

1. ELEKTROMOTORISCHE KRAFT GALVANISCHER ZELLEN

1. Aufgabe

Die elektromotorische Kraft reversibler und irreversibler galvanischer Zellen soll durch Anwendung zwei verschiedener Methoden bestimmt werden. Die erste Methode ist die sogenannte *Poggendorffsche Kompensationsmethode*. Hierbei wird die Zellspannung der galvanischen Zelle einer äußeren, zeitlich konstanten Spannungsquelle gegen geschaltet. Über einen Spannungsteiler wird die der Spannungsquelle entnommene Spannung solange variiert, bis ein in den Stromkreis geschaltetes Amperemeter keinen Ausschlag mehr zeigt, d.h. bis die dem Spannungsteiler entnommene Spannung gleich der elektromotorischen Kraft der untersuchten galvanischen Zelle ist. Weiterhin soll die elektromotorische Kraft auch mittels eines hochohmigen Digitalvoltmeters bestimmt werden. Aus der gemessenen elektromotorischen Kraft der Zelle:

Pt/Standard-Puffer gesättigt mit Chin./NH₄NO₃ (3M)/Messlösung gesättigt mit Chin./Pt

Chin. = Chinhydrin

soll anschließend der pH-Wert der ausgegebenen Messlösung bestimmt werden. Dieser pH-Wert ist bis spätestens 15 Uhr bei Frau Zinnert abzugeben. Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit einer Zink/Silberoxid-Zelle:



im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 60°C zu messen. Die daraus erhaltenen thermodynamischen Daten sind mit Literaturdaten zu vergleichen.

2. Theoretischer Teil

2.1. Elektrisch geladene Phasen

Phasen, die Ionen enthalten, können mit denselben thermodynamischen Beziehungen behandelt werden, wie Phasen, die nur elektrisch neutrale Moleküle enthalten. Der einzige bedeutsame Unterschied, der bei der Behandlung von Phasen auftritt, die Ionen enthalten, ist die Berücksichtigung einer zusätzlichen Bedingung - der Elektroneutralitätsbedingung. Somit gilt:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{GIBBSsche Hauptgleichung} \quad (1)$$

mit

$$\sum_i n_i z_i = 0 \quad \text{Elektroneutralitätsbedingung} \quad (2)$$

G	GIBBSsche freie Enthalpie
S	Entropie
T	Thermodynamische Temperatur
P	Druck
μ_i	chemisches Potential der Teilchensorte i
n_i	Stoffmenge der Teilchensorte i
z_i	Wertigkeit der Teilchensorte i einschließlich des Vorzeichens

Die Summation erstreckt sich über geladene und ungeladene Teilchensorten.

Im Inneren eines Elektrizitätsleiters, also insbesondere im Inneren eines Metalls oder einer Elektrolytlösung, gibt es keine "Raumladung", d.h. keinen Überschuss der positiven und negativen Ladungen. Auf der Oberfläche eines Leiters sind hingegen Überschussladungen (Flächenladungen) möglich. Dann wird Gleichung (2) ungültig. Die Ladung q (Überschussladung) ist dann gegeben durch:

$$q = F \sum_i n_i z_i \quad (3)$$

F FARADAY-Konstante

Eine chemisch nicht mehr nachweisbare Stoffmenge einer Ionenart kann zur Erzeugung von elektrischen Potentialen führen, wie sie bei den üblichen geometrischen Dimensionen in der Elektrochemie auftreten. Das soll an einem Beispiel gezeigt werden. Wir betrachten eine einzelne, kugelförmige metallische Phase mit dem Radius $r = 1$ cm, die sich elektrisch isoliert im Vakuum befindet und einen Überschuss von 10^{-16} mol einer 1-wertigen Kationensorte trägt. Diese Ladung wird sich auf der Oberfläche der Phase anhäufen. Das (äußere) elektrische Potential einer geladenen Kugel vom Radius r an der Kugeloberfläche (gerade außerhalb der Leiteroberfläche) ist gegeben durch:

$$\varphi_a = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

φ_a (äußeres) elektrisches Potential
 q Ladung (in Amperesekunden)
 ϵ_0 Influenzkonstante = $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$
 r Radius der geladenen Kugel

