



Versuch PCA E 1

Standardelektrodenpotentiale und mittlere Aktivitätskoeffizienten

Aufgabenstellung

1. Durch Messung der Zellspannung der galvanischen Zelle Ag/AgCl/HCl/H₂/Pt sind zu bestimmen:
 - a) das Standardelektrodenpotential der Silberchloridelektrode
 - b) die mittleren Aktivitätskoeffizienten von wäßrigen HCl-Lösungen.
2. Bestimmung der Elektrodenpotentiale der Silberionenelektrode und der Redoxelektrode Fe²⁺/Fe³⁺ in Abhängigkeit von der Konzentration

Grundlagen

Als Elektrodenpotential einer Elektrode bezeichnet man die Gleichgewichtsspannung einer galvanischen Zelle, die aus der betrachteten Elektrode und einer Normalwasserstoffelektrode besteht. Befinden sich beide Elektroden im Standardzustand ($a = 1$), entspricht die gemessene Spannung dem Standardpotential E_{00} dieser Elektrode. Die experimentelle Bestimmung von Standardpotentialen führt über die Nernst'sche Gleichung zu Aktivitäten und damit zu einer Reihe von thermodynamischen Größen (Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten).

Die experimentellen Voraussetzungen für solche Messungen sind:

1. Die Messung der Zellspannung muß stromlos erfolgen (Gleichgewichtsbedingung).
2. Diffusionspotentiale müssen vermieden werden.

Zur stromlosen Messung stehen heute hochohmige digitale Spannungsmeßgeräte zur Verfügung. Für Präzisionsmessungen ist jedoch nach wie vor die Poggendorf'sche Kompensationsmethode von Bedeutung, wobei als Bezugsspannung ein Weston-Normalelement dient. Diese Schaltung wird nachfolgend ebenfalls kurz beschrieben, die Schaltung wird im Praktikum jedoch nicht eingesetzt.

Diffusionspotentiale können nur dann vollständig vermieden werden, wenn die Wasserstoffelektrode und die betrachtete Elektrode in denselben Elektrolyten tauchen ("Zelle ohne Überführung"). Haben die Elektroden verschiedene Elektrolyte, versucht man die Diffusionspotentiale klein zu halten, indem man Elektrolytbrücken ("Stromschlüssel") verwendet, die mit KCl- oder KNO₃-Lösung gefüllt sind, denn bei diesen Salzen haben Anion und Kation etwa die gleichen Beweglichkeiten.

Da die Handhabung der Wasserstoffelektrode recht aufwendig ist (ständiges Spülen der Pt-Elektrode mit H₂ erforderlich), sind als Bezugselektroden weitere Elektrodenanordnungen, die ein konstantes Potential garantieren, im Gebrauch. Am bekanntesten sind die Kalomel- und die Silberchloridelektrode. Ihr Potential, das von der Konzentration der als Elektrolyt dienenden Kaliumchlorid-Lösung abhängt ("Elektrode 2. Art"), kann Tabellenwerken entnommen werden.

Den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtspotential einer Elektrode und den Aktivitäten der an der Elektrodenreaktion beteiligten Stoffen beschreibt die Nernst'sche Gleichung:

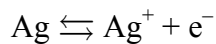
$$E_0 = E_{00} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Dabei entspricht das Aktivitätenprodukt $\prod_i a_i^{v_i}$ der Gleichgewichtskonstanten der Elektrodenreaktion. Die Aktivitäten reiner fester Phasen gehen mit $a = 1$ ein. Gleiches trifft für Gase



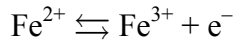
bei $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ zu. Damit ergeben sich für die in diesem Versuch verwendeten Elektroden folgende Beziehungen:

a) Ag/Ag⁺-Elektrode



$$E_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E_{00}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + ((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$$

b) Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode



$$E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E_{00}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + (R \cdot T)/F \cdot \ln(a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}})$$

c) H₂-Elektrode



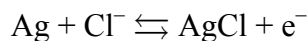
$$E_0(\text{H}_2) = E_{00}(\text{H}_2) + ((R \cdot T)/(2 \cdot F)) \cdot \ln(a_{\text{H}^+}^2 / p_{\text{H}_2})$$

$$= E_{00}(\text{H}_2) + ((R \cdot T)/(F)) \cdot \ln(a_{\text{H}^+} / p_{\text{H}_2}^{1/2})$$

der ei $p_{\text{H}_2} = p_0$ and $E_{00}(\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

$$E_0(\text{H}_2) = ((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{H}^+}$$

d) Ag/AgCl-Elektrode



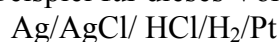
$$E_0(\text{Ag}/\text{AgCl}) = E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) + ((R \cdot T)/F) \cdot \ln(a_{\text{AgCl}}/a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$$E_0(\text{Ag}/\text{AgCl}) = E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) - ((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

