



EMK

1 Versuchsinhalte

1.1 Versuchsziel

Elektrochemische Zellen, an deren Elektroden Reaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, werden als *GALVANIS*che Elemente bezeichnet (Direktumwandlung chemischer in elektrische Energie). Die hierbei ohne Stromfluss (hoher Widerstand des Spannungsmessers) an den Polen des *GALVANIS*chen Elements beobachtete (Klemmen-)Spannung bezeichnet man als elektromotorische Kraft (kurz EMK).

Grundlage für die Auswertung einer EMK ist die **NERNSTSCHE GLEICHUNG**. In diesem Versuch wird der Zusammenhang zwischen dieser Gleichung und den Standard-EMKs bzw. Bezugspotentialen, den Konzentrationen bzw. Aktivitäten, den Aktivitätskoeffizienten sowie den Löslichkeitsprodukten behandelt.

1.2 Lehrinhalt

Anstelle des **chemischen Potentials** muss zur thermodynamischen Beschreibung von Phasengleichgewichten bei geladenen Teilchen das **elektrochemische Potential** gewählt werden. Durch das Gleichgewicht zwischen fester Phase der Elektrode und flüssiger Phase der Lösung lässt sich die **Halbzelle** beschreiben, deren **GleichgewichtsgALVANISpannung** (Luigi Galvani: 9.9.1737 – 4.12.1798) bezogen auf eine **Bezugselektrode** (2. Halbzelle) durch Differenzbildung die **elektromotorische Kraft (EMK)** der Zelle bzw. des Elementes liefert. Die Abhängigkeit der EMK von der Elektrolytkonzentration soll in einer *GALVANIS*chen Zelle ermittelt werden. Die **NERNSTSCHE GLEICHUNG** (Walther H. Nernst: 25.6.1864 – 19.11.1941) dient als Grundlage für die Auswertung. Anschließend soll das **Löslichkeitsprodukt** berechnet werden.

Ein weiterer Teil dieses Versuches beschäftigt sich mit dem Auftreten und der Unterdrückung von problematischen **Diffusionspotentialen**, die an Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen entstehen. Dazu werden Elektrolytkonzentrationszellen mit und ohne **Überführung** eingesetzt, so dass auch **Überführungszahlen** bestimmt werden können. Der Versuch soll einige Grundlagen der **Potentiometrie** und Zusammenhänge zwischen der Thermodynamik und der Elektrochemie vermitteln.

1.3 Stichworte zur Vorbereitung

Chemisches und elektrochemisches Potential, GleichgewichtsgALVANISpannung, Diffusionspotential, Aktivitätskoeffizienten, pH-Wert, Löslichkeitsprodukt, Gibbs'sche Freie Enthalpie.

NERNSTSCHE GLEICHUNG, Spannungsreihe, elektrochemische Zelle, EMK-Messung, Konzentrations-, Druck- und Temperaturabhängigkeit der EMK, Standard-EMK, Enthalpie und Entropie von Zellreaktionen. Elektrodentypen (Elektrode erster und zweiter Art, Redoxelektrode, Gaselektrode, Glaselektrode).

Überführungszahl, Konzentrationszellen mit bzw. ohne Überführung, *HELMHOLTZSCHE* Doppelzelle.

1.4 Literatur

- [1] R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Deutsch. Verl. der Wiss., Berlin
 [2] W. J. Moore, Einführung in die Physikalische Chemie, de Gruyter-Verlag, Berlin
 [3] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
 [4] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie I; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

1.5 Mitzubringende Hilfsmittel

Zum Versuch sind Millimeterpapier, Geodreieck, ein Taschenrechner und Konzeptpapier mitzubringen.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Der elektrische Strom wird in Metallen normalerweise ausschließlich durch Elektronen, in Elektrolyten dagegen immer durch Ionen transportiert. Befinden sich Metalle und Elektrolyte im gleichen Stromkreis, so müssen Elektronen durch die Phasengrenzen treten (**FARADAYScher Strom**). Da die Aufnahme von Elektronen eine **Reduktion** und die Abgabe von Elektronen eine **Oxidation** bedeutet, ist eine Ladungsübertragung durch die Phasengrenzen stets mit chemischen Reaktionen verknüpft. Werden zwei Elektrodenleiter (**Elektroden**) in eine gemeinsame Elektrolytlösung oder in zwei (durch eine **Salzbrücke** oder eine poröse Trennwand (**Diaphragma**)) elektrolytisch miteinander verbundene Elektrolytlösungen getaucht und die beiden Elektroden metallisch miteinander verbunden, so erhält man eine **elektrochemische Zelle**. Laufen die Reaktionen an den Elektroden der elektrochemischen Zelle freiwillig unter Stromlieferung ab, so wird diese Zelle als **GALVANISches Element** (oder auch **GALVANISche Zelle** bzw. **GALVANISche Kette**) bezeichnet. Die Elektrode, an der die Oxidation erfolgt, heißt **Anode** (*ανόδος* = *Aufstieg*, die Elektronen steigen in der Elektrode zur „Stromquelle“ auf); die Elektrode, an der die Reduktion erfolgt, heißt **Kathode** (*καθόδος* = *Abstieg*). Bei der Anode treten Elektronen in die Elektrode *ein*; an der Kathode treten Elektronen aus der Elektrode *aus*, d. h. sie überschreiten die Phasengrenze zur flüssigen Phase.

Werden elektrochemische Reaktionen durch eine von außen angelegte Spannung erzwungen, so wird von einer **Elektrolyse** gesprochen und die elektrochemische Zelle als **elektrolytische Zelle** bzw. **Elektrolysezelle** bezeichnet, wobei definitionsgemäß die Anode nach wie vor diejenige Elektrode ist, an der die Oxidation stattfindet. Beim GALVANISchen Element ist die Kathode „positiv“ geladen, im Falle der Elektrolyse fließen über den äußeren Draht Elektronen in die Kathode, die damit „negativ“ geladen ist, und weiter über die Phasengrenze in die Grenzschicht der Lösung. Dadurch werden an der Kathode positiv geladene Ionen abgeschieden.

	Anode (<i>links</i>)	Kathode (<i>rechts</i>)
	Oxidationselektrode:	Reduktionselektrode:
	Elektronen treten aus der Lösung in die Elektrode ein.	Elektronen treten aus der Elektrode in die Lösung aus.
GALVANI-Element (Batterie)	– -Pol	+ -Pol
Elektrolysezelle	+ -Pol	– -Pol

2.2 Elektrochemisches Potential und GALVANISpannung

Das chemische Potential

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Gl. (2.1)}$$

der i -ten Komponente einer Mischphase ist die **freie Enthalpie** (genauer: partielle molare freie Enthalpie), um 1 mol dieser Komponente aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere der betrachteten Mischphase zu bringen.

Handelt es sich um eine elektrisch leitende Phase, so besitzt diese ein bestimmtes elektrisches Potential, das als **inneres Potential** bzw. als **GALVANIPOTENTIAL** φ der Phase bezeichnet wird. Dieses Potential wird auf einen übereinkunftsgemäß gewählten Nullwert bezogen. Diesen denkt man sich als einen Punkt, der unendlich weit entfernt von allen stofflichen Körpern im ladungsfreien Vakuum liegt. Werden nun 1 mol einer z_i -fach geladenen Komponente (Ion, Elektron) ins Innere einer auf dem Potential φ befindlichen Mischphase gebracht, so muss zusätzlich zu μ_i noch die elektrische Arbeit $\Delta W_{el} = z_i F \varphi$ aufgebracht oder frei werden (je nach Vorzeichen von z_i und φ). Die hiermit verbundene Gesamtarbeit wird als **elektrochemisches Potential** $\tilde{\mu}_i$ bezeichnet. Die Definition des elektrochemischen Potentials der i -ten Komponente lautet somit (mit z_i : Wertigkeit der Komponente i und F : FARADAY-Konstante):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi. \quad \text{Gl. (2.2)}$$

Befinden sich zwei Mischphasen α und β untereinander in direktem Kontakt, so besteht ein elektrochemisches Gleichgewicht dann, wenn das elektrochemische Potential jeder der zwischen beiden Systemen austauschbaren Komponenten i in beiden Phasen gleich ist:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad \text{für alle austauschbaren Komponenten } i. \quad \text{Gl. (2.3)}$$

Das System aus Elektrolytlösung und einer darin eingetauchten Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht wird **Halbzelle** genannt. Der einfachste Fall einer Halbzelle ist eine Metallelektrode, die in eine Lösung von Ionen dieses Metalls taucht. Wir betrachten im folgenden als Beispiel eine Cu-Elektrode, die in eine Lösung mit Cu^{2+} -Ionen taucht. Für Cu^{2+} -Ionen in Lösung (Elektrolyt = Ely) ergibt sich also mit $z_{\text{Cu}^{2+}} = +2$ als elektrochemisches Potential für die Phase α

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} = \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + 2F\varphi_{\text{Ely}} \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Für Elektronen in reinem Kupfermetall (Phase β : Cu) erhält man mit $z_e = -1$