Setzt man die genannten Werte in Gleichung (4) ein, so erhält man für das elektrische Potential der Kugel einen Wert von $\varphi_a \approx 10\text{V}$. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, das elektrische Potential habe an der Oberfläche eines geladenen Leiters denselben Wert wie im ladungsfreien Inneren. Das ist aber nicht der Fall, weil eine Grenzflächenschicht zum elektrischen Potential einen Beitrag liefert. Dementsprechend unterscheidet man zwischen dem inneren elektrischen Potential φ und dem äußeren elektrischen Potential φ_a . Das Potential φ im Inneren des Leiters berechnet sich zu:

$$\varphi = \varphi_a + \chi \quad (5)$$

χ Potential der Grenzflächenschicht (Oberflächenpotential).

- **Zwei Phasen identischer Zusammensetzung**

Abweichungen von der Bedingung der Elektroneutralität, die Stoffmengen von Ionen entsprechen, die weit unterhalb der chemischen Nachweisgrenze liegen, führen zu hohen elektrischen Potentialen. Deshalb hat es einen Sinn von zwei Phasen mit gleichem chemischen Inhalt, aber unterschiedlichen elektrischen Potentialen zu sprechen. Beispiel: Zwei identische Kupferkugeln, zwischen denen eine elektrische Potentialdifferenz besteht. Man vernachlässigt also den mit der elektrischen Potentialdifferenz verknüpften Unterschied des chemischen Inhalts der beiden Kugeln.

- **Elektrochemisches Potential**

Folgerungen aus dem letzten Abschnitt: Für geladene Teilchen hängt das chemische Potential sowohl von T , P und der Zusammensetzung als auch vom elektrischen Zustand der Phase ab. Man spricht daher vom elektrochemischen Potential η_i einer elektrisch geladenen Teilchensorte i :

$$\eta_i = \eta_i(T, P, \text{Zusammensetzung}, \varphi) \quad (6)$$

Dabei wird angenommen, dass die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen identischer chemischer Zusammensetzung (Phase α , Phase β) proportional ist zur elektrischen Ladung $z_i F$ der Teilchensorte i , deren Überschuss oder Unterschuss die elektrische Potentialdifferenz verursacht. Die elektrische Potentialdifferenz ist aber unabhängig von allen übrigen Eigenschaften der Teilchensorte i , so dass gilt:

$$\Delta\eta = \eta_i^\beta - \eta_i^\alpha = z_i F (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) \quad (7)$$

Der Term, der die Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials von T , P und der Zusammensetzung der beiden Phasen berücksichtigt, hebt sich heraus, weil vorausgesetzt wurde, dass es sich um Phasen mit identischem chemischen Inhalt handelt. Als Gleichgewichtsbedingung (elektrochemisches Gleichgewicht) für die Verteilung geladener Teilchensorten zwischen identischen Phasen gilt somit:

$$\varphi^\beta = \varphi^\alpha \quad (8)$$

und folglich

$$\eta_i^\beta = \eta_i^\alpha$$

- **Zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung**

Die Gleichgewichtsbedingung für die Verteilung geladener Teilchensorten zwischen zwei Phasen α und β mit unterschiedlicher Zusammensetzung lautet:

$$\eta_i^\beta = \eta_i^\alpha \quad \text{elektrochemisches Gleichgewicht} \quad (9)$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (10)$$

Gl. (10) ist die Definitionsgleichung für das elektrochemische Potential. Im elektrochemischen Gleichgewicht besteht also zwischen dem Inneren der beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz, die nach den Gleichungen (9) und (10) gegeben ist durch:

$$\varphi^\beta - \varphi^\alpha = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{z_i F} \quad (11)$$