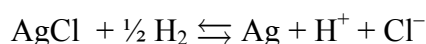
Für die Bestimmung von Aktivitäten durch Potentialmessung müssen die Standardpotentiale der Elektrodenreaktionen bekannt sein. Zu ihrer Bestimmung geht man folgendermaßen vor:

1. Messung der Gleichgewichtszellspannung bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer.
2. Extrapolation der Meßergebnisse auf $c = 0$ (Aktivitätskoeffizient = 1) mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie.

Als Beispiel für dieses Vorgehen dient die Zelle



mit der Zellreaktion



Für die Zellspannung gilt:

$$U_0 = E_0(\text{Ag}/\text{AgCl}) - E_0(\text{H}_2)$$

$$= E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) - ((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} - ((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{H}^+}$$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((R \cdot T)/F) \cdot (\ln a_{\text{Cl}^-} + \ln a_{\text{H}^+})$$

mit $a_{\text{HCl}}^2 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{HCl}}^2$$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot \ln a_{\text{HCl}}$$

und $a_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot \ln(c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}})$$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot \ln c_{\text{HCl}} - ((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot \ln \gamma_{\text{HCl}}$$

und entsprechend der Debye-Hückel Theorie $\ln \gamma_{\pm} = -0.037 c^{1/2}$

$$U_0 - E_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot \ln c_{\text{HCl}} + ((2 \cdot R \cdot T)/F) \cdot 0.037 c^{1/2}$$

$$U_0 + ((2 \cdot R \cdot T) / F) \cdot \ln c_{\text{HCl}} = E_{00}(\text{Ag} / \text{AgCl}) + ((2 \cdot R \cdot T) / F) \cdot 0.037 c^{1/2}$$

Trägt man den Ausdruck $(U_0 + ((2 \cdot R \cdot T) / F) \cdot \ln c_{\text{HCl}})$ gegen $c^{1/2}$ auf, erhält man das Standardpotential $E_{00}(\text{Ag} / \text{AgCl})$ als Schnittpunkt mit der y-Achse.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Galvanische Zelle mit H₂- und Ag/AgCl-Elektrode
 H₂-Gasversorgung (Druckflasche, Reduzier- und Nadelventil)
 Digitalvoltmeter
 10 Stck. 100 ml-Maßkolben
 7 Stck. 25 ml-Maßkolben
 1 M HCl-Lösung in automatischer Bürette
 Silberelektrode
 Platinelektrode
 Kalomelektrode
 Weston-Element
 N₂-Gasversorgung
 verdünnte Salpetersäure (1:1)
 0,1 M AgNO₃-Lösung
 0,1 M KNO₃-Lösung
 0,01 M FeCl₃-Lösung in 0,1 M HCl-Lösung
 0,01 M FeSO₄-Lösung in 0,1 M H₂SO₄-Lösung
 0,1 M FeSO₄-Lösung in 0,1 M H₂SO₄-Lösung

1. Standardpotential und mittlerer Aktivitätskoeffizient

Aufbau

Den Aufbau der galvanischen Meßzelle und das Prinzipschaltbild des Kompensators zeigen die Bilder 1 und 2.

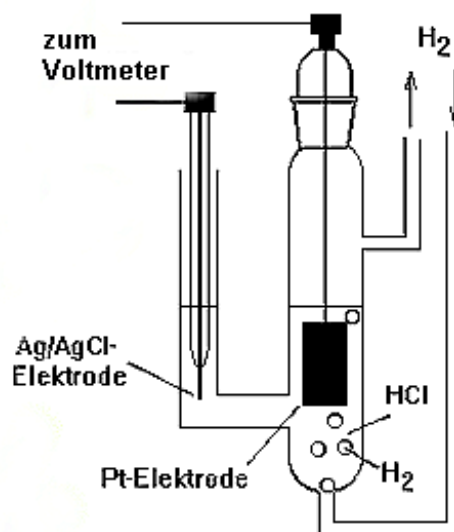


Bild 1: Die galvanische Zelle zur Bestimmung des Standardpotentials

Die nachfolgend als Prinzipschaltung vorgestellte Poggendorff'sche Kompensationsschaltung verkörpert das Prinzip der stromlosen Messung in idealer Weise, wegen der umständlichen Bedienung wird sie in der Praxis kaum noch verwendet. Die Bedienung der Schaltung wird bei Interesse gerne erklärt.

