

A 23 Messung der elektromotorischen Kraft (EMK)

Aufgaben:

- I) Bestimmen Sie die EMK folgender Ketten:
- A.) Cu / 1,0 M CuSO₄ / ges. KCl – Lsg. / 1,0 M ZnSO₄ / Zn
 - B.) Cu / 1,0 M CuSO₄ / ges. KCl – Lsg. / 0,1 M CuSO₄ / Cu
 - C.) Zn / 1,0 M ZnSO₄ / ges. KCl – Lsg. / 0,1 M ZnSO₄ / Zn
 - D.) Cu / 1,0 M CuSO₄ / ges. KCl – Lsg. / AgCl / Ag
 - E.) Zn / 1,0 M ZnSO₄ / ges. KCl – Lsg. / AgCl / Ag
 - F.) Cu / 0,1 M CuSO₄ / ges. KCl – Lsg. / 0,1 M ZnSO₄ / Zn
- II) Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von AgCl.
- III) Bestimmen Sie aus der Temperaturabhängigkeit der EMK der galvanischen Kette F die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie.

Grundlagen:

Eine aus zwei Halbzellen aufgebaute galvanische Zelle ermöglicht es, die Arbeit, die eine chemische Reaktion leisten kann, in Form elektrischer Energie zu messen. Fließt während der Messung ein vernachlässigbar kleiner elektrischer Strom, arbeiten viele galvanische Zellen praktisch reversibel (letzteres kann durch ein hochohmiges Voltmeter erreicht werden, wobei typischerweise Eingangsströme $< 10^{-9}$ A fließen). Die elektrische Arbeit entspricht dann der maximal gewinnbaren Arbeit bzw. der freien Energie der zugehörigen Reaktion. Der potentialbildende Vorgang an einer Metallelektrode, die in die Lösung eines Salzes des gleichen Metalls eintaucht (Halbzelle), beruht auf dem Bestreben der Metallatome, sich mit den Ionen in der Lösung ins Gleichgewicht zu setzen.

Es gibt verschiedene Ansätze diesen Vorgang zu erklären, die alle auf die Nernstsche Gleichung führen:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \prod_i a_i^{v_i} . \quad (1)$$

$\Delta\varphi$: Potentialdifferenz

$\Delta\varphi^0$: Standardpotentialdifferenz

R: allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

z: pro Formeleinheit der Reaktion übertragene Ladung

F: Faraday-Konstante

a_i : Aktivität der Spezies i

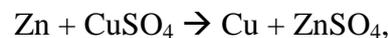
v_i : stöchiometrischer Faktor zur Spezies i

Üblicherweise werden die Messungen der EMK bei konstantem Druck durchgeführt. Die verrichtete Arbeit entspricht dann der freien Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E = -z \cdot F \cdot \Delta\varphi . \quad (2)$$

E: EMK

Am Beispiel des Daniell-Elements soll die Anwendung von Gleichung (2) verdeutlicht werden: Metallisches Kupfer taucht in eine wässrige CuSO_4 -Lösung, metallisches Zink in eine ZnSO_4 -Lösung. Beide Lösungen sind durch eine poröse Wand (Diaphragma) voneinander getrennt. Die Gesamtreaktion lautet dann



womit sich aus der Thermodynamik folgender Ausdruck für ΔG ergibt:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} . \quad (3)$$

Allerdings kann an der Grenzfläche zwischen den Halbzellen ein Diffusionsstrom von Ionen auftreten, der einen zusätzlichen Beitrag zu ΔG liefert und die gemessene EMK deutlich verfälschen kann. Die Größe dieses Diffusionspotentials hängt vom Unterschied der Beweglichkeit der Ionen in der Lösung ab. Für gleich große Beweglichkeiten der am Stromtransport beteiligten Ionen verschwindet das Diffusionspotential. Man verbindet deshalb die beiden Halbzellen oft nicht direkt, sondern durch einen sog. „Stromschlüssel“ (Salzbrücke), der mit einer hochkonzentrierten Elektrolytlösung gefüllt ist, deren Anionen und Kationen etwa gleich beweglich sind (z.B. KCl). Anstelle einer Grenzfläche zwischen den Elektrolyten entstehen auf diese Weise zwei Grenzflächen, an denen die Potentiale klein und entgegengesetzt gerichtet sind, so dass ihre Summe annähernd gleich null wird. Man spricht in diesem Fall von galvanischen Ketten ohne Überführung.