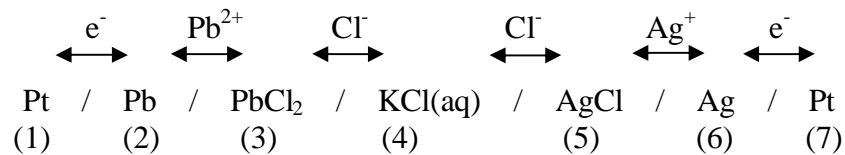
Die Differenz $\varphi^\alpha - \varphi^\beta$ heißt GALVANISpannung. Diese Spannung lässt sich experimentell nicht bestimmen, weil sie eine elektrische Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung ist. Messbar sind jedoch nur elektrische Potentialdifferenzen zwischen Phasen identischer Zusammensetzung. Die Aufspaltung von η_i in einen chemischen Anteil (μ_i) und einen elektrischen Anteil ($z_i F \varphi$) ist willkürlich und ohne

physikalische Bedeutung. Es gibt keine Messvorschrift für die experimentelle Bestimmung der einzelnen Terme. Die Aufspaltung ist aber zweckmäßig, weil damit das elektrische Potential explizit in den thermodynamischen Ausdrücken erscheint.

2.2. Galvanische Zellen

2.2.1 Reversible galvanische Zelle

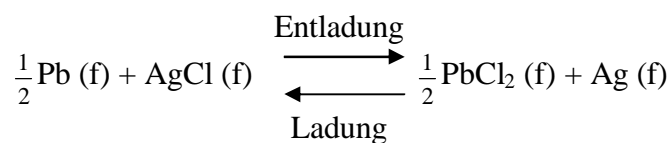
Wie hängen die elektrischen Potentialdifferenzen benachbarter Phasen ($\varphi^\beta - \varphi^\alpha$), die nicht direkt messbar sind, mit messbaren Größen zusammen? Dazu betrachten wir ein geschlossenes System, das folgendermaßen aufgebaut ist:



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.

2.3 Zusammenhang zwischen der EMK und thermodynamischen Größen

Zwischen der Änderung der Freien Enthalpie ΔG und der thermodynamischen Affinität A der Zellreaktion besteht ein Zusammenhang. Bleibt die Zusammensetzung der Phasen während des Stromflusses konstant bei einem Ladungstransport, der dem Stoffumsatz von $\Delta \xi = n^+ (n^+ = 1 \text{ mol})$ entspricht, so gilt

$$\Delta G = \int_0^{\xi} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \Delta \xi = -An^+ \quad (12)$$

mit

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \sum v_i \mu_i \quad (13)$$

A Affinität der Zellreaktion

v_i stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i in der Zellreaktion

μ_i chemisches Potential des Stoffes i in der Zellreaktion

Der allgemeine Ausdruck für die EMK einer galvanischen Zelle lautet also:

$$FE = A \quad (14)$$

Gleichung (14) zeigt, dass E und A das gleiche Vorzeichen haben müssen. Das führt zu folgenden Konventionen:

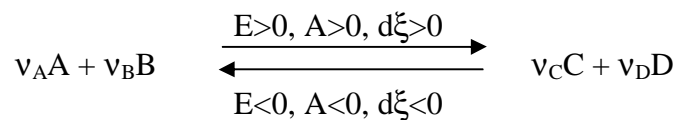
- 1 Die elektromotorische Kraft E einer galvanischen Zelle ist positiv, wenn das elektrische Potential φ der rechten Elektrode positiv ist gegenüber dem der linken Elektrode. E ist negativ, wenn das elektrische Potential der rechten Elektrode negativ ist gegenüber dem der linken Elektrode.

$$E = \varphi^{(r)} - \varphi^{(l)} \quad (15)$$

- 2 Die Zellreaktion wird so ausgeschrieben, als ob an der linken Elektrode spontan Oxidation erfolgt und an der rechten Elektrode Reduktion. Folglich deutet positives E eine Zellreaktion an, die spontan von links nach rechts erfolgt. Negatives E deutet an, dass die Zellreaktion spontan von rechts nach links erfolgt.

links	rechts
Oxidation	Reduktion
Anode	Kathode

Zellreaktion:



- 3 Die Affinität der Zellreaktion, die nach der Vorschrift (2) angeschrieben wird, ist gegeben durch:

$$FE = A \quad (14)$$

Dabei ist das Vorzeichen von E nach Vorschrift (1) zu wählen.

