

EMK

ELEKTROMOTORISCHE KRAFT GALVANISCHER KETTEN



1. Versuchsplatz

Komponenten:

- Akkumulator
- Schiebewiderstand
- Weston-Normalelement
- Galvanometer
- Salzbrücke
- Metallsalzlösungen
- Elektroden
- Schalter
- Digital-Voltmeter

2. Allgemeines zum Versuch

Das Gleichgewicht heterogener chemischer Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind, ist *nicht* durch die Gleichheit der chemischen Potentiale $\mu_i^\alpha(T, p)$ der Ionensorte i in den Phasen α charakterisiert. Der mit allen Ionenreaktionen verbundene Ladungsaustausch an den Phasengrenzen ist mit einem Austausch elektrischer Arbeit verbunden, da an den Phasengrenzen charakteristische Potentialsprünge vorliegen. Das tatsächliche Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die chemischen treibenden Kräfte und die elektrischen Kräfte die Waage halten. Man spricht in diesem Fall von einem elektrochemischen Gleichgewicht, und es gilt für die Phasengrenze zwischen einer Phase ' und einer Phase ''

$$\mu'_i - \mu''_i = -z_i F (\phi' - \phi'') \quad (1)$$

mit

- z_i Zahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Ladungen
- F Faraday Konstante, $F = N_A e$
- ϕ', ϕ'' elektrisches Potential der Phasen ' und ''

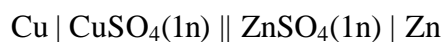
Eine Umformung von (1) führt zu

$$\begin{aligned} \mu'_i + z_i F \phi' &= \mu''_i + z_i F \phi'' \\ \eta'_i &= \eta''_i \end{aligned} \quad (2)$$

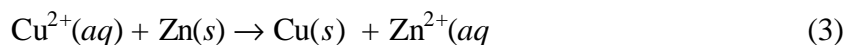
mit $\eta_i = \mu_i + z_i F \phi$ dem elektrochemischen Potential

Das elektrochemische Gleichgewicht ist also dadurch gekennzeichnet, dass für die Ionensorte i in allen Phasen das elektrochemische Potential η_i gleich ist. Die in (1) auftretende Potentialdifferenz $\varphi' - \varphi''$ wird als Galvani-Spannung (bzw. auch „Halbstufenpotential“ oder auch „Elektrodenpotential“) bezeichnet. Diese Spannung ist prinzipiell nicht messbar. Es ist lediglich möglich, ein derartiges Halbelement, das z.B. aus einer Metallelektrode besteht, die in ihre Ionenlösung taucht, mit einem anderen Halbelement elektrolytisch leitend zu verbinden, etwa über ein **Diaphragma** (Salzbrücke). Zwischen den beiden Elektroden der so aufgebauten galvanischen Kette besteht dann eine Potentialdifferenz, die sich aus den einzelnen Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen zusammensetzt. Diese Gesamt-Potentialdifferenz zwischen den Elektroden wird als **EMK** (elektromotorische Kraft) bezeichnet. Wir bezeichnen im Folgenden die EMK mit der Variablen Φ .

Man beschreibt galvanische Ketten, indem man zwischen feste und flüssige Phasen einen und zwischen zwei flüssige Phasen zwei vertikale Striche setzt. Für das **Daniell-Element**, das aus den beiden Elektroden Kupfer in 1n CuSO₄-Lösung und Zink in 1n ZnSO₄-Lösung unter Berührung der flüssigen Phasen besteht, schreibt man demnach



Verbindet man die Cu- und Zn-Elektroden mit einem Metalldraht (**äußerer Stromkreis**), so fließt aufgrund der Potentialdifferenz ein Strom. Stromlieferant ist Reaktion:



Dieser Vorgang, bei dem infolge einer freiwillig ablaufenden chemischen Reaktion ein elektrischer Strom geliefert wird, heißt, „**galvanischer Prozess**“. Schaltet man in den äußeren Stromkreis eine regulierbare Spannungsquelle gegen die **EMK**, so lässt sich die Reaktion (3) verlangsamen, zum Stillstand bringen oder sogar umkehren. Der Vorgang, bei dem infolge eines von außen aufgezwungenen Stromflusses eine oder mehrere chemische Reaktionen stattfinden, heißt „**Elektrolyse**“.