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^0 - 1F\varphi_{\text{Cu}^{2+}}. \quad \text{Gl. (2.5)}$$

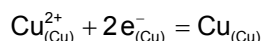
Nach Gl. (2.3) gilt zwischen den Phasen für die austauschbaren Komponenten ein elektrochemisches Gleichgewicht (nur Cu^{2+} -Ionen treten durch die Phasengrenze)

$$\text{Cu}_{(\text{Ely})}^{2+} = \text{Cu}_{(\text{Cu})}^{2+}$$

und somit

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Ely}} = \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Cu}} \quad \text{Gl. (2.6)}$$

In der Lösung liegen nur Cu^{2+} -Ionen vor. In der Elektrode besteht ein Gleichgewicht; daher muss für die chemischen bzw. elektrochemischen Potentiale gelten (geladene Teilchen: $\tilde{\mu}_i$, ungeladene Teilchen: μ_i)



mit

$$\tilde{\mu}_{(\text{Cu}^{2+})}^{\text{Cu}} + \tilde{\mu}_e^{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}.$$

Durch Kombination dieser Gleichungen ergibt sich das elektrochemische Gleichgewicht



Die Anzahl der bei dieser Reaktion ausgetauschten Elektronen erhält im folgenden die Bezeichnung n_e . Diese Größe ist generell identisch mit dem stöchiometrischen Koeffizienten der Elektronen in der Elektro-

denreaktion. Für die Elektrodenreaktion (Gl. (2.7)) an der Kupferelektrode ist $n_e = 2$. Ihre thermodynamische Gleichgewichtsbedingung ist (mit $a_{\text{Cu}} = 1$)

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Ely}} + 2\tilde{\mu}_e^{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^0 \quad \text{Gl. (2.8)}$$

Somit ergibt sich, wenn Gl. (2.2) für die elektrochemischen Potentiale benutzt wird:

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + \underset{\substack{\uparrow \\ z_{\text{Cu}^{2+}}}}{2F\varphi_{\text{Ely}}} + \underset{\substack{\uparrow \\ n_e z_e [z_e = 1]}}{2\mu_e^0 - 2F\varphi_{\text{Cu}}} = \mu_{\text{Cu}}^0 \quad \text{Gl. (2.9)}$$

Wertigkeiten z_i , stöchiometrische Koeffizienten ν_i und die Anzahl n_e der ausgetauschten Elektronen müssen zunächst prinzipiell unterschieden werden. An einer Elektrode stehen zwei elektrisch leitende Phasen in Kontakt. Die Differenz $\Delta\varphi$ der GALVAN/potentiale φ^α und φ^β zweier Phasen bezeichnet man als **GALVANISpannung**. Diese Potentialdifferenz ist nicht absolut messbar, sondern nur relativ bezogen auf eine weitere Elektrode. An sich haben also Absolutwerte der GALVAN/spannungen in der Praxis keine Bedeutung, sie sind aber für die Modellbetrachtung von Einzelelektrodenreaktionen und die daraus abgeleiteten Einzel-Elektrodenpotentiale nützlich. Eine direkte Messung der **GleichgewichtsGALVANISpannung** (Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung) ist nicht möglich, da das auf Potentialdifferenzen ansprechende Meßsystem in Kontakt mit beiden Phasen treten muss. Dabei treten automatisch weitere Zweiphasengrenzflächen mit weiteren GALVAN/spannungen auf. Der Kontakt des Messinstrumentes zur Lösungsphase enthält nämlich mindestens eine Phasengrenze Metall - Elektrolyt, an der sich ebenfalls ein elektrochemisches Gleichgewicht und damit eine GleichgewichtsGALVANISpannung einstellt. Eine stromlose Messung erfasst daher die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden I und II, an denen elektrochemische Gleichgewichte bestehen, und entsprechend die Differenz zweier GleichgewichtsGALVANISpannungen $\Delta\varphi_0(\text{I})$ und $\Delta\varphi_0(\text{II})$.

2.3 EMK und NERNSTsche Gleichung

Wir gehen vom oben geschilderten Beispiel einer Cu-Elektrode im Kontakt mit einer Cu^{2+} -Ionenlösung aus. Werden mit $\varphi_{(\text{Elektrolyt})}$ bzw. $\varphi_{(\text{Cu})}$ das GALVAN/potential der Elektrolytlösung bzw. des Metalls bezeichnet, so ergibt sich für den stromlosen Fall aus der Gleichgewichtsbedingung Gl. (2.8) mit Gl. (2.3) direkt die GleichgewichtsGALVANISpannung der Metallelektrode. Für die Kupferelektrode folgt also (nach der Definition: Elektronenleiter-Potential minus Elektrolyt-Potential) unter Verwendung von Gl. (2.9).

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_0 &= \varphi(\text{Cu}) - \varphi(\text{Ely}) \\ &= -\frac{1}{\underset{\substack{\uparrow \\ n_e}}{2F}} \underbrace{(\mu_{\text{Cu}}^0 - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \mu_e^0)}_{\Delta g^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})} + \frac{RT}{\underset{\substack{\uparrow \\ n_e}}{2F}} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{Gl. (2.10)} \\ &= \Delta\varphi_{00}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \end{aligned}$$

Hierbei sind $n_e = 2$ die **Äquivalentzahl** (Anzahl der ausgetauschten Elektronen) und $\Delta\varphi_{00}$ die **Standard-GleichgewichtsGALVANISpannung** (oder **StandardGALVANISpannung**), die durch

$$\Delta\varphi_{00} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + \mu_e^0 - \mu_{\text{Cu}}^0}{2F} = \frac{-\Delta g^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})}{2F} \quad \text{Gl. (2.11)}$$

gegeben ist. Die Standard-GleichgewichtsGALVANISpannung gibt den Unterschied der GALVAN/potentiale von Elektrode und Lösung für die Lösungsaktivität $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ an, wobei die Aktivität der Elektronen und der Cu^{2+} -Ionen im Metall (feste Phase) konventionsgemäß stets gleich 1 gesetzt wird.

Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden entspricht der Potentialdifferenz zweier Halbzellen und damit der Potentialdifferenz einer GALVAN/schen Zelle, die sich aus der Kombination zweier Halbzellen ergibt. Wenn kein Strom fließt und die Zelle reversibel arbeitet, dann wird die Potentialdifferenz der Zelle auch **elektromotorische Kraft (EMK)**; häufig auch als Symbol ΔE_0 ; das Δ -Zeichen kann auch weggelassen werden) oder kurz **Zellspannung** genannt:

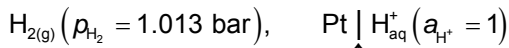
$$E_0 = \Delta\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_0(\text{II}) - \Delta\varphi_0(\text{I}) \quad \text{Gl. (2.12)}$$

Die Absolutwerte der GleichgewichtsGALVANISpannungen verschiedener Halbzellen sind nur bis auf eine

Anode : negative (-) Elektrode I (links)

reduzierte Form (Red)

oxidierte Form (Ox)



$$\Delta\varphi_0(\text{I}) = \Delta\varphi_{00}(\text{NHE}) = 0 \text{ V}$$

Kathode : positive (+) Elektrode II (rechts)

oxidierte Form (Ox)

reduzierte Form (red)



$$\Delta\varphi_0(\text{II})$$

Gl. (2.15)

Als Zellspannung oder EMK E_0 dieser Kette ergibt sich mit der Konvention $\Delta\varphi_0(\text{NHE}) = 0 \text{ V}$

$$E_0(\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}, \text{NHE}) = \Delta\Delta\varphi_0$$

$$= \Delta\varphi_0(\text{I}) - \Delta\varphi_0(\text{II})$$

$$= \Delta\varphi_0(\text{II}).$$

Gl. (2.16)

- Unter φ verstehen wir also das *GALVAN*potential einer Phase,
- unter $\Delta\varphi_0$ die *Differenz* von Galvanipotentialen (die Gleichgewichts*GALVAN*spannung) und
- unter E_0 (*EMK*, $\Delta\Delta\varphi_0$) die Differenz der *GALVAN*spannung zweier Halbzellen

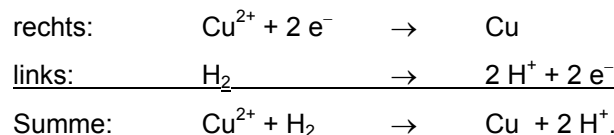
(Ist eine Elektrode auf die NHE-Elektrode bezogen, so kann diese Anordnung formal noch als eine einzige Halbzelle betrachtet und mit $\Delta\varphi_0(\text{X}, \text{NHE})$ bezeichnet werden).