Prinzipschaltbild des Kompensators

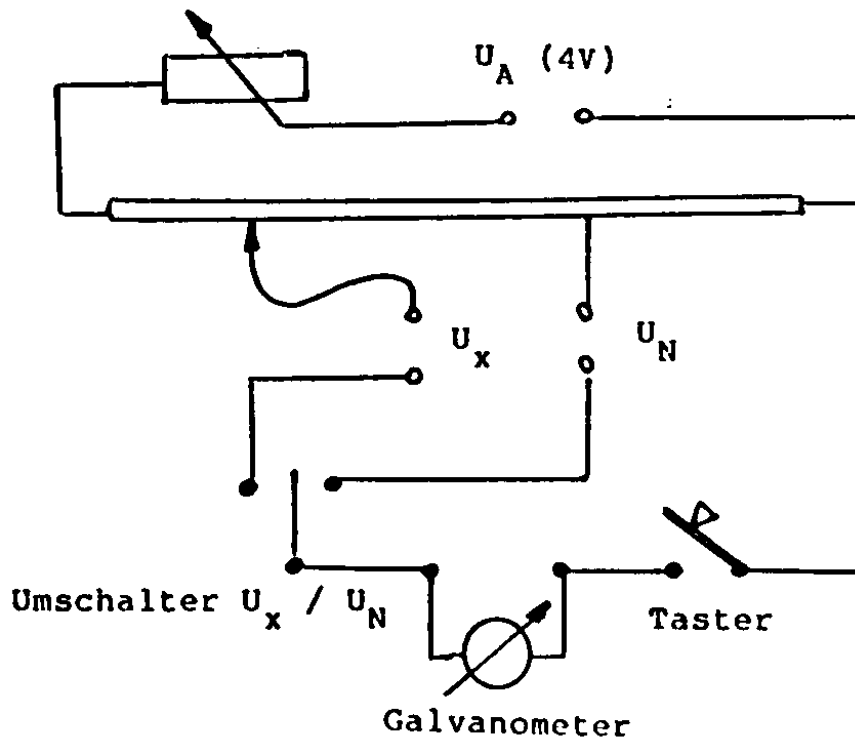


Bild 2: Prinzipschaltbild der Poggendorff'schen Kompensationsschaltung.

Versuchsablauf

- Durch Verdünnen der bereitgestellten 1 M HCl stellen Sie folgende Konzentrationen (jeweils 100 ml) bereit:

1; 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,002; 0,001 und 0,0005 M

- Galvanische Zelle komplettieren (mit der verdünntesten Lösung beginnen) und den H_2 -Fluß auf ca. 2 Blasen/Sekunde einstellen.

- Einwandfreie Funktion des Millivoltmeters durch Probemessung der Spannung des Weston-Elementes überprüfen, vorher Nullpunktseinstellung prüfen.

- Bestimmung der Zellspannung.

Da zwischen Aktivität und Elektrodenpotential ein logarithmischer Zusammenhang besteht, muß das Gleichgewichtspotential sehr genau bestimmt werden. Die Meßwerte für die Zellspannung müssen im 0,1 mV-Bereich konstant sein, bevor abgelesen wird.

Auswertung

Die Auswertung wird nach o.a. Gleichung vorgenommen. Ermitteln Sie graphisch das Standardpotential E_{00} der Ag/AgCl-Elektrode. Mit Hilfe dieses Wertes errechnen Sie für die untersuchten HCl-Konzentrationen nach

$$U_0 = E_{00}(\text{Ag/AgCl}) - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \ln a_{\text{HCl}}$$

die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammenzufassen.

2. Bestimmung der Elektrodenpotentiale

Aufbau

Die Silberelektrode ist ein Silberdraht, der in eine AgNO_3 -Lösung taucht. Die Bezugselektrode (ges. Kalomelektrode) in einem mit wässriger $0,1 \text{ M KNO}_3$ -Lösung gefüllten Becherglas wird durch einen ebenfalls mit dieser Lösung gefüllten Stromschlüssel mit der Silberelektrode elektrolytisch verbunden.

