

Universität zu Köln

Department Chemie

Physikalisch-Chemisches Praktikum

# **Elektromotorische Kraft Galvanischer Zellen**

**Wahlpflichtmodul Physikalische Chemie**

Sommersemester 2013

Betreuer: Yvonne Pütz

Raum: 250    Tel: 4548

# 1 Elektrochemie

Elektrochemie ist ein Teilgebiet der Chemie, welches sich mit Ladungen und deren Ladungsträgern, Ionen und Elektronen beschäftigt, wobei den Elektronen als Überträger der Ladung eine besondere Bedeutung zukommt. Die wohl bekannteste Anwendung der Elektrochemie sind Batterien und Akkumulatoren, deren Leistungsfähigkeit ein wichtiges Forschungsgebiet ist. Darüber hinaus gewinnt die Technik der Brennstoffzellen an wirtschaftlicher Bedeutung.

Elektrochemie findet in vielen Gebieten Anwendung. Im Bereich der Analytischen Chemie werden elektrochemische Zellen zum Beispiel verwendet, um Konzentrationen von Analyten zu bestimmen. Außerdem werden in der Organischen Chemie des Öfteren Elektrolysereaktionen durchgeführt, wie zum Beispiel die Kolbe-Elektrolyse. In Hinblick auf thermodynamische Daten können mit Hilfe der Elektrochemie thermodynamische Größen wie Aktivitätskoeffizienten, die Freie Standard-Reaktionsenthalpie oder Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

Die Überlappung von Chemie und Elektrizitätslehre hat allerdings auch für lebende Organismen eine weitreichende Bedeutung, da die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie zum Beispiel für die Leitung und Übertragung von Nervenimpulsen essentiell ist. Auch der Stoffwechsel durch Membranen wird durch unterschiedliche Potentiale gesteuert.

Strom, der durch den Elektronenfluss zustande kommt, kann mit relativ einfachen Mitteln gemessen werden und bietet sich daher als Messgröße an. Die Elektronen fließen aufgrund einer Redox-Reaktion, welche an zwei räumlich getrennten Orten abläuft, von einem Ort zum anderen. Es ist allerdings auch möglich, einen definierten Strom anzulegen und die Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen zu messen. Für die Elektrochemie wichtig sind dabei sämtliche Vorgänge, die an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolytlösung ablaufen, und alle Einflüsse auf diese Vorgänge.

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen einer galvanischen Zelle, in der eine Reaktion freiwillig abläuft, und einer Elektrolysezelle, bei der ein Strom angelegt wird, um eine Reaktion zu erzwingen. Diese beiden Arten von Zellen sind kombinierbar, wenn die Reaktion in beiden Zellen reversibel ist. Ein weit verbreitetes Beispiel für eine solche Kombination sind Akkumulatoren, zum Beispiel im Auto. Die freiwillige Reaktion läuft ab, wenn im Auto Strom benötigt wird, wenn der Motor ausgeschaltet ist, zum Beispiel für das Radio, für Licht oder zum Starten des Motors. Sobald der Motor läuft, wird der Akkumulator wieder aufgeladen, das bedeutet, die Reaktion in die nicht-freiwillige Richtung wird erzwungen.

## 2 Die elektrochemische Zelle

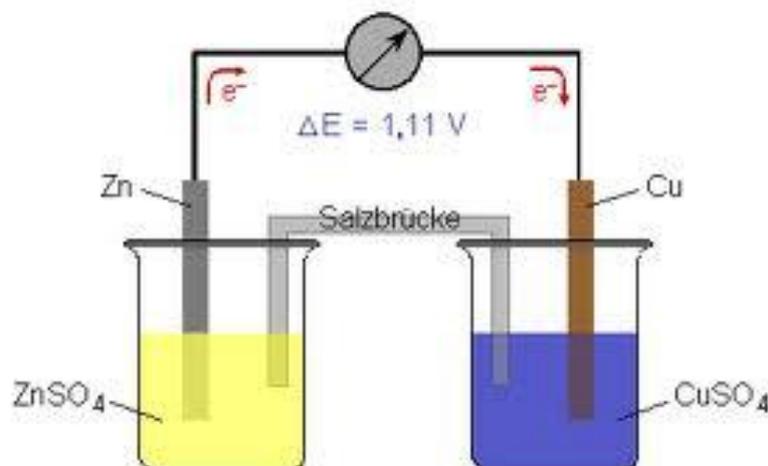
Eine elektrochemische Zelle besteht im Wesentlichen aus zwei den Strom gut leitenden Elektroden (z.B. aus Platin), welche in eine Elektrolytlösung eintauchen. Beide Elektroden sind mit einer Spannungsquelle verbunden, wobei man die Elektrode, die mit dem Minuspol verbunden ist, als *Kathode* bezeichnet, und die Elektrode, welche an den Pluspol angeschlossen ist, als *Anode* bezeichnet. Diese Nomenklatur gilt für eine galvanische Zelle; sie hängt jedoch auch davon ab, ob man eine galvanische Zelle oder eine Elektrolysezelle betrachtet. Wichtiger und vor allem allgemein gültig ist, dass die Elektrode, die den Analyt in der Elektrolytlösung reduziert, die Kathode ist, und dass die dementsprechend die Elektrode, die den Analyt oxidiert, Anode genannt wird. Allgemein gilt: Anionen wandern zur Anode, Kationen wandern zur Kathode.