Mit den Gln. (2.10) und (2.16) ergibt sich für eine **Metallionenelektrode** allgemein $[\text{Me}^{z+} + n_e e^- \rightarrow \text{Me}]$:

$$E_0(\text{Me} \mid \text{Me}^{z+}, \text{NHE}) = \Delta\varphi_0(\text{Me}^{z+}, \text{NHE}) = \Delta\varphi_{00}(\text{Me}^{z+}, \text{NHE}) + \frac{RT}{n_e F} \ln a(\text{Me}^{z+}) \quad \text{Gl. (2.17)}$$

Gl. (2.17) wird auch als **NERNSTSche Gleichung** einer Metallionenelektrode bezeichnet, die bei gegebener Temperatur die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Metallionenaktivität angibt. Das sich aus ihr errechnende E_0 wird das **Standard-Elektrodenpotential** oder **Normalpotential** genannt.

Entsprechend kann auch E_0 und E_{00} als Bezeichnungen gewählt werden, wenn eine Zelle mit der Standardwasserstoffelektrode gemeint ist. $E_0 = \Delta\varphi_{00}$ wird dann synonym als Standardelektrodenpotential benutzt. Für eine beliebige *GALVAN*sche Zelle ergibt sich die EMK aus der **Zellreaktion**. Die Zellreaktion selbst wird aus der Summe der Einzelelektrodenreaktionen erhalten, wobei immer auf gleiche Anzahl ausgetauschter Elektronen n_e bei der Formulierung der Reduktion und der Oxidation zu achten ist. Für die in Gl. (2.15) genannte Zelle gilt z.B. mit $n_e = 2$:



Die **elektrische Energie**, die die Zelle unter den gegebenen Bedingungen bei einem Formelumsatz zu liefern vermag, ist dabei gleich der Änderung der **freien Enthalpie** bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, also gleich der **freien Reaktionsenthalpie** Δg (Δ : bezogen auf den Formelumsatz der Zellreaktion), die hierbei auch als **reversible Reaktionsarbeit** (ohne Volumenarbeit) bezeichnet wird. Unter Beachtung der Vorzeichen-Konvention - für eine spontan ablaufende Reaktion ist $\Delta g < 0$, die EMK aber positiv - errechnet sich nach Gln. (2.2) und (2.12)

$$\Delta g = -n_e \cdot F \cdot E_0. \quad \text{Gl. (2.18)}$$

Unter Einbeziehung der **VAN'T HOFFSchen Reaktionsisothermen** ergibt sich daraus unmittelbar die **NERNSTSche Gleichung** für die reversibel arbeitende Zelle, die nach der Stockholm-Konvention allgemein lautet

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox}, \text{rechts})}{a(\text{Red}, \text{rechts})} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox}, \text{links})}{a(\text{Red}, \text{links})}. \quad \text{Gl. (2.19)}$$

Für eine Zelle mit der Standardwasserstoffelektrode ist der letzte Term definitionsgemäß Null; daraus folgt:

$$E_0 = E_{00} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \left(\prod_i a_i^{v_i} \right) = E_{00} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \sum_i v_i \ln a_i = E_{00} - \frac{0,059}{n_e} \cdot \sum_i \log a_i^{v_i} \quad \text{Gl. (2.20)}$$

Beachte: Die Terme nach dem Logarithmus in den Gln. (2.19) und (2.20) sind invers zueinander. Gl. (2.20) müsste in unserem Beispiel geschrieben werden als $E_0 = E_{00} + (RT/n_e F) \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$ (siehe auch Gl. (2.17)).

Unter *Standardbedingungen* ($T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$, neuerdings auch 1 bar , sowie für Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte mit der Aktivität 1) ist $E_0 = E_{00}$. Dieser Wert wird **Standard-EMK** oder **Normalspannung** einer Zelle genannt. Die Messung der EMK (auch kurz **Potentiometrie** genannt) erfolgt heute direkt mit elektronischen Digital-Voltmetern, die einen sehr großen Innenwiderstand ($> 10^9 \Omega = \text{G}\Omega$) besitzen, wodurch der Stromfluss vernachlässigbar klein wird. Für genauere Untersuchungen wird jedoch eine Potentiometerschaltung verwendet, die als **POGGENDORFSche Kompensationsmethode** bekannt ist.

2.5 Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten

Bei der Formulierung des chemischen Potentials der i -ten Komponente einer realen Mischphase (vgl. Gl. (2.1)) wurde die dimensionslose Aktivität a_i anstelle des **Molenbruchs** x_i verwendet. Aktivität und Molenbruch sind durch den **rationalen Aktivitätskoeffizienten** f_{0i} miteinander verbunden, der den Unterschied zwischen idealem und realem Verhalten repräsentiert:

$$a_i = x_i \cdot f_{0i} \quad \text{Gl. (2.21)}$$

Bezugszustand der realen Mischphase ist eine ideal (d. h. unendlich) verdünnte Lösung. Oft wird jedoch zur Angabe der Zusammensetzung einer verdünnten Lösung nicht der Molenbruch x_i verwendet, sondern die **Konzentration** c_i oder die **Molalität** m_i . Bezugszustand ist wieder die ideal verdünnte Lösung. Standardkonzentration für die Normierung dieser sog. *praktischen Aktivitätskoeffizienten* y_i ist $c_i^0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$. Für die Aktivität a_i gilt dann:

$$a_i = \frac{y_i \cdot c_i}{c_i^0} \quad \text{Gl. (2.22)}$$

Im folgenden wird die Aktivität a_i stets durch die Konzentration c_i und den Aktivitätskoeffizienten y_i ausgedrückt. Daraus ergibt sich für Gl. (2.20) als Elektrodenpotential:

$$E_0(X, \text{NHE}) = \Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{n_e F} \cdot \sum_i v_i \ln \frac{c_i}{c_i^0} + \frac{RT}{n_e F} \cdot \sum_i v_i \ln y_i \quad \text{Gl. (2.23)}$$

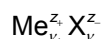
Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen (sog. **individuelle Aktivitäten** und **individuelle Aktivitätskoeffizienten**) können experimentell nicht bestimmt werden. Es lassen sich allerdings aus Zellspannungsmessungen **mittlere Aktivitäten** a_{\pm} und **mittlere Aktivitätskoeffizienten** y_{\pm} ableiten, wenn folgende Definition berücksichtigt werden:

$$a_{\pm} = \sqrt{(v_+ + v_-)} \sqrt{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}} \quad \text{Gl. (2.24)}$$

und

$$y_{\pm} = \sqrt{(v_+ + v_-)} \sqrt{y_+^{v_+} \cdot y_-^{v_-}} \quad \text{Gl. (2.25)}$$

Dabei bedeuten die v_+ und v_- die vorher erwähnte stöchiometrische Zusammensetzung nach



und die z_+ und z_- die Ionenwertigkeiten in der Verbindung. Am besten kann der Einfluss auf die n -te Wurzel in Gl. (2.24) durch folgendes Dissoziationsgleichgewicht verdeutlicht werden, das alle folgenden Gleichungen beeinflusst:



Mittlere Aktivitätskoeffizienten y_{\pm} können mit Hilfe von Näherungsbeziehungen, die aus der **DEBYE-HÜCKEL-Theorie** (Peter J. W. Debye: 24.3.1884 – 2.11.1966; Erich Hückel: 9.8.1896 – 16.2.1980) abgeleitet wurden, berechnet werden. Für verdünnte Lösungen mit **Ionenstärken** $I \leq 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ bei starken

Elektrolyten gilt das **DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz**:

$$\lg y_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \text{Gl. (2.27)}$$

wobei der Koeffizient A durch

$$A = \frac{e_0^3 \sqrt{N_A}}{(\ln 10) 4\pi (\epsilon_r \epsilon_0 kT)^{3/2} \sqrt{2}} \quad \text{Gl. (2.28)}$$

(für wässrige Lösungen bei 25 °C wird $A = 0,5093 \sqrt{l \text{ mol}^{-1}}$)

und die Ionenstärke I durch

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Gl. (2.29)}$$

gegeben sind. Für mäßig konzentrierte Lösungen ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1} < I \leq 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$) wird an Stelle von Gl. (2.27) die etwas bessere Näherung verwendet:

$$\lg y_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad \text{Gl. (2.30)}$$

mit

$$B = \sqrt{\frac{2e_0^2 N_A}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad \text{Gl. (2.31)}$$

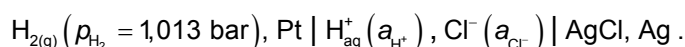
(für wässrige Lösungen bei 25 °C ist $B = 1.039 \cdot 10^8 \sqrt{\text{m mol}^{-1}} = 0,003286 \text{ pm}^{-1} \sqrt{l \text{ mol}^{-1}}$).