Aufgrund der Proportionalität zwischen der Affinität und der EMK ist die Möglichkeit gegeben, durch EMK-Messungen thermodynamische Daten von Reaktionen zu bestimmen, wenn es möglich ist, eine entsprechende reversible galvanische Zelle aufzubauen. Die Thermody-

namik liefert folgende Zusammenhänge zwischen der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$, der molaren Reaktionsentropie $\Delta_r S$ und der Affinität A :

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} - A \quad (17)$$

$$A = - \sum v_i \mu_i \quad (18)$$

Aus den Gleichungen (14) und (16) bis (18) folgt für den Durchgang der positiven Ladungsmenge von n^+F ($n^+ = 1 \text{ mol}$) von links nach rechts in der Umsatzgleichung der Zellreaktion:

$$A = FE = -\Delta G \quad (19)$$

$$\Delta_r S = F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

$$\Delta_r H = F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] \quad (21)$$

2.4 Die Nernstsche Gleichung

Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtszellspannung und den Aktivitäten der an der Zellreaktion beteiligten Spezies wird durch die Nernstsche Gleichung gegeben. Im folgenden wird diese aus der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ hergeleitet:

Zwischen der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{mit} \quad Q = \prod_j a_j^{v_j} \quad (22)$$

Werden beide Seiten durch $(-vF)$ dividiert, so erhält man:

$$E = - \frac{\Delta_r G^\circ}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (23)$$

Der erste Term auf der rechten Seite entspricht dem Standardzellpotential (siehe S. 314 Atkins, *Physikalische Chemie, zweite Auflage, 1996*).

$$-vFE^0 = \Delta_r G^\circ \quad (24)$$

Das Standardzellpotential ist die Freie Standardenthalpie der Zellreaktion, ausgedrückt in Form eines Potentials (in Volt). Es folgt

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (25)$$

In dieser Form gilt die Nernstsche Gleichung für die Gleichgewichtszellspannung bei beliebiger Zusammensetzung der Zelle. Für den Fall, dass sich alle Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in ihren Standardzuständen befinden, also $Q = 1$ und $\ln Q = 0$ gilt, entspricht die Gleichgewichtszellspannung der Standardzellspannung.

2.4. 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.

$-\text{Hg}, \text{Cd}(y_{\text{Cd}} = 0.125)/\text{CdSO}_4 \cdot (8/3)\text{H}_2\text{O}(\text{f})/\text{CdSO}_4(\text{aq}) \text{ ges.}, \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \text{ ges.}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{f})/\text{Hg}+$

ges.: gesättigt

y_{Cd} : Massenbruch des Cadmiums in der Legierung

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

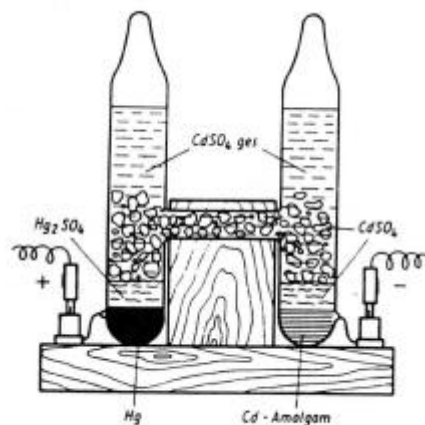


Abb. 1: Aufbau eines internationalen Weston-Elements aus K. Schwabe, *Physikalische Chemie Bd. 2, 3. Auflage (1986), Akademie-Verlag, Berlin.*

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.

3. Experimenteller Teil

3.1. 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 ver-

bunden. 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.

$$E = U (L_1/L). \quad (26)$$

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

$$U = E_{\text{Ref.}} (L/L_2). \quad (27)$$

Die EMK der zu untersuchenden Zelle ergibt sich dann aus

$$E = E_{\text{Ref.}} (L_1/L_2). \quad (28)$$

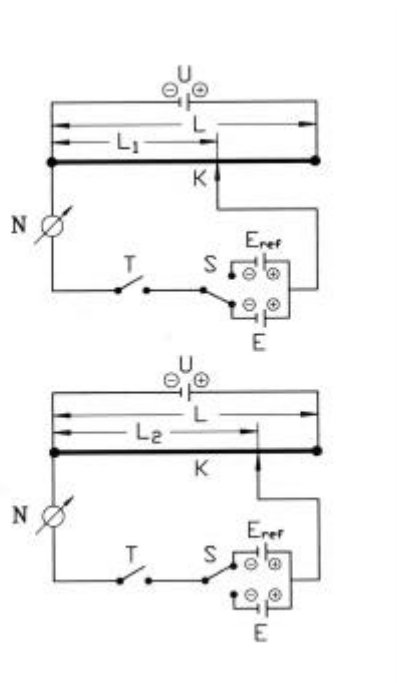


Abb. 2: Kompensationsschaltung zur Messung der EMK einer galvanischen Zelle.