Gleichung 2 zeigt einen Weg, die Freie Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz ΔG von Ionenreaktionen zu bestimmen. Die maximale Nutzarbeit W'_{rev} , die aus einem galvanischen Element pro Mol gewonnen werden kann, ist

$$W'_{rev} = -z_i F \Phi \quad (4)$$

Das Minuszeichen auf der rechten Seite folgt aus der Konvention, dass Arbeit, die ein System leistet, negativ gerechnet wird. Φ ist die EMK.

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass die Freie Reaktionsenthalpie ΔG gleich der maximalen Nutzarbeit einer reversibel, isobar und isotherm geführten Reaktion ist. Somit gilt:

$$\Delta G = -z_i F \Phi \quad (5)$$

Gelänge es, eine Reaktion reversibel, isobar und isotherm zu führen, so würde das ΔG pro Formelumsatz der Gleichung (5) entsprechen. Der reversible Fall ist nur gegeben, wenn durch die Zelle kein Strom fließt (Ausschluss von Polarisationserscheinungen und Widerstands-

verlusten). Deshalb ist es zweckmäßig, mit Hilfe einer äußeren Spannungsquelle die EMK gerade zu kompensieren (**Poggendorfsche Kompensationsschaltung**). Mit dieser so gemessenen, „richtigen“ EMK („reversible Zellspannung“) lässt sich das ΔG berechnen, obwohl in Wirklichkeit die chemische Reaktion makroskopisch gar nicht abläuft.

Führt man (5) in die bekannten Zusammenhänge

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

und

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

ein, so folgt

$$\Delta S = z_i F \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$$

und

$$\Delta H = -z_i F \left[\Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \right] \quad (7)$$

Es lassen sich also Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie durch die Messung der EMK und ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmen.

Es soll im Folgenden auf die Konzentrationsabhängigkeit der EMK eingegangen werden. Die Formulierung wird übersichtlicher, wenn man von Aktivitäten a_i statt von Konzentrationen c_i spricht. Aktivitäten sind dimensionslos und im jeweiligen Referenz-Zustand gleich 1. Für Ionen in Lösung wählt man als Referenzzustand gerne eine Konzentration von 1 mol/L, die sich aber wie eine hypothetische ideal-verdünnte Lösung verhalten soll. Eine solche Lösung existiert natürlich in der realen Welt nicht. Aktivität und Konzentration sind über den dimensionslosen Aktivitätskoeffizienten γ miteinander verbunden:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_i^0} \quad (8)$$

Hier ist c^0 die Konzentration des Referenz-Zustandes. In Metallen (im Folgenden die gestrichelte (') Phase) wählt man als Referenzzustand das reine Metall. Damit ist $a' \equiv 1$. Es folgt

$$\left(\mu_i^{0'} + RT \ln a_i' \right) - \left(\mu_i^{0''} + RT \ln a_i'' \right) = \mu_i^{0'} - \mu_i^{0''} - RT \ln a_i'' = -z_i F (\phi' - \phi'') \quad (9)$$

μ^0 bezeichnet das chemische Potential im Referenz-Zustand. Bezeichnen wir das (nicht messbare) „Halbstufenpotential“ $\phi' - \phi''$ einer Einzelelektrode mit E_i , so lässt sich (9) umformen zu

$$E_i = \frac{\mu_i^{0''} - \mu_i^{0'}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i'' \quad (10)$$

Bei Standardaktivität $a_i'' = 1$ gilt

$$E_i = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^0}{z_i F} = E_i^0 \quad (11)$$

und wir erhalten

$$E_i(T, p) = E_i^0(T, p) + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i'' \quad (12)$$

wobei das Temperatur- und Druck-abhängige Potential $E_i^0(T, p)$ sich stets auf $a_i'' = 1$ bezieht.

Glg. 12 ist die **Nernst-Gleichung**. Bezieht man sich auf die Standardbedingungen $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}^1$ in wässrigen Lösungen, so ist E_i^0 eine Konstante, das so genannte **Normalpotential**. Da diese Normalpotentiale der Elemente nicht messbar sind, hat man dem Gleichgewicht $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ das Normalpotential $E^0(\text{H}^+ / 1/2 \text{ H}_2) \equiv 0$ zugeordnet. Alle anderen Elemente weisen gegenüber dieser Normalwasserstoffelektrode spezifische Potentialdifferenzen auf. Ihre Normalpotentiale können als Relativwert zum Wasserstoff angegeben werden. Ordnet man z.B. die Normalpotentiale der Metalle nach ihrer Größe, so erhält man die bekannte **Spannungsreihe** der Elemente.