Der Parameter a repräsentiert die Summe der **effektiven Radien** des betrachteten Anions und Kations. Für die meisten Elektrolyte in wässrigen Lösungen bewegt sich a im Bereich von 300 - 400 pm und kann häufig ungefähr gleich 300 pm gesetzt werden. Für einen 1-1-Elektrolyten $\nu_+ = \nu_-$ bei 25 °C ergibt sich somit:

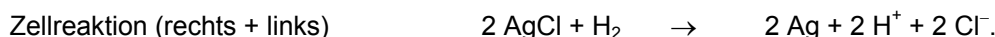
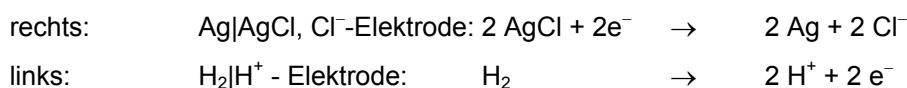
$$\lg y_{\pm} = -\frac{0,0593 \cdot \sqrt{l \text{ mol}^{-1}} \cdot \sqrt{c}}{1 + (0,003286 \text{ pm}^{-1} \sqrt{l \text{ mol}^{-1}}) \cdot 300 \text{ pm} \cdot \sqrt{c}} \quad \text{Gl. (2.32)}$$

2.6 Experimentelle Ermittlung von E_{00} und y_{\pm}

Wird die EMK einer **GALVANISCHEN** Zelle (bestehend aus zwei Halbzellen, die dieselbe Elektrolytlösung besitzen) bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen gemessen, so kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung die Standard-EMK E_{00} bestimmt werden. Wir betrachten die folgende Zelle:



Die Einzelelektrodenreaktionen werden aufgetrennt zu



Aus den Zellreaktionen wird die EMK abgeleitet:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{AgCl}} \cdot p_{\text{H}_2}}{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \quad \text{Gl. (2.33)}$$

Die Aktivität reiner freier Phasen wird konventionsgemäß gleich 1 gesetzt (Wahl als Standardzustand). Demnach sind die Aktivitäten des reinen Silbers und des Silberchlorids gleich 1. Ebenso soll der Partialdruck des Wasserstoffs dem Standardwert 1,013 bar entsprechen. Mit Gl. (2.22) für die Aktivität der Ionen folgt:

$$E_0 = E_{00} - \frac{RT}{n_e F} \ln \left[\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c^0} \right)^2 \left(\frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^0} \right)^2 \right] - \frac{RT}{2F} \ln(y_{\text{H}^+} \cdot y_{\text{Cl}^-})^2 \quad \text{Gl. (2.34)}$$

Werden die individuellen Aktivitätskoeffizienten y_i in erster Näherung durch die mittleren Aktivitätskoeffizienten y_{\pm} nach dem *DEBYE-HÜCKEL*schen Grenzgesetz ersetzt (siehe Gl. (2.20) und Gl. (2.27)), so ergibt sich für einen 1–1-Elektrolyten bei obiger Reaktion mit $c_{\text{Kation}} = c_{\text{Anion}}$, $\nu_+ = \nu_- = 1$ und $z_+ = z_- = 1$ unter Berücksichtigung von Gl. (2.27) ein auswertbarer Zusammenhang, der in Gl. (2.34) dargestellt ist. Die beiden Elektrodenreaktionen werden angeschrieben und es wird berücksichtigt, dass $n_e = 2$ ist, falls ν_{H^+} und ν_{Cl^-} jeweils gleich 2 werden. Da außerdem $c_{\text{Kation}} = c_{\text{Anion}}$ ist, ergibt sich durch Summation der Logarithmen ein weiterer Faktor 2. Somit lautet die *NERNST*sche Gleichung unter Berücksichtigung der einfachen *DEBYE-HÜCKEL*-Näherung

$$E_0 + \frac{2RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{c}{c^0} \right)^2 = E_{00} - \frac{4RT}{2F} \cdot (\ln 10) \cdot A \cdot \sqrt{c} \quad \text{Gl. (2.35)}$$

Wird nun die linke Seite der Gleichung gegen \sqrt{c} aufgetragen, so resultiert eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt E_{00} . Wenn die Standard-EMK E_{00} und die EMK-Werte E_0 für gegebene Elektrolytkonzentrationen bekannt sind, können die entsprechenden mittleren Aktivitätskoeffizienten y_{\pm} durch Vergleich mit Gl. (2.20) ermittelt und mit den nach Gln. (2.27) und (2.30) berechneten Werten verglichen werden.

2.7 Die EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen

Werden zwei gleiche Halbzellen, die denselben Elektrolyten in verschiedenen Aktivitäten (Konzentrationen) enthalten, zu einem *GALVAN*schen Element kombiniert, so resultiert eine **Elektrolyt-Konzentrationszelle**. Stehen die beiden Elektrolytlösungen über eine Membran bzw. ein Diaphragma miteinander in Kontakt, so bildet sich ein sog. **Diffusions-** oder **Flüssigkeitspotential** $\Delta\varphi_{\text{Diff}}$ aus. Ursache dafür sind die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. Zu beiden Seiten der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze bestehen unterschiedliche chemische Potentiale μ_i der gelösten Ionen, woraufhin ein Diffusionsvorgang in Richtung der verdünnten Lösung einsetzt. Anionen und Kationen des gelösten Elektrolyten diffundieren zunächst unabhängig voneinander und in der Regel unterschiedlich schnell. Ist z.B. die Diffusionsgeschwindigkeit der Anionen größer als die der Kationen, so entsteht in Diffusionsrichtung vor der Phasengrenze ein Überschuss negativer, hinter der Phasengrenze ein Überschuss positiver Ladung und somit ein zusätzlicher **GALVAN**potentialsprung $\Delta\varphi_{\text{Diff}}$ über die betrachtete Phasengrenze hinweg.

Das somit im Bereich der Phasengrenze wirksame elektrische Feld \underline{E} (vektorielle Größe) wirkt beschleunigend auf die zurückgebliebenen Kationen und bremsend auf die vorseilenden Anionen. Im stationären Zustand hat das Diffusionspotential $\Delta\varphi_{\text{Diff}}$ einen Betrag angenommen, der gerade so groß ist, dass beide Ionensorten gleich schnell durch die Phasengrenze transportiert werden. Da ein Diffusionspotential im Inneren einer Elektrolyt-Konzentrationskette von einer EMK-Messung miterfasst wird, ist dieses bei der Berechnung der Zellspannung zu berücksichtigen.

Die Berechnung des Diffusionspotentials erfolgt über die Aktivitäten a_i der in den aneinandergrenzenden Lösungen vorhandenen Ionen unter Einbeziehung der Überföhrungszahlen t_i . Für den einfachen Fall einer Elektrolyt-Konzentrationszelle, in welcher der Konzentrationsunterschied nicht zu hoch ist, sind die Überföhrungszahlen vom in der Phasengrenze betrachteten Ort in erster Näherung unabhängig und das Diffusionspotential kann durch den Ausdruck

$$\Delta\varphi_{\text{Diff}} = -\frac{RT}{F} \cdot \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \quad \text{Gl. (2.36)}$$

mit $a_i^\alpha > a_i^\beta$ beschrieben werden. Im allgemeinen Fall eines Diffusionspotentials grenzen Lösungen unterschiedlicher ionaler Zusammensetzung aneinander. Ferner sinkt die Konzentration einer betrachteten Ionensorte i über die Phasengrenze von einem festen Betrag praktisch auf den Wert Null ab, weshalb die Überföhrungszahl t_i innerhalb der Phasengrenze als eine Funktion des Ortes angesehen werden muss. Mit der **HENDERSON-Gleichung** (Laurence J. Henderson: 3.6.1878 – 10.2.1942)

$$\Delta\varphi_{\text{Diff}} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sum_i \frac{(a_i^\alpha - a_i^\beta) \cdot u_i \cdot |z_i|}{z_i}}{\sum_i (a_i^\alpha - a_i^\beta) \cdot u_i \cdot |z_i|} \cdot \ln \frac{\sum_i a_i^\alpha \cdot u_i \cdot |z_i|}{\sum_i a_i^\beta \cdot u_i \cdot |z_i|} \quad \text{Gl. (2.37)}$$

können nun über beliebige Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen auftretende Diffusionspotentiale berechnet werden, wobei zu beachten ist, dass diese Gleichung (aufgrund der bei ihrer Herleitung gemachten Voraussetzungen) nur eine Näherungslösung darstellt.

Die experimentelle Bestimmung von Diffusionspotentialen kann mit Hilfe von Elektrolyt-Konzentrationszellen erfolgen, da das Diffusionspotential in der gemessenen EMK enthalten ist. Für eine Elektrolyt-Konzentrationszelle mit kationensensitiven Elektroden gilt:

$$E_{\text{mit Überführung}} = E_{\text{ohne Überführung}} + \Delta\varphi_{\text{Diff}} = 2t_- \cdot \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \quad \text{Gl. (2.38)}$$

Für die experimentelle Unterdrückung des Diffusionspotentials gibt es zwei Möglichkeiten:

- Die beiden unterschiedlichen Lösungen treten nicht direkt miteinander in Kontakt, sondern werden über eine sog. **Salzbrücke** verbunden, die mit konzentrierter Elektrolytlösung annähernd gleicher Ionenbeweglichkeiten von Kationen und Anionen gefüllt ist (z.B. mit KCl).
- Zu den beiden aneinandergrenzenden Lösungen wird ein **Überschusselektrolyt** annähernd gleicher Ionenbeweglichkeiten von Kationen und Anionen zugegeben.