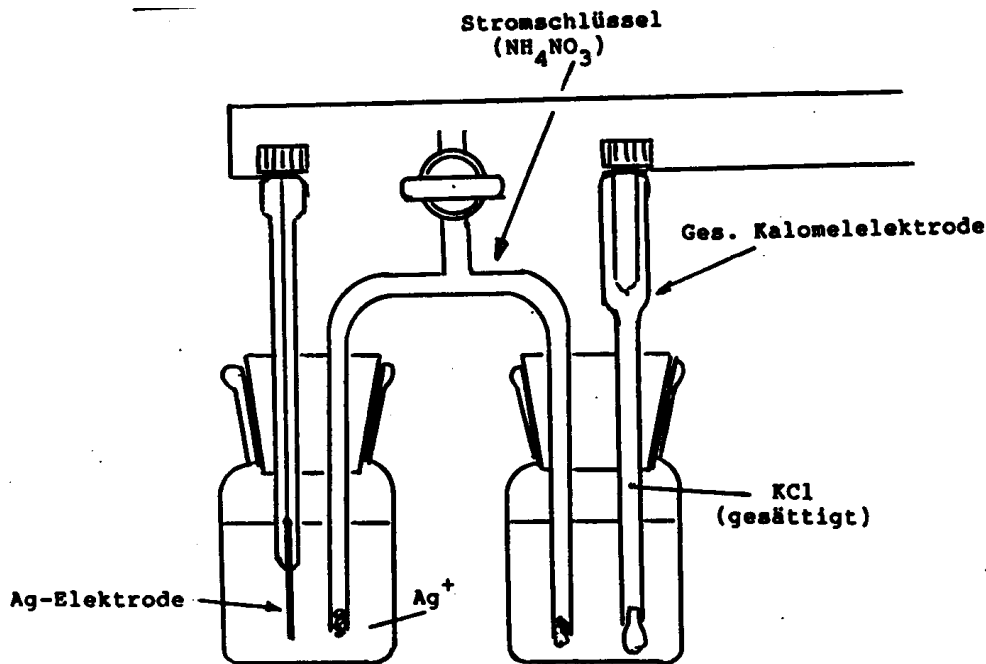


Bild 3: Meßzelle mit Ag-Elektrode

Als Redoxelektrode dient ein Pt-Blech, das in eine Lösung taucht, die sowohl Fe^{3+} als auch Fe^{2+} -Ionen enthält. Bezugselektrode ist auch hier eine Kalomelektrode, die hier direkt in die Lösung tauchen kann.

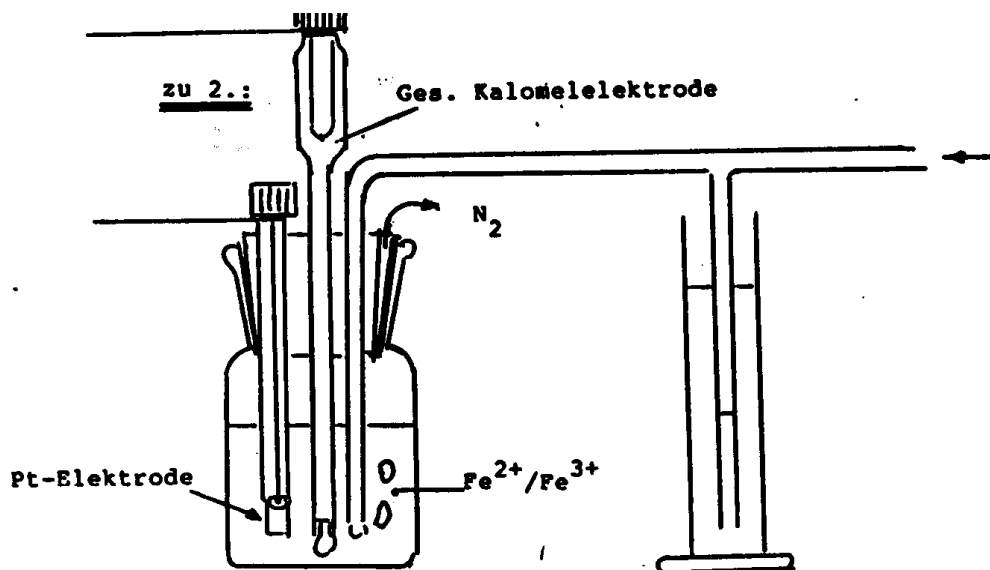


Bild 4: Meßzelle mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektrode.