Um den Stromfluss messen zu können, müssen die beiden Elektroden in Elektrolytlösungen tauchen, welche räumlich von einander getrennt sind, da sonst jeglicher Ladungsausgleich direkt über die Lösung führen könnte, was nicht messbar ist. Deswegen wird ein Aufbau aus zwei Halbzellen gewählt, welche zum Einen über eine Membran oder über eine Salzbrücke verbunden sind, um den Stromfluss zu ermöglichen, und zum Anderen über einen Elektronenleiter mit einem Strommessgerät. Erst dann, wenn der Stromkreis geschlossen ist, können Elektronen fließen.

Eine weitere wichtige Konvention ist, dass diejenige Halbzelle, in welcher die Reduktion stattfindet, nach rechts geschrieben wird. Im Allgemeinen steht daher die Elektrode bzw. Halbzelle, an der die Oxidation stattfindet, auf der linken Seite. Diese Konventionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

links	rechts
Anode	Kathode
Oxidation	Reduktion

Abbildung 1 zeigt einen den Konventionen entsprechenden schematischen Aufbau einer bekannten galvanischen Zelle, dem Daniell-Element.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau eines Daniell-Elements. Elektronen werden von einer Zinksulfat-Lösung zu einer Kupfersulfat-Lösung über einen Leiter übertragen, die dabei gemessene Potentialdifferenz beträgt 1,11 V.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, werden im Daniell-Element Elektronen von einer Zinksulfat-Lösung über eine Zinkelektrode zu einer Kupferelektrode in einer Kupfersulfat-Lösung geleitet. Die entsprechenden Halbreaktionen sind in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1:** Übersicht über die in einem Daniell-Element ablaufenden Reaktionen.

	Anode	Kathode
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
<b>Gesamtreaktion:</b>	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	

Um eine solche galvanische Zelle möglichst kompakt darstellen zu können, bedient man sich in der Elektrochemie einer eigenen, symbolischen Schreibweise. In dieser Schreibweise werden Phasengrenzen durch einen senkrechten Strich angegeben. Eine senkrechte Doppellinie steht für eine Phasengrenze, bei der die Diffusionsspannung beispielsweise durch eine Salzbrücke eliminiert wurde. Dabei ist es sowohl legitim, nur den Doppelstrich zu schreiben, als auch das Material der Salzbrücke zwischen zwei Doppelstrichen zu nennen. Im Allgemeinen bezieht sich das erste Symbol auf das Zuleitungsmaterial der Elektrode der linken Halbzelle, wobei diese Information aber auch des Öfteren weggelassen wird. Danach werden alle an der Halbreaktion beteiligten Spezies genannt. Dann, von einem Doppelstrich getrennt, wird die andere Halbzelle in umgekehrter Reihenfolge beschrieben, wobei das letzte Symbol wieder das Material des Leiters darstellt. Der Konvention folgend steht dabei das Reduktionsmittel links, das Oxidationsmittel rechts. Schematisch gesehen könnte eine Zelle folgendermaßen aussehen:



Oder für das Daniell-Element:

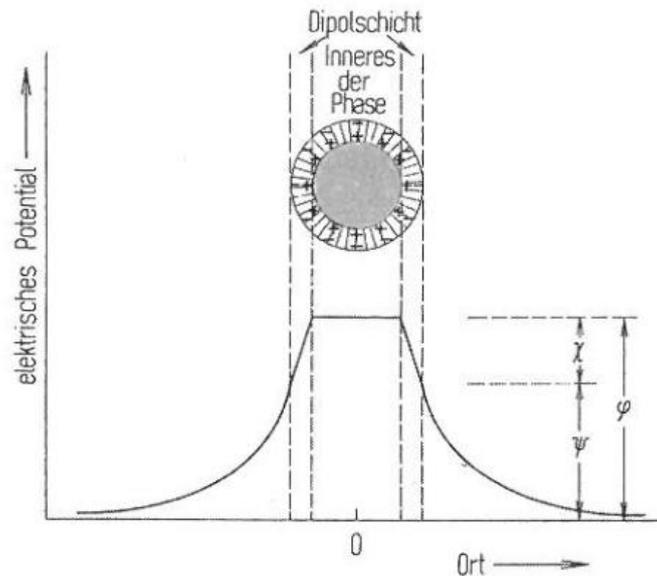


Alternativ für die Ionen  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  kann natürlich auch das jeweilige Salz angegeben werden.