Vollständig verschwindet das Diffusionspotential nur bei **HELMHOLTZschen Doppelzellen** (Hermann L. Helmholtz: 31.8.1821 – 8.9.1894). Die EMK einer derartigen Elektrolyt-Konzentrationszelle ist gegeben durch

$$E_{\text{Doppelzelle}} = 2 \cdot \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \quad \text{Gl. (2.39)}$$

2.8 Verwendete Symbole

Leider wird in der Elektrochemie in den Lehrbüchern keine einheitliche Notation verwendet. Nachfolgend eine Liste der in dieser Versuchsanleitung verwendeten Symbole und ggf. die in Lehrbüchern der physikalischen Chemie anzutreffenden Bezeichnungen in Klammern dahinter.

a	Aktivität;	a_i	Aktivität der Komponente i
c	Konzentration;	c_i	Konzentration der Komponente i
e_0	Elementarladung (auch e)		
E	Energie		
E_0	Elektromotorische Kraft (EMK); genauer ΔE (auch E)		
E_{Kl}	Klemm(en)speisung;		
E_{00}	Standard-EMK		
F	Faraday-Konstante		
Δg	freie Reaktionsenthalpie		
I	Ionenstärke		
K	Gleichgewichtskonstante		
K_L	Löslichkeitsprodukt		
n	Elektrodenreaktionswertigkeit		
n_e	Äquivalentzahl		
p	Druck		
R	allgemeine Gaskonstante		
t	Überführungszahl;	t_i	Überführungszahl der Komponente i
T	absolute Temperatur		

ΔW_{el}	elektrische Arbeit	
y	Aktivitätskoeffizient(auch f);	y_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i (auch f_i)
z	Ionenwertigkeit;	z_i Ionenwertigkeit der Komponente i
ε	Dielektrizitätskonstante;	ε_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums;
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	
μ	chemisches Potential	
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential	
ν	stöchiometrischer Faktor;	ν_i stöchiometrischer Faktor der Komponente i
φ	GALVANI potential, allgemein elektrisches Potential	
$\Delta\varphi$	GALVANI spannung, allgemein Potentialdifferenz	
φ_0	Gleichgewichtspotential	
$\Delta\varphi_0$	GleichgewichtsGALVANI spannung (auch $\Delta\varphi$)	
φ_{00}	Standardpotential (auch φ^0)	
$\Delta\varphi_{00}$	StandardGALVANI spannung (auch $\Delta\varphi^0$)	
$\Delta\varphi_{\text{Diff}}$	Diffusionspotential	

Indizes:

0	bezogen auf den Gleichgewichtszustand (auch als Präfix)
00	bezogen auf den Gleichgewichtszustand unter Standardbedingungen
+;-	bezogen auf Kationen bzw. Anionen
i	laufender Index
I, II	bezogen auf die Halbzelle I bzw. II
red; ox	bezogen auf den oxidierten bzw. reduzierten Zustand

3 Geräte

3.1 Messgeräte

Die Geräte sind in einer Geräteanleitung, die bei den Versuchen ausliegt, ausführlich beschrieben. Die Messgefäße, das Digitalvoltmeter bzw. die Bedienung des Thermostaten mit Thermostatisierbecken werden dort beschrieben.

Für die Messung der Konzentrationsreihe (siehe Kapitel 4.3.2) wird eine Messzelle, die an den Thermostaten angeschlossen ist, benötigt. In diese werden die Ag|AgCl- und die Pt|H₂-Elektrode eingeführt. Für die Bestimmung des Elektrodenpotentials der Kalomel-Elektrode und für die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes verschiedener Silbersalze werden beide vorhandenen Zellen eingesetzt und diese mit der Salzbrücke (s. Abb. 5 und Abb. 7) verbunden, die mit Pfropfen von Agar-Agar abgeschlossen ist.

3.2 Messlösungen

Es stehen mehrere Stammlösungen und Messkolben zur Verfügung, die in der Geräteanleitung aufgeführt sind. Entsprechend müssen verschiedene Konzentrationen angesetzt werden (Alle diese Messkolben sind vom Betreuer vorbereitet und stehen zwischen den Messplätzen. Messen an einem Tag gleichzeitig mehrere Gruppen die EMK, so sollten die gleichen Lösungen **nicht** doppelt hergestellt werden. Sind eindeutig beschriftete Maßlösungen vorhanden, so kann auch auf solche, die vom Vortag noch vorhanden sind, zurückgegriffen werden).

3.3 Doppelzellen mit/ohne Überführung

Im Falle der Messung mit Zellen mit und ohne Überführung wird auf die in Abb. 6, Abb. 7 und Abb. 8 wiedergegebene Doppelzellenanordnung zurückgegriffen. Je nach der Zielsetzung der Messung wird

- entweder bei einer *HELMHOLTZ*schen Doppelzelle keine Salzbrücke, sondern zwei Ag|AgCl-Elektroden als Verbindung der Halbzellen
- oder eine Salzbrücke mit gesättigter KCl-Lösung eingesetzt.

Im Falle der Messung der Konzentrationszelle mit Überführung wird eine Doppelzelle mit Diaphragma zwischen den beiden Halbzellen verwendet.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Versuchsvorbereitung

4.1.1 Platinierung der Platinelektroden

Als **Platinierung** wird das Niederschlagen von Platin in fein verteilter Form auf einer Metalloberfläche bezeichnet, etwa durch elektrolytische Abscheidung von Platin-Ionen aus einer wässrigen Hexachloroplatin-(IV)-säure-Lösung. Dabei sind Oberflächenvergrößerungen um den Faktor 1000 erreichbar.

Die genaue Vorgehensweise ist in der Geräteanleitung beschrieben. Die platinieren Stiftelektroden dürfen nicht eintrocknen und werden in 0,1 N wässriger Salzsäure aufbewahrt.

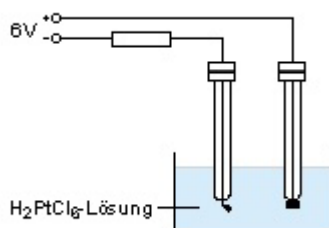


Abb. 1: Elektrolytische Zelle zur Platinierung einer Platinstiftelektrode.

4.1.2 Herstellung der Silber-Silberchlorid-Elektroden

Die beiden Ag|AgCl-Elektroden müssen nicht bei jedem Versuch neu hergestellt werden, sofern sie in wässriger 0,1 N Salzsäure aufbewahrt wurden. Eine Erneuerung des AgCl-Überzuges ist nur dann notwendig, wenn die Ag|AgCl-Elektrode in einen anderen Elektrolyten getaucht wurde oder wenn sie eingetrocknet ist.

Die genaue Vorgehensweise ist in der Geräteanleitung beschrieben.

Die fertige Ag|AgCl-Elektrode wird in wässriger 0,1 N Salzsäure aufbewahrt.

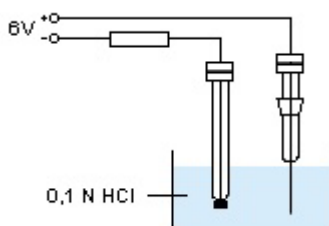


Abb. 2: Elektrolytische Zelle zur Herstellung einer Ag|AgCl-Elektrode.

4.1.3 Herstellung der Salzbrücken

Für den vorliegenden Versuch benötigen Sie zwei Salzbrücken, von denen die eine mit einer gesättigten wässrigen KNO_3 -Lösung und die andere mit einer gesättigten wässrigen KCl -Lösung gefüllt sein muss. Gehen Sie zur Herstellung entsprechend der Geräteanleitung vor. Die Salzbrücken müssen an den Enden mit Agar-Agar-Pfropfen verschlossen werden.

4.1.4 Einschalten der Geräte

Checkliste bei der Versuchsdurchführung:

- Kontrollieren Sie bitte, ob der Wasserhahn für das Kühlwasser aufgedreht ist.
- Prüfen Sie bitte, ob alle Geräte eingeschaltet sind, das Wasser im Thermostaten die richtige Temperatur hat, alle Messkolben vorhanden sind und die Elektroden bereitstehen.
- Außerdem wird sichergestellt, dass die $\text{Pt}|\text{H}_2$ - und die $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Elektrode in ihren Standgefäßen **voll mit ihren Lösungen bedeckt gewesen sind**
- Falls eine der Elektroden nicht vollständig bedeckt war, bitte den Betreuer benachrichtigen.
- **Da Sie mit Wasserstoff arbeiten, sind Rauchen und offenes Feuer verboten!**
- Das Ventil in der H_2 -Zuleitung muss zunächst geschlossen sein!
- Prüfen Sie zuerst, ob die richtige Messzelle am Thermostaten angeschlossen ist. Es muss sich um die einfache thermostatisierbare Messzelle handeln. Auf keinen Fall darf noch die thermostatisierbare Doppelmesszelle mit Diaphragma angeschlossen sein.
- Öffnen Sie bitte vorsichtig durch Bedienen des seitlichen Bajonettverschlusses das Unterteil der Messzelle. Spülen Sie die Messzelle gründlich mit destilliertem Wasser aus.
- Achten Sie bitte auch später beim Abnehmen des Unterteils der Messzelle darauf, die Elektroden nicht zu beschädigen!
- Nach dem gründlichen Abspülen der Messzelle mit destilliertem Wasser ist sie für die Bestimmung des E_{00} -Wertes bereit.