Mit Gleichung (1) folgt für die EMK

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}, \quad (4)$$

wobei analog zu Gleichung (3) die EMK in einen Standardwert E^0 und einen aktivitätsabhängigen Term zerlegt wird. E und E^0 können weiterhin in Einzelelektrodenpotentiale zerlegt werden:

$$E = \varphi_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}} \quad (5a)$$

$$E^0 = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 \quad (5b)$$

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \quad \varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} \quad (6a,b)$$

Da die Aktivitäten der reinen Metalle nicht von der Zusammensetzung der Lösung abhängen, kann der entsprechende Beitrag in das Standardpotential einbezogen werden:

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}} \quad \varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (7a,b)$$

Da die einzelnen Ionenaktivitäten nicht messbar sind, definiert man den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten eines Salzes A_xB_y als

$$\gamma_{\pm}^{(x+y)} = \gamma_+^x \gamma_-^y \quad (8)$$

und die mittlere ionische Aktivität als

$$a_{\pm}^{(x+y)} = a_+^x a_-^y \quad (9)$$

Für 1:1-Elektrolyte ergibt sich dann

$$a_{\pm} = a_+ = a_- = C \gamma_{\pm} \quad (10)$$

wobei C die molare Konzentration des Salzes ist.

Jetzt kann man bei bekannten Standardpotentialen die Aktivitätskoeffizienten aus EMK-Messungen ermitteln. Standardpotentiale können dabei im Bereich sehr niedriger Konzentrationen bestimmt werden, da in diesem Bereich das Debye-Hückelsche Grenzgesetz die Aktivitätskoeffizienten ausreichend genau beschreibt. Damit erhält man für das Daniell-Element:

$$E = \left(\varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 \right) - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_{ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm ZnSO_4}}{C_{CuSO_4} \cdot \gamma_{\pm CuSO_4}} \quad (11)$$

Standardpotentiale werden auf $T = 298,16 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ bei einer hypothetischen Konzentration von 1 mol/l bezogen. Als Referenz dient die Normal-Wasserstoffelektrode, deren Potential auf 0 V festgesetzt wurde. In der Praxis benutzt man anstatt der schwer zu handhabenden Wasserstoffelektrode gewöhnlich andere Referenzelektroden.

Während bisher nur Halbzellen mit verschiedenen Elektrolyten betrachtet wurden, können die Halbzellen auch den gleichen Elektrolyten in unterschiedlicher Konzentration enthalten. Für solche „Konzentrationszellen“ folgt aus analogen Überlegungen (z.B. für CuSO_4 -Lösungen der Konzentrationen C^1 und C^2):

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C^1_{\text{CuSO}_4} \cdot \gamma^1_{\pm\text{CuSO}_4}}{C^2_{\text{CuSO}_4} \cdot \gamma^2_{\pm\text{CuSO}_4}} \quad (12)$$

Unterscheiden sich die Konzentrationen nur wenig, sind die Aktivitätskoeffizienten etwa gleich und es folgt

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C^1_{\text{CuSO}_4}}{C^2_{\text{CuSO}_4}} \quad (13)$$

Durchführung:

Wichtig:

DIE TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNG ERST AM ENDE DES VERSUCHS DURCHFÜHREN (ABKÜHLZEIT).

Alle verwendeten Geräte sind nach Auswechseln der Lösungen und nach Beendigung des Versuchs gründlich mit destilliertem Wasser zu spülen!

Als Salzbrücke wird für die Versuchsreihen in Aufgaben I und II ein mit der entsprechenden Salzlösung durchtränktes Filterpapier verwendet. Hierzu wird vor Durchführung der einzelnen Messungen jeweils ein Filterpapierstück der benötigten Größe zurechtgeschnitten und solange in die Salzlösung gelegt, bis es vollständig von dieser durchnässt ist.