### 3 Elektrochemische Doppelschichten und Potentiale

In der Elektrochemie ist es sehr wichtig, die Bedeutung der elektrochemischen Doppelschichten zu verstehen, da sich diese unter Umständen auf die Messung auswirken können.

Um die Entstehung der verschiedenen Potentiale nachvollziehen zu können, orientieren wir uns an Abbildung 2. Dort dargestellt ist eine elektrisch leitende, kugelförmige Phase, zum Beispiel eine Metallkugel.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der elektrischen Potentiale  $\chi$ ,  $\psi$  und  $\phi$ , dargestellt für eine elektrisch leitende kugelförmige Phase.

Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, setzt sich das elektrische Potential  $\phi$  aus dem inneren elektrischen Potential  $\chi$  und dem äußeren elektrischen Potential  $\psi$  zusammen. Das äußere elektrische Potential entsteht, weil die in der Phase vorliegenden Ladungen ein elektrisches Feld erzeugen. Dabei definiert die Arbeit, die erforderlich ist, um eine Einheitsladung aus dem Unendlichen bis dicht an die Oberfläche heranzubringen, das äußere elektrische Potential  $\psi$ . Somit repräsentiert das äußere elektrische Potential eine Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten im gleichen Medium.

Das Oberflächenpotential ist ebenfalls über eine elektrische Arbeit definiert, nämlich die Arbeit, die notwendig ist, um eine Einheitsladung von einem Punkt außerhalb der Phase (aber nahe an der Oberfläche) ins Innere zu transportieren. Bei diesem Transport wird eine Phasengrenze überschritten. Da es keine Ladung gibt, die nicht an Masse (z.B. Elektronen) gebunden ist, wird bei diesem Vorgang auch Masse übertragen.

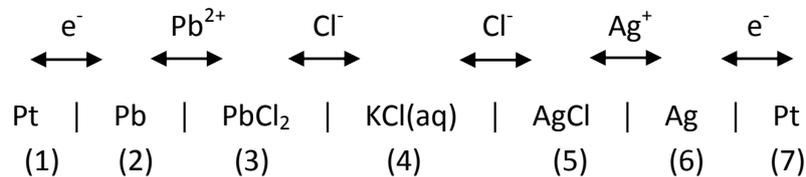
Dementsprechend ist das innere elektrische Potential  $\phi$  definiert über die Arbeit, die notwendig ist, um eine Einheitsladung von einem Punkt unendlich weit entfernt in die Phase zu transportieren.

Die Anordnung von geladenen Teilchen um die Elektrode herum kann für eine Messung von Bedeutung sein, da das aus den Ionen resultierende elektrische Feld Auswirkung auf die Diffusion innerhalb der Lösung hat. So wird die Diffusion herannahender Teilchen, welche aufgrund der entgegengesetzten Ladung zur Elektrode diffundieren, durch elektrostatische Abstoßung mit jenen Ionen behindert, welche sich schon, in erhöhter Konzentration, in der Nähe der Elektrode befinden. Besonders bei Messungen von kleinen Konzentrationen von Ionen kann es durch solche Effekte zu Störungen der Messung kommen.

Die *Elektromotorische Kraft* (EMK) setzt sich additiv aus den Gleichgewichtsspannungen an den einzelnen Phasengrenzen zusammen. Das bedeutet, dass die Messung der EMK erfordert, dass alle Gleichgewichte eingestellt sind und kein Strom zwischen den beiden Halbzellen fließt.

## 4 Reversible galvanische Zellen

Wie hängen die elektrischen Potentialdifferenzen benachbarter Phasen ( $\varphi^\beta - \varphi^\alpha$ ), die nicht direkt messbar sind, mit messbaren Größen zusammen? Dazu betrachten wir ein geschlossenes System, das folgendermaßen aufgebaut ist:



Dieses System ist in folgender Weise spezifiziert:

- Alle Phasen sind elektrische Leiter.
- Die Phasen (2)...(6) stehen mit zwei benachbarten Phasen in Kontakt.  
(Die Dampfphase ist in diesem Zusammenhang unwesentlich)
- Die Endphasen – Phase (1) und Phase (7) – sind identische metallische Leiter.
- Unter den Phasen (2)...(6) befinden sich Ionenleiter.
- Jedes Paar benachbarter Phasen hat eine elektrisch geladene Teilchensorte (Ionen bzw. Elektronen) gemeinsam, die durch die gemeinsame Phasengrenze hindurchtreten kann.