4.2 Bestimmung der EMK eines Daniell-Elements

Sie benötigen eine Cu-Elektrode, eine Zn-Elektrode, 0,1 M CuSO_4 -Lösung und eine 0,1 M ZnSO_4 -Lösung. Die Salzbrücke zwischen den beiden Teilzellen ist mit gesättigter KCl -Lösung gefüllt.

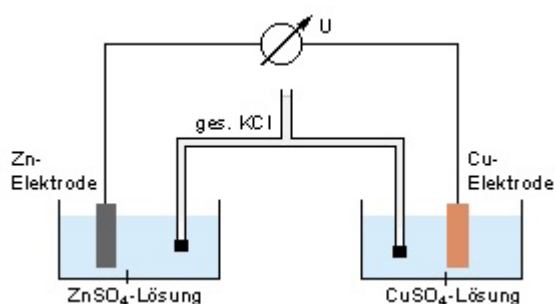
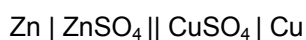


Abb. 3: Daniell-Element.

Die Messung der EMK erfolgt im nahezu stromlosen Zustand, da bei Stromfluss Veränderungen innerhalb der Kette auftreten würden, die eine Änderung der Zellspannung zur Folge hätten. Im vorliegenden Versuch wird für die EMK-Messung ein Digital-Multimeter mit hohem Eingangswiderstand verwendet.

- Verbinden Sie die Anode Ihrer *GALVANIS*chen Zelle mit der schwarzen Low-Buchse und die Kathode mit der roten Hi-Buchse des Messgerätes.
- Vor Beginn der ersten EMK-Messung müssen am Digital-Multimeter noch folgende Einstellungen vorgenommen werden, die dann für den gesamten Versuch beibehalten werden können: Bereichstasten: „2“, Funktionstasten: „DC“ (Direct Current: Gleichstrom bzw. Gleichspannung) und „V“ (Spannungsmessung in Volt). Mit Hilfe des schwarzen EIN/AUS-Schalters wird das Messgerät eingeschaltet, worauf die Anzeige des Gerätes sofort aufleuchtet (Netzstecker!).
- Diese Einstellungen können während des gesamten Versuches beibehalten werden.

4.3 Bestimmung von E_{00} (Ag|AgCl) und y_{\pm} (HCl)

4.3.1 Ansetzen der Lösungen

Stellen Sie fünf Salzsäurelösungen der Konzentrationen $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹ her. Diese Konzentrationen erhalten Sie, indem Sie Teile der wässrigen 0,1 N Salzsäure-Stammlösung entsprechend verdünnen. Verwenden Sie bitte dabei für die niedrigste Konzentration einen 1000 ml Messkolben, für die nächste Konzentration einen 100 ml Messkolben und für alle anderen Lösungen jeweils einen 50 ml Messkolben. Die Stammlösung selbst wird als die konzentrierteste Lösung auch vermessen.

Die benötigten Messkolben sollten vorher gründlich mit destilliertem Wasser und die verwendeten Pipetten mit der Stammlösung gespült werden.

- (1) Weshalb wählen Sie diese Konzentrationsreihe?
- (2) Berechnen Sie die \sqrt{c} -Werte für die Konzentrationen der 6 Salzsäurelösungen und tragen Sie diese zusammen mit den Konzentrationen in 0 ein.

4.3.2 Beginn der Messung mit der niedrigsten Konzentration

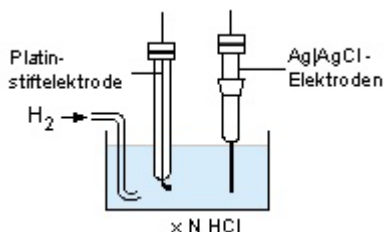


Abb. 4: **GALVANIS**che Zelle zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit der EMK.

Für die 6 Salzsäurelösungen als Elektrolyt wird folgende Kette eingesetzt:



- Spülen Sie vor jeder Messung die Messzelle (s. Abb. 4) einschließlich der Elektroden mit der jeweiligen Salzsäurelösung und füllen Sie danach erst die Zelle mit der entsprechenden Lösung auf.
- Bestimmen Sie als erstes die EMK für die Lösung mit der geringsten Konzentration.
- Nachdem die Messzelle mit der Lösung gefüllt wurde, wird vorsichtig das Absperrventil oberhalb der Messzelle geöffnet. Es wird der Gasstrom auf etwa 3 Blasen (aufsteigend von der Kapillare) pro Sekunde reguliert. Achten Sie darauf, dass das Wasserstoffeinleitungsrohrchen nicht zu weit vom Stift der Platinelektrode entfernt ist und die Elektrode gut mit Wasserstoff umspült wird.
- Nach etwa 10-15 Minuten hat sich die Platinelektrode unter atmosphärischem Druck mit Wasserstoff gesättigt und der Elektrolyt in der Messzelle die Temperatur des Thermostatwassers angenommen. Danach sollte sich am Messgerät ein konstanter EMK-Wert eingestellt haben (ein steigender oder fallender Messwert ist ein Zeichen dafür, dass sich die Zelle noch nicht im Gleich-

gewicht befindet).

- Nehmen Sie den Wert für die niedrigste Konzentration auf und tragen Sie ihn in 0 ein.
- Der Gashahn am Zuleitungsschlauch wird geschlossen und die Messzelle in das Abfallgefäß entleert.

4.3.3 Weitere Messungen für die höheren Konzentrationen

- Wiederholen Sie für die restlichen 5 Salzsäurelösungen den Versuchsablauf vom Spülen, Einfüllen, Äquilibrieren und Thermostatisieren bis hin zum Verwerfen der HCl-Lösung. Setzen Sie die Salzsäurelösungen in der Reihenfolge zunehmender Konzentration ein.

4.3.4 Elektrodenbehandlung nach der Bestimmung der Standard-EMK

- Zuerst wird der Wasserstoffhahn zur Einleitung in die Kapillare vor der Platinelektrode geschlossen. Dann wird der Betreuer benachrichtigt, damit er im Gasflaschenschrank das Hauptventil der Wasserstoffdruckflasche schließt.
- Die Platinelektrode wird gut mit destilliertem Wasser abgespült und in den vorgesehenen Ständer mit der Standlösung eingesteckt. Entsprechend wird die Ag|AgCl-Elektrode in ihrem Standgefäß aufbewahrt. Bitte beachten Sie die Bezeichnung an den Standgefäßen.

4.4 Bestimmung des Elektrodenpotentials (Kalomel-Elektrode in ges. KCl)

Es wird mit den zwei aufgebauten Messzellen und einem Stromschlüssel mit gesättigter Kaliumnitrat-Lösung folgende Kette erhalten:

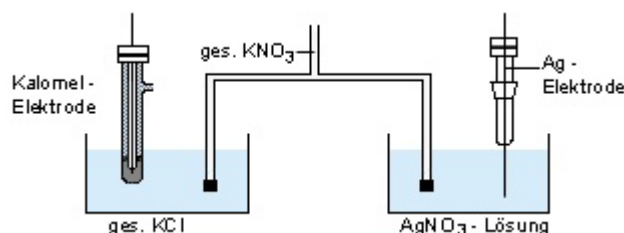


Abb. 5: GALVANISCHE Zelle zur Bestimmung des Elektrodenpotentials φ_0 .

- Es werden drei verschiedene wässrige Silbernitratlösungen mit den Konzentrationen 10^{-1} , 10^{-2} und $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ benötigt. Falls noch keine Lösungen vorhanden sind, stellen Sie bitte die beiden kleineren Konzentrationen durch Verdünnen der entsprechenden Teile einer 0,1 molaren Silbernitratmaßlösung unter Verwendung eines 1000 ml Messkolbens her. Die Salzbrücke mit gesättigter KNO_3 -Lösung soll verhindern, dass Cl^- -Ionen in die AgNO_3 -Lösung gelangen (**Fehlerquelle:** Bitte nehmen Sie für diesen Versuch die Ag-Elektrode und **nicht** die Ag|AgCl-Elektrode, da diese sonst bromiert bzw. jodiert wird).
- Messen Sie als erstes die EMK der Kette mit der 0,001 molaren AgNO_3 -Lösung in der rechten Halbzelle und tragen Sie den Wert in 0 ein.
- Messen Sie nun die EMK der Kette mit der 0,01 molaren AgNO_3 -Lösung.
- Messen Sie schließlich die EMK der Kette mit der 0,1 molaren AgNO_3 -Lösung.
- Nachdem Sie durch Öffnen des Bajonettverschlusses das Gefäß vorsichtig abgenommen haben, spülen Sie die rechte Zelle sehr gut mit destilliertem Wasser durch.