Zur Berechnung des Halbstufenpotentials von Redox-Elektroden muss in (12) noch die Aktivität der reduzierten Spezies berücksichtigt werden. Hieraus folgt die allgemeine Form der **Nernst-Gleichung**

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i''}{a_i'} \quad (13)$$

a_i'' ist hierbei die Aktivität der **oxidierten** Komponente (z.B. H^+) und a_i' die Aktivität der **reduzierten** Komponente (z.B. H_2).

Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung lässt sich die **EMK** galvanischer Elemente berechnen, indem man (13) für die beiden Halbelemente aufschreibt und anschließend die Differenz bildet. Voraussetzung für diese einfache Art der Berechnung ist, dass keine weiteren Phasengrenzen eine Rolle spielen. Sehr oft sind die Elektrolyträume der beiden Halbelemente durch einen sich kontinuierlich ändernden flüssigen Bereich getrennt, welcher Sitz eines sogenannten Diffusionspotentials ist. Dieses Diffusionspotential lässt sich durch die Zwischenschaltung einer geeigneten Elektrolytbrücke stark herabsetzen.

Bei EMK-Messungen verwendet man nicht immer die Normalwasserstoffelektrode, da sie im Betrieb etwas umständlich ist. Einfacher bedient man sich anderer Bezugselektroden als Vergleichselektroden, deren Spannungen gegen die Normalwasserstoffelektrode genau bekannt sind. Geeignet sind hierfür z.B. **Elektroden zweiter Art**. Sie sind gegenüber solcher erster Art durch eine an wirksamen Elektrolyt gesättigte Lösung ausgezeichnet, was durch Elektrolyt als

¹ In der älteren Literatur ist der Standard-Zustand $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$. Dies führt zu leichten Verschiebungen aller Zahlenwerte.

7. Auswertung

zu I

Die EMK einer Kette ist die stromlos, d.h. ohne Belastung der Kette gemessene Spannung zwischen den beiden Elektroden. Bei Kompensation der Spannungsquellen gilt also die Beziehung:

$$E_{AKKU} : E_{KETTE} = a : b$$

Vergleichen Sie die EMK der Kette **a)** mit der Summe der Messwerte der Ketten **c)** und **d)**, bzw. die EMK der Kette **b)** mit der Summe der Messwerte der Ketten **d)** und **e)**.

zu II

Tragen Sie die EMK als Funktion der CuSO_4 -Konzentration auf und diskutieren Sie das Ergebnis. Vergleichen Sie mit Gl (12) und (13). Ersetzen Sie dabei vereinfachend die Aktivität durch die Konzentration. (Dieser Vereinfachung ist gerade bei Ionen in Lösung relative grob, da geladene Teilchen stark wechselwirken.)

Tragen Sie außerdem die gemessenen EMK-Werte gegen $\log c$ auf, bestimmen Sie die Steigung der Geraden und vergleichen Sie diese mit der Theorie. Erklären Sie, warum es zu Abweichungen von der Theorie kommt.

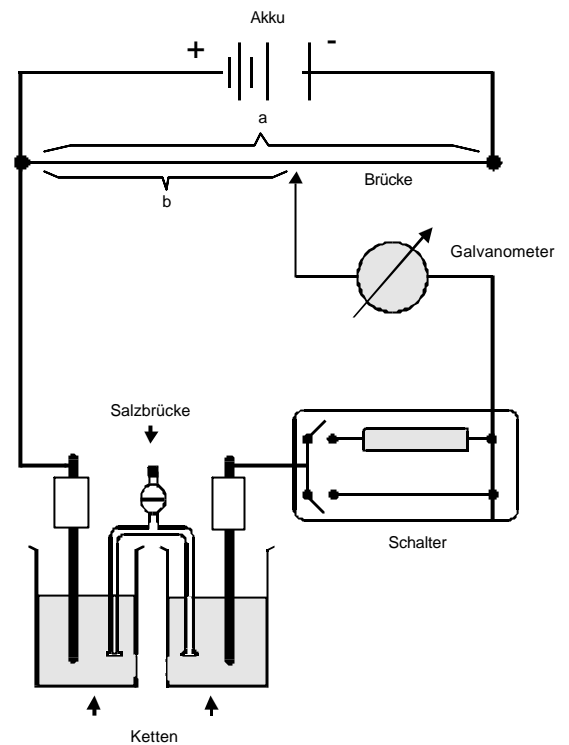


Abb.1:
 Poggendorfsche Kompensationsschaltung

8. R/S Sätze der verwendeten Chemikalien

Silbernitrat-Lösung:

- R: 34 Verursacht Verätzungen
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- 39 Schutzbrille/Gesichtschutz tragen
- 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)