Ein solches System bezeichnet man als reversible galvanische Zelle. Fließt ein elektrischer Strom durch das System, so findet im Inneren des Systems eine chemische Umsetzung statt, weil die elektrische Stromleitung in den nichtmetallischen Phasen durch Ionen bewirkt wird.



Da die beiden Endphasen (1) und (7) chemisch identisch sind, ist die Potentialdifferenz ( $\varphi^{(7)} - \varphi^{(1)}$ ) eine messbare Größe. Für die Thermodynamik ist nur der Wert dieser Größe von Interesse, der im stromlosen Zustand gemessen wird.

## 5 Die Nernst Gleichung und ihre Verwendung

Die Grundgleichung der Elektrochemie ist die Nernst-Gleichung:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{Formel 1}$$

Dabei ist  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Die Indizes  $i$  stehen für die Komponenten der Reaktion mit ihrem jeweiligen stöchiometrischen Vorfaktoren  $v_i$ .  $z$  bezeichnet die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen.  $E^0$  ist die Standard-Zellspannung, deren Wert für viele Systeme in der Elektrochemischen Spannungsreihe tabelliert ist.

Da  $E^0$  für ein System konstant ist, verknüpft diese Gleichung die Leerlaufspannung  $E^0$  einer Zelle mit der reversiblen Zellspannung  $E$ . Diese wiederum ist über folgende Gleichung mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  verknüpft:

$$\Delta G = -zFE \quad \text{Formel 2}$$

Man sieht, dass die freie Reaktionsenthalpie mit dem Faktor  $zF$  proportional zur reversiblen Zellspannung ist. Das Minuszeichen resultiert aus der Konvention, dass die Zellspannung bei einer von selbst ablaufenden Reaktion als positiv angenommen wird, die Reaktionsenthalpie in diesem Fall aber negativ ist. Natürlich gilt Formel 2 auch für das Standard-Zellpotential und die Standard-Reaktionsenthalpie.

Die Proportionalität zwischen freier Reaktionsenthalpie und reversibler Zellspannung kann genutzt werden, um verschiedene Abhängigkeiten der reversiblen Zellspannung zu verstehen. Unter Berücksichtigung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Formel 3)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Formel 3,}$$

der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und Formel 2 ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung zu:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right) = \frac{1}{zF} \cdot \Delta S. \quad \text{Formel 4}$$

Umstellen dieser Gleichung nach  $\Delta S$  führt zum Zusammenhang zwischen der messbaren Größe  $E$  und der thermodynamischen Größe  $\Delta S$ :

$$\Delta S = zF \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right) \quad \text{Formel 5}$$

Auf diesem Weg gelangt man auch zur Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung, welche für die Elektrochemie allerdings in der Regel nicht von Bedeutung ist:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta p}\right) = -\frac{1}{zF} \cdot \Delta V \quad \text{Formel 6}$$

Nun lässt sich natürlich auch die Enthalpie im Zusammenhang mit der reversiblen Zellspannung darstellen. Setzt man Formel 2 und Formel 4 nach Umstellung in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ein, so ergibt sich nach Umformung

$$\Delta H = z \cdot F \cdot \left[ T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) - E \right]. \quad \text{Formel 7}$$

## 6 Die Elektromotorische Kraft

Da bei einer elektrochemischen Zelle auch Stofftransporte stattfinden, ist es besonders wichtig, die Abhängigkeit der Freien Enthalpie von der Stoffmenge zu betrachten, welche mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  verbunden ist.

$$\left(\frac{\delta G}{dn_i}\right) = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Formel 8}$$

$\mu_i^0$  bezieht sich auf das chemische Potential bei Standardbedingungen,  $a_i$  sind die Aktivitäten der einzelnen Komponenten. Damit ist das chemische Potential konzentrationsabhängig. Allerdings ist Formel 8 nur gültig, wenn es sich um einen Stoffaustausch zwischen ungeladenen Teilchen handelt. Da es bei elektrochemischen Reaktionen jedoch um Ionen geht, tritt im Zusammenhang mit der Elektrochemie das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_i$  an die Stelle des chemischen Potentials. Das elektrochemische Potential ist mit dem inneren elektrischen Potential  $\varphi$  verknüpft über folgende Gleichung:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad \text{Formel 9}$$

Formel 9 bezieht sich zunächst nur auf eine Phase. Im Falle der Elektrochemie sind allerdings immer zwei Phasen vorhanden, das Elektrodenmaterial und die Elektrolytlösung. Stehen diese beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  miteinander im Gleichgewicht, so muss gelten:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad \text{Formel 10}$$

bzw.