4.5 Potentiometrische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

4.5.1 Vorbereitung des Messaufbaus

In das linke Messgefäß wird eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung (vorheriger Versuch) und in das rechte Messgefäß eine 0,1 molare wässrige Kaliumchlorid-Lösung eingefüllt. Zu dieser Lösung werden zwei Tropfen einer 0,1 molaren Silbernitratlösung hinzugefügt. Für die Zelle gilt der Aufbau analog zu 0, es werden jedoch zur AgNO_3 -Lösung auch Br^- bzw. I^- -Ionen hinzugegeben:



- Dem Standgefäß wird die Kalomel-Elektrode entnommen. Stecken Sie die Kalomel-Elektrode in das äußere Loch des linken Messgefäßes und die **Silberelektrode** in das rechte Loch des rechten Standgefäßes. (In welcher der beiden Zellen befindet sich die Anode, die Sie mit der schwarzen Low-Buchse des Messgerätes verbinden müssen?)
- Verbinden Sie die beiden Messzellen durch die mit gesättigter Kaliumnitrat-Lösung gefüllte Salzbrücke.
- Verbinden Sie die Silberelektrode mit dem Messgerät.

4.5.2 Messungen

- Bestimmen Sie den EMK-Wert für die 0,1 molare KCl-Lösung und tragen Sie den Wert in 0 ein.
- Verfahren Sie danach ebenso mit einer wässrigen 0,1M KBr Lösung und einer wässrigen 0,1M KI-Lösung und tragen Sie die Ergebnisse für die gemessene EMK in 0 ein.

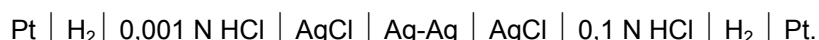
4.6 Messung der EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen

4.6.1 Ansetzen der Lösung

Stellen Sie sich durch Verdünnen eines entsprechenden Teiles der wässrigen 0,1 N Salzsäure eine 0,001 N Salzsäure (unter Verwendung eines 1 l-Messkolbens) her.

4.6.2 Elektrolyt-Konzentrationszelle ohne Überführung (HELMHOLTZsche Doppelzelle)

Messen Sie die EMK folgender Kette (entsprechend Abb. 6):



Achten Sie darauf, dass der Wasserstoffstrom in beiden Halbzellen gleich stark ist, d. h. dieselbe Anzahl von Blasen aufsteigt.)

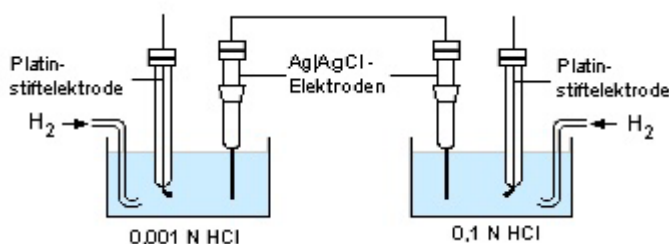


Abb. 6: Elektrolyt-Konzentrationszelle ohne Überführung (HELMHOLTZsche Doppelzelle).

4.6.3 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Salzbrücke

a) Messen Sie die EMK folgender Kette:

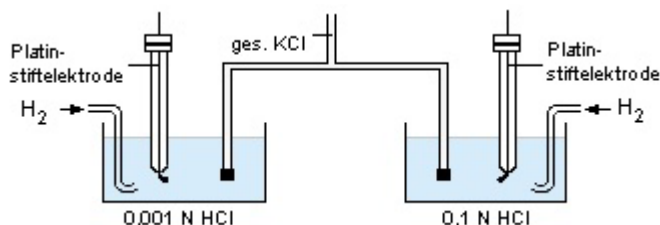
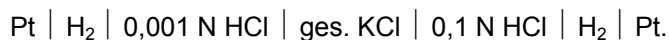
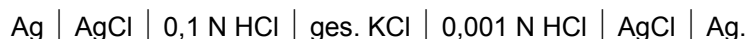


Abb. 7: Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Salzbrücke.

b) Ersetzen Sie in der obigen Anordnung die Wasserstoffelektroden durch zwei Silber-Silberchlorid-Elektroden und messen Sie die EMK der Kette:



4.6.4 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überführung

Verwenden Sie nun die Doppelmesszelle mit Diaphragma. Spülen Sie die eine Halbzelle mit 0,001 N Salzsäure und die andere Halbzelle mit 0,1 N Salzsäure und füllen Sie anschließend in beide Halbzellen jeweils 90 ml der entsprechenden Salzsäure. Tauchen Sie in beide Halbzellen je eine Platinstiftelektrode (die Sie zuvor mit der entsprechenden Salzsäure abspülen) und ein Wasserstoffeinleitungsrohrchen. Messen Sie die EMK dieser Kette



und achten Sie dabei darauf, dass der Wasserstoffstrom in beiden Halbzellen gleich stark ist, d.h. dieselbe Anzahl von Blasen aufsteigt.

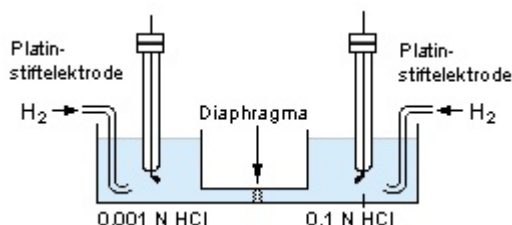


Abb. 8: Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überführung

4.6.5 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überschusselektrolyt

Geben Sie in beide Halbzellen der obigen Anordnung soviel Ammoniumnitrat ($M_G = 80,043 \text{ g mol}^{-1}$) zu, dass in jeder Halbzelle eine 0,1 M NH_4NO_3 -Lösung vorliegt. Rühren Sie die Elektrolytlösungen nach der NH_4NO_3 -Zugabe so lange mit einem Glasstab um, bis sich alles Ammoniumnitrat gelöst hat und bestimmen Sie danach die EMK der Kette.

4.6.6 Nach dem Versuch

- Nach Beendigung des Versuchs zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes entnehmen Sie bitte den beiden Messgefäßen die Kalomel- und die Silberelektrode und stecken sie in die entsprechenden Aufbewahrungsgefäße. Entleeren Sie die Salzbrücke in den Abfallbehälter und spülen Sie sie gut durch. Legen Sie die Salzbrücke in die Schublade unter dem EMK-Versuch. Nachdem die Messzellen gut durchspült worden sind, werden sie wieder mit den Bajonettverschlüssen an den Deckeln angebracht.
- Kontrollieren Sie, ob alle Ventile geschlossen sind und ob die Elektroden in den richtigen Standgefäßen stehen. Benachrichtigen Sie den Betreuer, damit er im Gasflaschenschrank das Hauptventil der Wasserstoff-Druckgasflasche schließt.

Bitte

- Prüfen Sie anhand der Geräteliste, ob alle Teile noch vorhanden sind und räumen Sie wieder alles in den Versuchsschrank,
- geben Sie Ihrem Betreuer den Schlüssel zurück,
- lassen Sie sich Ihre Messreihen vom Betreuer gegenzeichnen.
- Beginnen Sie möglichst bald mit der Auswertung!

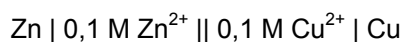
5 Auswertung

5.1 Bestimmung der EMK des Daniell-Elements

Bei allen Messungen beträgt die Messtemperatur 25 °C.

Auswertung 1: Bestimmen Sie Standard-EMK E_0 [V] des Daniell-Elements.

Auswertung 2: NERNSTschen Gleichung Gl. (2.20) die E_0 der GALVANischen Kette:



5.2 Bestimmung der EMK $E_{00}(\text{Ag}|\text{AgCl})$

Auswertung 3: Berechnen Sie in Gl. (2.35) aus den im Versuch verwendeten Konzentrationen jeweils das zweite Glied.

Auswertung 4: Mit Hilfe der gemessenen EMK-Werte und der gerade berechneten Werte kann nun die Standard-EMK E_{00} der Kette $\text{Pt}|\text{H}_2|x \text{ N HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ ermittelt werden. Tragen Sie dazu die Werte der linken Seite von Gleichung Gl. (2.35) als Funktion von \sqrt{c} auf und berechnen Sie über die Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus dem Ordinatenabschnitt die gesuchte Standard-EMK. Benutzen Sie für die lineare Regression das Windows-Programm *Origin*. Tragen Sie bitte die Ergebnisse in Tab. 1 ein.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5	6
Konz. [mol·l ⁻¹]						
\sqrt{c} -Werte						
E_0 gem. [V]						
$\frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$						
linke Seite von Gl. (2.35)						

Tab. 1: Tabelle für die verschiedenen HCl Messungen.

5.3 Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten y_{\pm} (HCl)

Auswertung 5: Berechnen Sie mit obigen HCl-Konzentrationen die mittleren Aktivitätskoeffizienten mit der einfachen sowie mit der weitergehenden Näherung (Gl. (2.27) und Gl. (2.32)) und tragen Sie die Werte in Tab. 2 ein.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5	6
Konz. [mol·l ⁻¹]						
\sqrt{c} -Werte						
y_{\pm} nach Gl. (2.27)						
y_{\pm} nach Gl. (2.32)						

Tab. 2: Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten.