Die einzelnen Halbzellen werden in kleinen Bechergläsern angesetzt, die in das Stativ eingespannt werden (Achtung: Rührfähigkeit der Rührfische beachten!). Mit weiteren Klemmen werden die zuvor gereinigten Elektroden (Sandpapier verwenden) so in den

Bechergläsern positioniert, dass sie weder mit den Glaswänden noch mit den Rührfischen in Berührung kommen. Zuletzt wird die Salzbrücke in die Bechergläser eingehängt (Berührung mit den Elektroden unbedingt vermeiden!!!). Das Einsetzen der Salzbrücke markiert den Startpunkt der Messung. Die Salzbrücke ist nach **jeder** Einzelmessung auszutauschen.

Zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid werden bei gleichem Versuchsaufbau zwei Silberelektroden benutzt, die zunächst in gleichkonzentrierte Silbernitratlösungen (jeweils 2 ml 0,1 M AgNO_3 + 20 ml Wasser) eintauchen. Als „Salzbrücke“ wird 1 M KNO_3 -Lösung verwendet. Die Kette wird geschlossen (Eintauchen der Salzbrücke). Zu diesem Zeitpunkt sollte am Multimeter 0 mV abzulesen sein. Nun wird zu einer Halbzelle ein stöchiometrischer Überschuss von 3 ml 0,1 M KCl -Lösung hinzugegeben. Die EMK wird notiert.

Für Versuchsreihe in Aufgabe III werden zur Aufnahme der Elektrolytlösungen Glasgeräte verwendet, die am unteren Ende mit einer Fritte verschlossen sind. Als Salzbrücke fungiert eine in das thermostatisierbare doppelwandige Becherglas eingefüllte gesättigte Kaliumchloridlösung, in die beide Halbzellen (Fritten) eintauchen. Das Einsetzen der mit dem Multimeter verbundenen Elektroden definiert den Startpunkt der Messung. Für die temperaturabhängige Messung wird zuerst ca. 15 Minuten bei 25°C gemessen und dann, ohne die Messung zu unterbrechen, der Thermostat auf 50°C eingestellt. Die Messung wird fortgesetzt bis die Temperatur den eingestellten Endwert erreicht hat. In regelmäßigen Temperaturabständen wird die EMK abgelesen.

Auswertung:

Alle Ergebnisse sind zu diskutieren und mit Literaturwerten zu vergleichen!

- 1) Berechnen Sie aus den gemessenen EMK-Werten der Ketten A.) und D.) bzw. E.) die EMK der Kette E.) bzw. D.). Vergleichen Sie die Werte mit den gemessenen.
- 2) Beziehen Sie die Elektrodenpotentiale von $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ und $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ auf die Normalwasserstoffelektrode und ordnen Sie diese in einer Spannungsreihe an.
- 3) Berechnen Sie die EMK der Ketten B.) und C.) mit Gleichung (13). Vergleichen Sie die Werte mit den gemessenen.

- 4) Wiederholen Sie die Berechnung mit Gleichung (12) unter Verwendung der Aktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\pm CuSO_4}^{1M} = 0,041$, $\gamma_{\pm CuSO_4}^{0,1M} = 0,149$. Die Werte für $ZnSO_4$ sind der Literatur zu entnehmen.). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen.
- 5) Berechnen Sie aus der Stöchiometrie die Chloridionenkonzentration und der gemessenen EMK die Silberionenkonzentration. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von $AgCl$?
- 6) Berechnen Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung Enthalpie und Entropie der Reaktion bei Zimmertemperatur. Wie groß ist die Nutzarbeit ΔG bei dieser reversiblen Reaktionsführung? Wie groß ist der Wirkungsgrad des Daniell-Elements?

Was man wissen sollte:

- Fehlerquellen bei EMK-Messungen
- Elektroden 2. Art, Wasserstoffelektrode
- Diffusionspotential
- Überspannung
- Redoxpotential
- Spannungsreihe
- Nernstsche Gleichung
- Löslichkeitsprodukt
- chemische und elektrochemische Gleichgewichtsbedingung
- Temperaturabhängigkeit der EMK

Zusatzfrage:

Leiten Sie ausgehend von der elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung die Nernstsche Gleichung her.