pH7}} = 0\text{mV}$$

$$E_{\text{Probe}} = 291\text{mV}$$

Zwischen dem pH-Wert und dem Potential der Glaselektrode besteht bei nicht allzu extremen pH-Werten ein linearer Zusammenhang. Dessen genaue Bestimmung mit anschließender Suche des entsprechenden pH-Wertes der Probe bleibt einem hier erspart, da deren pH-Wert offensichtlich gleich zwei ist.