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^{0\beta} + RT \ln a_i^\beta + z_i F \varphi^\beta \quad \text{Formel 11}$$

Auflösen von Formel 11 führt zu folgender Gleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad \text{Formel 12}$$

$\Delta\varphi$  wird auch *Galvani-Spannung* bezeichnet. Aus der anzunehmenden Gleichheit der elektrochemischen Potentiale im Gleichgewicht folgt also automatisch, dass im Gleichgewichtszustand eine Spannung zwischen Elektrode und Elektrolytlösung existieren muss.

Die Galvani-Spannung einer einzelnen Halbzelle ist nicht messbar, wohl aber die *Differenz* zu einer anderen Halbzelle. Diese Differenz wird, wenn sie im Gleichgewicht, also im stromlosen Zustand gemessen wird, auch reversible Zellspannung oder *Elektromotorische Kraft* genannt.

Um verschiedene Halbzellen miteinander vergleichen zu können, wurde als Bezugselektrode die Standard-Wasserstoffzelle festgelegt, deren Galvani-Spannung willkürlich gleich Null gesetzt wurde. Das Halbzellenpotential verschiedener Halbzellen bei Standardbedingungen  $E^0$  in Bezug auf die Standard-Wasserstoffzelle ist in der *Elektrochemischen Spannungsreihe* tabelliert. Mit Hilfe dieser Tabelle lässt sich die Standard-Zellspannung einer beliebigen

Kombination von zwei Halbzellen berechnen. Die Kurzschreibweise der Standard-Wasserstoffzelle ist in Gl. 3 dargestellt.



Um die EMK mit Hilfe der Nernst-Gleichung zu berechnen, wird die *Elektrochemische Spannungsreihe* benötigt, da die reversible Zellspannung  $E$  für jede Halbzelle ausgerechnet werden muss. Die EMK ergibt sich dann aus der Differenz der reversiblen Zellspannungen der beiden Halbzellen.

Bereits aus Formel 2 folgt, dass  $E$  und  $\Delta G$  entgegengesetzte Vorzeichen haben. Wenn eine Reaktion freiwillig abläuft, muss  $E$  demnach positiv sein. Eine Reaktion wird immer so ablaufen, dass Elektronen vom Reduktionsmittel zum Oxidationsmittel fließen. Das Reduktionsmittel ist die Substanz mit dem niedrigeren Standardpotential. Gemäß der Konvention, dass die Oxidation an der linken Elektrode stattfindet, müssen die Elektronen also von links nach rechts fließen; und dementsprechend muss die Standard-Zellspannung der rechten Halbzelle höher sein als die der linken Halbzelle. Ein Vergleich der Standard-Halbzellenpotentiale aus der Spannungsreihe kann demnach schon Aufschluss darüber geben, ob eine Reaktion freiwillig ablaufen wird oder nicht. Um die EMK zu bestimmen, welche ebenfalls der Konvention gemäß ein positives Vorzeichen hat, wird also die reversible Zellspannung der linken Halbzelle von der der rechten Halbzelle abgezogen.

Um die reversible Zellspannung  $E$  mit Hilfe der Nernst-Gleichung ausrechnen zu können, benötigt man also die Standardpotentiale der einzelnen Halbzellen, welche sich aus der Elektrochemischen Spannungsreihe ablesen lassen. Zum Anderen muss aus der Reaktionsgleichung die Anzahl der übertragenen Elektronen  $z$  abgelesen werden. Darüber hinaus müssen die Aktivitäten der einzelnen Komponenten bestimmt werden.

Die Aktivität ist über den Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  mit der Konzentration verknüpft:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad \text{Formel 13}$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind für viele Stoffe tabelliert. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über einige wichtige Werte.

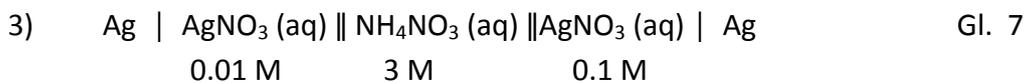
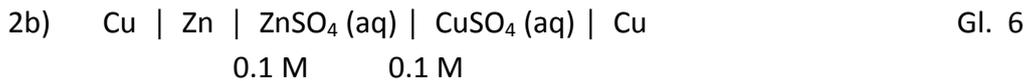
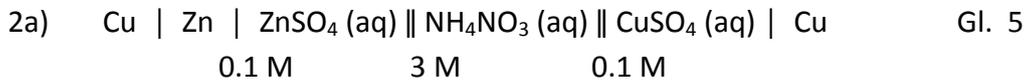
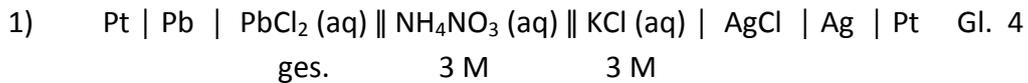
**Tabelle 2:** Übersicht über einige Aktivitätskoeffizienten.