Das für die Messung der Zellspannung eingesetzte Voltmeter ist unten dargestellt.

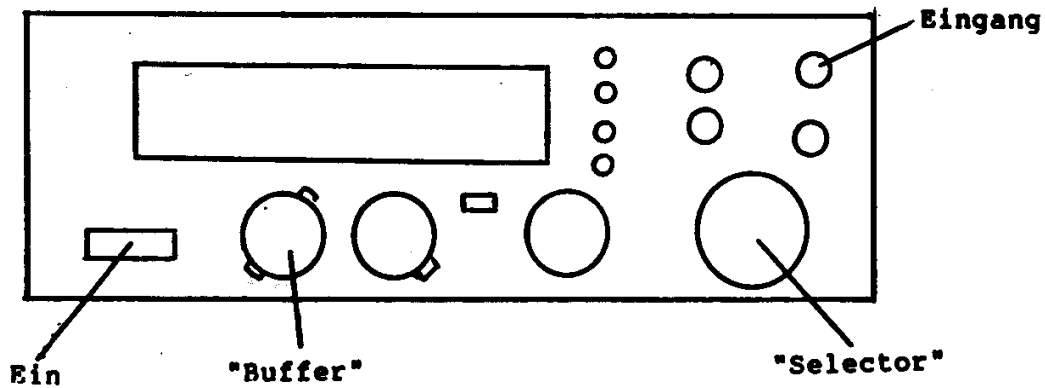


Bild 5: Voltmeter zur Zellspannungsmessung.

Zur Messung der Zellspannung:

- Einschalten, Selector auf Bereitschaft ("STBY")
- Justieren des Gerätes
- Normalelement anschließen
- Selector auf "mV"
- mit Regler "Buffer" auf die Spannung des Normalelementes regeln
- auf "STBY" zurückschalten

Versuchsablauf

Ag/Ag⁺-Elektrode:

Durch Verdünnen einer 0,1 M AgNO₃-Lösung werden jeweils 25 ml einer 0,05; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002 und 0,001 M Lösung hergestellt. Nachdem die Ag-Elektrode mit verd. HNO₃ gereinigt und gut gespült worden ist, bestimmen Sie für die o.g. Konzentrationen (mit der verdünntesten Lösung beginnend) die Zellspannungen.

Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode:

Zunächst werden 25 ml einer 0,01 M FeCl₃-Lösung in der Meßzelle mit N₂ gespült. Dann geben Sie nacheinander 0,5; 1; 5; 10 und 20 ml einer 0,01 M FeSO₄-Lösung zu. Nach jeder Zugabe wird mit N₂ kurz durchgemischt und nach Abstellen des Gasstromes die Zellspannung gemessen. Um auch kleine Werte für $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}$ zu erhalten, wiederholen Sie die Messung, indem Sie 25 ml 0,01 M FeCl₃-Lösung mit 2,5; 5; 10 und 25 ml einer 0,1 M FeSO₄-Lösung versetzen.

Auswertung

Berechnen Sie aus den gemessenen Zellspannungen die Elektrodenpotentiale und stellen Sie diese gegen $\lg c_{\text{Ag}^+}$ oder $\lg(c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$ graphisch dar. Bestimmen Sie den Anstieg der Kurven und extrapolieren Sie auf $\lg c = 0$. Ermitteln Sie die Standardpotentiale der untersuchten Elektroden.

Welcher systematische Fehler ist bei dieser Methode der Bestimmung von Standardpotentialen zu beachten?

Kontrollfragen

Erläutern Sie den Begriff "mittlerer Aktivitätskoeffizient"!

Wie werden nach dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz mittlere Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet?

Erläutern Sie den Begriff "Zelle ohne Überführung"!



Warum sind zur exakten Bestimmung von Standardpotentialen Zellen ohne Überführung erforderlich?

Diskutieren Sie den Fehler, der sich aus Schwankungen des H_2 -Drucks (Luftdruck!) ergibt!

Erläutern Sie das Prinzip der Poggendorffschen Kompensationsmethode!

Erläutern Sie den Aufbau des Weston-Normalelementes. Warum garantiert dieser Aufbau eine konstante Zellspannung?

Literatur

R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998

R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2000

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie I und II, VCH, Weinheim 1974 und 1981; Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005