5.4 Ermittlung des Elektrodenpotentials von Kalomel in gesättigter KCl

Auswertung 6: Berechnen Sie mit Hilfe von Gl. (2.20) das Elektrodenpotential der Silberelektrode für die drei angegebenen Konzentrationen. Die erforderlichen mittleren Aktivitätskoeffizienten erhalten Sie mit Gl. (2.32).

Auswertung 7: Mit den gemessenen EMK-Werten ergeben sich nach Gl. (2.20) drei Werte für das Potential der Kalomel-Elektrode in der gesättigten KCl-Lösung, aus denen der Mittelwert $\bar{\varphi}_0$ (Kalomel, ges. KCl) gebildet wird.

c [mol·l ⁻¹] AgNO ₃	0,1	0,01	0,001
E_0 (gemess.) [V]			
y_{\pm} nach Gl. (2.32)			
φ_0 (Ag AgCl) ber. [V]			
φ_0 (Kalomel) [V]			

Tab. 3: Ergebnisse für die Kalomelelektrode.

5.5 Potentiometrische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

Auswertung 8: Berechnen Sie das Potential der Silberelektrode in drei gesättigten AgX-Lösungen nach Gl. (2.20) und tragen Sie die Werte in Tab. 4 ein.

	AgCl	AgBr	AgI
E_0 (gemess.) [V]			
$\varphi_0(\text{Ag})$ [V]			
$a(\text{Ag}^+)$			
K_L			
ρK_L [$\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$]			
ρK_L (Lit)			

Tab. 4: Berechnung des Löslichkeitsproduktes.

Auswertung 9: Die Aktivität der Silberionen der drei AgX-Lösungen wird über die *NERNST*sche Gleichung Gl. (2.20) berechnet und in die Tabelle eingetragen. Das Löslichkeitsprodukt ergibt sich aus

$$K_L = a_c(\text{Ag}^+) \cdot a_c(\text{X}^-) = a_c(\text{Ag}^+) \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \gamma_{\pm}(\text{KX}) \quad (5.1)$$

Auswertung 10: Die mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}(\text{KX})$ sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Der Index „c“ in Gl. (5.1) zeigt, dass hier die Aktivitäten die Dimension einer Konzentration besitzen.

Auswertung 11: Bilden Sie den negativen dekadischen Logarithmus von den berechneten K_L -Werten und vergleichen Sie diese mit den entsprechenden Literaturwerten in Tab. 3. Tragen Sie alle Ergebnisse in Tab. 4 ein.

5.6 Die EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen

5.6.1 Elektrolyt-Konzentrationszelle ohne Überführung (HELMHOLTZsche Doppelzelle)

Auswertung 12: Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen, die Gesamtreaktion und die *NERNST*sche Gleichung für diese Kette. Vergleichen Sie die gemessene EMK mit der (aus Ihrem Vorprotokoll) berechneten.

5.6.2 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Salzbrücke

Auswertung 13: Diskutieren Sie die Funktionsweise der Salzbrücke anhand der *HENDERSON*-Gleichung Gl. (2.37). Vergleichen Sie die in Versuchsteil a) und b) gemessene EMK mit den übrigen EMK-Werten (für Elektrolyt-Konzentrationszellen).

5.6.3 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überführung

Auswertung 14: Berechnen Sie mit Hilfe der gemessenen EMK-Werte aus den Versuchsteilen 4.6.2 und 4.6.4 die Überführungszahlen von HCl und vergleichen Sie diese mit den in Tab. 4 gegebenen Literaturwerten aus Kap. 5.7 oder der Geräteanleitung.

5.6.4 Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überschusselektrolyt

Auswertung 15: Welche Auswirkungen hat die Zugabe des Überschusselektrolyten auf die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäurelösungen in den beiden Halbzellen und damit letztlich auf das Diffusionspotential? Betrachten Sie hierzu Gl. (2.37).

5.7 Literaturwerte

Halbzelle	$\varphi_0(\text{NHE})$ bzw. $\varphi_{00}(\text{NHE})$
Zn Zn ²⁺	- 0,7628 V
Cu Cu ²⁺	+ 0,3402 V
Ag Ag ⁺	+ 0,7996 V
Ag AgCl Cl ⁻ (für a(Cl ⁻) = 1)	+ 0,2224 V
Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻ (für ges. KCl)	+ 0,2415 V
Pt H ₂ H ⁺ (für pH 0; 1,013 bar)	0 V

Tab. 5: Standard-Potentiale und Bezugspotentiale gegen NHE bei 25 °C [Kap. 1.4, Ref. [4]].

c [mol l ⁻¹]	$y_{\pm}(\text{HCl})$	$y_{\pm}(\text{KCl})$	$y_{\pm}(\text{KBr})$	$y_{\pm}(\text{KI})$
1·10 ⁻³	0,9656			
1·10 ⁻¹	0,7964	0,771	0,777	0,799

Tab. 6: Experimentell erhaltene mittlere Aktivitätskoeffizienten für wässrige Lösungen bei 25 °C [Kap. 1.4, Ref. [4]].

X	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
K_L [mol ² l ⁻²]	1,6·10 ⁻¹⁰	6,3·10 ⁻¹³	1,5·10 ⁻¹⁶
pK_L	9,80	12,2	15,8

Tab. 7: Löslichkeitsprodukte wässriger AgX-Lösungen bei 25 °C [aus F. W. Küster und A. Thiel, Rechentafeln für die Chemische Analytik, de Gruyter-Verlag, Berlin].

t_+	$t_- (= 1 - t_+)$
0,821	0,179

Tab. 8: Überföhrungszahlen für Salzsäure (HCl) bei 25 °C (bezogen auf unendliche Verdünnung) [Kap. 1.4, Ref. [4]].

6 Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsinhalte	1
1.1	Versuchsziel	1
1.2	Lehrinhalt	1
1.3	Stichworte zur Vorbereitung	1
1.4	Literatur	2
1.5	Mitzubringende Hilfsmittel	2
2	Grundlagen	2
2.1	Allgemeines	2
2.2	Elektrochemisches Potential und GALVANISpannung	3
2.3	EMK und NERNSTsche Gleichung	4
2.4	Konventionen bezüglich der Darstellung einer GALVANischen Zelle	5
2.5	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten	7
2.6	Experimentelle Ermittlung von E_{00} und y_{\pm}	8
2.7	Die EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen	9
2.8	Verwendete Symbole	10
3	Geräte	11
3.1	Messgeräte	11

3.2	Messlösungen	11
3.3	Doppelzellen mit/ohne Überführung	12
4	Versuchsdurchführung	12
4.1	Versuchsvorbereitung	12
4.1.1	Platinierung der Platinelektroden.....	12
4.1.2	Herstellung der Silber-Silberchlorid-Elektroden	12
4.1.3	Herstellung der Salzbrücken	13
4.1.4	Einschalten der Geräte	13
4.2	Bestimmung der EMK eines Daniell-Elements	13
4.3	Bestimmung von E_{00} (Ag AgCl) und γ_{\pm} (HCl)	14
4.3.1	Ansetzen der Lösungen.....	14
4.3.2	Beginn der Messung mit der niedrigsten Konzentration.....	14
4.3.3	Weitere Messungen für die höheren Konzentrationen	15
4.3.4	Elektrodenbehandlung nach der Bestimmung der Standard-EMK	15
4.4	Bestimmung des Elektrodenpotentials (Kalomel-Elektrode in ges. KCl)	15
4.5	Potentiometrische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten.....	16
4.5.1	Vorbereitung des Messaufbaus.....	16
4.5.2	Messungen	16
4.6	Messung der EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen	16
4.6.1	Ansetzen der Lösung.....	16
4.6.2	Elektrolyt-Konzentrationszelle ohne Überführung (HELMHOLTZsche Doppelzelle)	16
4.6.3	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Salzbrücke	17
4.6.4	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überführung	17
4.6.5	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überschusselektrolyt.....	17
4.6.6	Nach dem Versuch	18
5	Auswertung.....	18
5.1	Bestimmung der EMK des Daniell-Elements	18
5.2	Bestimmung der EMK E_{00} (Ag AgCl)	18
5.3	Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} (HCl)	19
5.4	Ermittlung des Elektrodenpotentials von Kalomel in gesättigter KCl.....	19
5.5	Potentiometrische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten.....	20
5.6	Die EMK von Elektrolyt-Konzentrationszellen.....	20
5.6.1	Elektrolyt-Konzentrationszelle ohne Überführung (HELMHOLTZsche Doppelzelle)	20
5.6.2	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Salzbrücke	20
5.6.3	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überführung	20
5.6.4	Elektrolyt-Konzentrationszelle mit Überschusselektrolyt.....	20
5.7	Literaturwerte	21
6	Inhaltsverzeichnis	21