Salz	KCl	ZnSO <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>
<b>Konzentration (mol L<sup>-1</sup>)</b>	3	0,1	0,1	0,01	0,1
<b>Aktivitäts- koeffizient</b>	0,578	0,15	0,72	0,90	0,16

Bei bekannter Konzentration der Elektrolytlösung ist es also möglich, mit Hilfe der Elektrochemischen Spannungsreihe und einer Tabelle von Aktivitätskoeffizienten die reversible Zellspannung  $E$  einer Halbzelle auszurechnen. Aus der Differenz der beiden Halbzellen ergibt sich die EMK.

## 7 Aufgabenstellung

**Aufgabe 1.** Die Elektromotorische Kraft folgender galvanischer Zellen ist zu messen:



Dabei sollen alle Zellen sowohl mit der Poggendorffschen Kompensationsmethode als auch mit dem hochohmigen Digitalvoltmeter gemessen werden, wobei sowohl die theoretischen als auch die gemessenen Abweichungen zwischen beiden Methoden zu diskutieren sind. Zelle 2a wird mit einer Salzbrücke gemessen, Zelle 2b mit einer Membran. Auch hier sind die zu erwartenden und die gemessenen Unterschiede zu diskutieren.

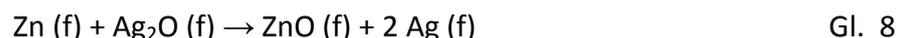
**Aufgabe 2.** Die Elektromotorische Kraft der bei Aufgabe 1 genannten Zellen soll mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet werden, und die berechneten Werte sollen mit den gemessenen verglichen und Unterschiede diskutiert werden.

**Aufgabe 3.** Die Temperaturabhängigkeit der EMK einer Zink/Silberoxid-Zelle ist im Temperaturbereich  $RT \leq T \leq 60^\circ\text{C}$  zu messen.

Phasenschema der Zink-/Silberoxidzelle:



Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der EMK einer Zink/Silberoxid-Zelle ist die EMK mit einer Genauigkeit von  $\Delta E = \pm 0.1 \text{ mV}$  mit Hilfe eines Digitalvoltmeters zu ermitteln. Zwischen Raumtemperatur und  $60^\circ\text{C}$  sind dabei 15 Messwerte aufzunehmen. Aus den Messergebnissen ist die Standard-Freie-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^0$ , die Standard-Reaktionsentropie  $\Delta_r S^0$  und die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^0$  für die Zellreaktion



zu ermitteln. Außerdem sollen für diese Reaktion die Standard-Freie-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^0$ , die Standard-Reaktionsentropie  $\Delta_r S^0$  und die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^0$  aus Literaturdaten berechnet und diese mit den experimentellen Daten verglichen werden.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Das Weston-Element

Das Weston-Element besitzt eine zeitlich konstante elektromotorische Kraft, die außerdem nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Es wird in diesem Versuch zur Kalibrierung der Potentiometerschaltung verwendet. Die elektromotorische Kraft der Zelle ist deshalb zeitlich so konstant, weil sich selbst bei geringem elektrischen Stromfluss die Zusammensetzung der in der Zelle auftretenden Phasen nicht ändern kann.

-Hg, Cd( $y_{\text{Cd}} = 0.125$ )/CdSO<sub>4</sub> \* (8/3)H<sub>2</sub>O(f)/CdSO<sub>4</sub>(aq) gesättigt, Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) ges./Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(f)/Hg+  
 $y_{\text{Cd}}$ : Massenbruch des Cadmiums in der Legierung

Zellreaktion:  $\text{Hg, Cd(f)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{f}) \rightarrow \text{CdSO}_4(\text{f}) + \text{Hg}(\text{f})$

Gl. 9

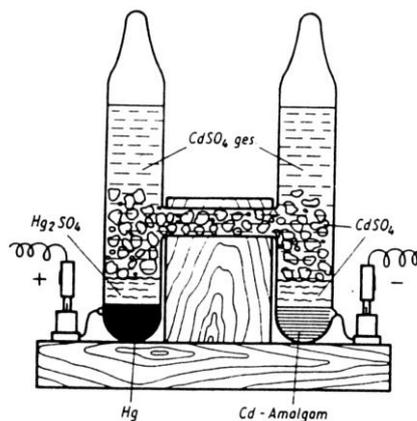


Abbildung 3: Aufbau eines internationalen Weston Elements.