- 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.

Literatur-Daten: $T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ bar}$; $E = (1.5961 \pm 0.0050) \text{ V}$;
 $(\partial E / \partial T)_P = -(0.181 \pm 0.010) \text{ mV K}^{-1}$.

(siehe Tabelle 2.10 in *P. W. Atkins, Physical Chemistry, 4. ed. S. 940 (1990), Oxford University Press*).

3.3. Durchführung der Messungen

Die Messungen der EMK werden sowohl mit Hilfe eines hochohmigen Voltmeters durchgeführt (Eingangswiderstand $> 10^{10} \Omega$) als auch mit der *Poggendorffschen Kompensationsmethode* (Zellen 1-3). Dadurch 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 (Abschnitt 3.2.) festgelegt, so dass hier nur ergänzende Hinweise folgen:

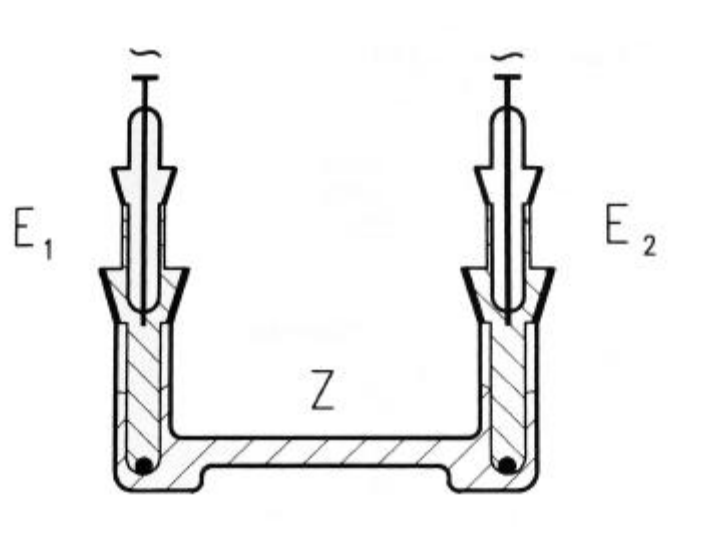


Abb. 3: Schematischer Aufbau der galvanischen Zelle. E_1 und E_2 sind die Halbzellen (in Diaphragmarohr), Z ist ein H-förmiges Glasgefäß, das mit Zwischenelektrolyt befüllt wird.

Zum Aufbau der jeweiligen Halbzellen werden Diaphragmarohre verwendet, die in das 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 dest. Wasser abzuspielen, um eine Verunreinigung der Aufbewahrungslösung zu vermeiden. 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.

Zu Zelle 1:

Die Pb/PbCl₂-Elektrode besteht aus einem Bleistab, der in eine wässrige gesättigte PbCl₂-Lösung eintaucht, welche bereits im dafür vorgesehenen Diaphragmarohr aussteht.

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 Zelle 4:

Bei der Chinhydronlösung ist zu beachten, dass die Lösungen nach der Zugabe einer ausreichenden Menge an Chinhydron in einem Ultraschallbad etwa 1 Stunde gesättigt werden müssen. Das überschüssige Chinhydron wird anschließend nach Abkühlen der Lösung wieder abfiltriert. Der aus der EMK bestimmte pH-Wert ist bis spätestens 15Uhr bei Frau Zinnert abzugeben.

$$FE = 2.303 RT \{ \text{pH (Standardpuffer)} - \text{pH (Messlösung)} \} \quad (29)$$

Zur Temperaturabhängigkeit:

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.

Tabelle 1: Faktor $r = 2.303 RT/F$ bei verschiedenen Temperaturen.

T [°C]	r [V]	T [°C]	r [V]
14	0.0570	24	0.0590
16	0.0574	25	0.0592
18	0.0578	26	0.0594
20	0.0582	28	0.0598
22	0.0586	30	0.0601