### 8.2 Die Poggendorffsche Kompensationsmethode

Einer äußeren zeitlich konstanten Spannungsquelle wird über einen Spannungsteiler (Schleifdraht) eine variable Spannung entnommen und gegen die Zellspannung der zu untersuchenden galvanischen Zelle geschaltet. Der Minuspol (bzw. der Pluspol) der Zelle wird mit dem Minuspol (bzw. dem Pluspol) der äußeren Spannungsquelle über den Spannungsteiler verbunden. Die Position des Schleifdrahtes  $K$  wird solange variiert, bis ein empfindliches Amperemeter  $N$  (Nullinstrument) keinen Ausschlag mehr zeigt. Dann ist die elektromotorische Kraft  $E$  der zu untersuchenden galvanischen Zelle gleich der dem Spannungsteiler entnommenen Spannung. Diese lässt sich aus der Länge  $L$  des Schleifdrahtes und der am Kompensationspunkt eingestellten Länge  $L_1$  berechnen, wenn die Spannung  $U$  der äußeren Spannungsquelle bekannt ist, d.h.

$$E = U (L_1/L).$$

Formel 14

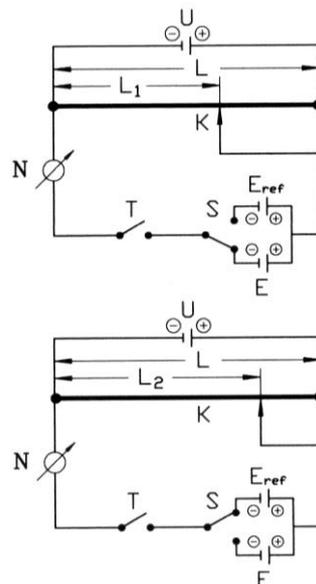
Den genauen Wert von  $U$  erhält man, indem man in der gleichen Weise die elektromotorische Kraft  $E_{\text{Ref.}}$  einer galvanischen Zelle mit bekannter EMK (z.B. eines

internationalen *Weston-Elementes*) mit dem gleichen Spannungsteiler kompensiert (Länge des am Kompensationspunkt abgegriffenen Abschnitts des Schleifdrahtes,  $L_2$ ). Die elektromotorische Kraft der äußeren Spannungsquelle ist dann gegeben durch

$$U = E_{\text{Ref.}} (L/L_2). \quad \text{Formel 15}$$

Die EMK der zu untersuchenden Zelle ergibt sich dann aus

$$E = E_{\text{Ref.}} (L_1/L_2). \quad \text{Formel 16}$$



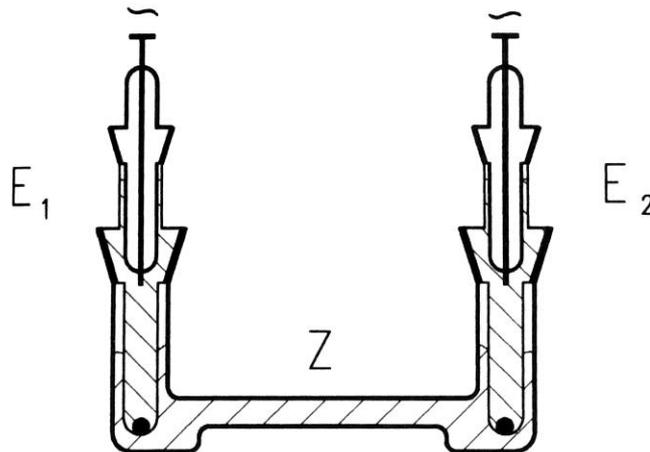
**Abbildung 4:** Kompensationsschaltung zur Messung der EMK einer galvanischen Zelle.

- $U$  äußere, zeitlich konstante Spannungsquelle
- $L$  Länge des Schleifdrahtes
- $K$  Schleifkontakt
- $N$  Amperemeter (Nullinstrument)
- $S$  Schalter, mit dem man vom *Weston-Element* auf die zu untersuchende galvanische Zelle umschalten kann.
- $T$  Taster, mit dem für kurze Zeit auf Stromlosigkeit geprüft werden kann, um das *Weston-Element*, bzw. die zu untersuchende Zelle so wenig wie möglich durch Stromentnahme oder Stromzufuhr zu belasten.
- $E_{\text{Ref.}}$  EMK einer Zelle mit sehr genau bekannter elektromotorischer Kraft (*Weston-Element*)
- $E$  EMK der zu untersuchenden galvanischen Zelle

### 8.3 Durchführen der Messungen

Die Messungen der EMK werden sowohl mit Hilfe eines hochohmigen Voltmeters (Eingangswiderstand  $> 10^{10} \Omega$ ) als auch mit der *Poggendorffschen Kompensationsmethode* (Zellen 1-3) durchgeführt. Mit beiden Methoden ist es möglich, die elektrische Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in guter Näherung unter der Bedingung  $I = 0$  zu erhalten ( $I$  = elektrischer Strom).

Der Aufbau der einzelnen Zellen ist durch die Phasenschemata der Zellen (siehe Aufgabenstellung) festgelegt, so dass hier nur ergänzende Hinweise folgen:



**Abbildung 5:** Schematischer Aufbau der galvanischen Zelle.  $E_1$  und  $E_2$  sind die Halbzellen (im Diaphragmarohr),  $Z$  ist ein H-förmiges Glasgefäß, das mit Zwischenelektrolyt befüllt wird.

Zum Aufbau der jeweiligen Halbzellen werden Elektroden in Diaphragmarohren verwendet, die in das H-förmige Glasgefäß mit dem Zwischenelektrolyt eingesetzt werden. In die Diaphragmarohre wird die jeweilige Messlösung eingefüllt, in welche dann die Elektrode eintaucht. Nach jeder Messung ist die jeweilige Elektrode mit destilliertem Wasser abzuspülen, um eine Verunreinigung der Aufbewahrungslösung zu vermeiden.

#### Zu Zelle 1:

Die Pb/PbCl<sub>2</sub>-Elektrode besteht aus einem Bleistab, der in eine wässrige gesättigte PbCl<sub>2</sub>-Lösung eintaucht, welche bereits im dafür vorgesehenen Diaphragmarohr aussteht.

Die Ag/AgCl-Elektrode ist eine sogenannte Tauchelektrode. Das AgCl und die KCl-Lösung sind in ihrem Inneren schon enthalten. Bei Versuchsbeginn ist zu prüfen, ob noch ausreichend KCl-Lösung im Inneren der Elektrode vorhanden ist. Gegebenenfalls ist 3M KCl-Lösung durch das Diaphragma am oberen Rand der Elektrode mit einer Spritze nachzufüllen. Eine Tauchelektrode kann prinzipiell direkt in die Elektrolytlösung der Messelektrode eintauchen; ein in das untere Ende der Tauchelektrode eingelassenes Diaphragma gewährleistet eine elektrolytisch leitende Verbindung zwischen der Messlösung und der Elektrolytlösung der Tauchelektrode, verhindert aber weitgehend ein Vermischen der beiden Lösungen. Bei den hier durchzuführenden Versuchen wird jedoch aus praktischen Gründen auch bei den Zellen mit der Ag/AgCl-Elektrode der Zwischenelektrolyt benutzt. Die Ag/AgCl-Elektrode ist in 3 M KCl-Lösung aufzubewahren.

Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{PbCl}_2$  ist  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ , das von  $\text{AgCl}$  ist  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ .

### Zu Zelle 2b:

Die Membran ist eine Anionenaustauschermembran, die nur für Anionen durchlässig ist. Sie ist in VE-Wasser aufzubewahren. Für die Messung wird die Membran zwischen zwei Plexiglaszellen eingespannt.

### Zu Aufgabe 3

Die Zink/Silberoxid-Zelle ist eine Knopfzelle. Sie wird durch einen Plastiküberzug geschützt, welcher auch während der Messung auf keinen Fall abgenommen werden darf. Die Temperatur des Wasserbads ist mit Hilfe eines Kontaktthermometers zu bestimmen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Heizregler am Magnetrührer nicht zu hoch eingestellt ist, da die gewünschte Temperatur ansonsten überstiegen wird. Während der Messung sollte der Magnetrührer ausgeschaltet sein. Falls die Anzeige des Digitalvoltmeters während der Messung zu sehr schwankt, kann die Messung auch mit der Kompensationsmethode durchgeführt werden. Da die Temperaturabhängigkeit der EMK dieser Zelle nicht allzu groß ist, ist es wichtig, vier Nachkommastellen zu notieren!

Literatur-Daten zur Berechnung von  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta G$ :  $T = 298 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ bar}$ ;  
 $E = (1.5961 \pm 0.0050) \text{ mV}$ ;  $(\partial E / \partial T)_p = -(0.181 \pm 0.010) \text{ mV K}^{-1}$ .

## 9 Literatur

1. Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie, fünfte Auflage 2004, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland.
2. Atkins, P.W., Paula, J.; Physikalische Chemie, vierte Auflage 2006, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland.
3. Hamann, C.H., Vielstich, W.; Elektrochemie, dritte Auflage 1998, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland.
4. Schwab, K.; Physikalische Chemie Band 2, dritte Auflage 1986, Akademie-Verlag, Berlin. (Kapitel 7.1)
5. [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de) (Abbildung 1)
6. Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie, fünfte Auflage 2004, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland. (Abbildung 2)