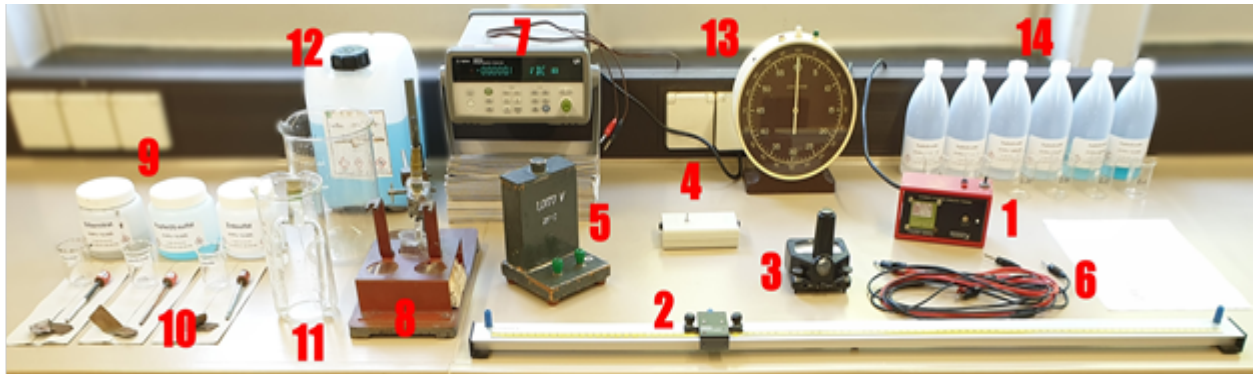


GLEICHGEWICHTSZELLSPANNUNG

früher:

ELEKTROMOTORISCHE KRAFT EMK GALVANISCHER KETTEN



1. Versuchsplatz

- 1 – Akkumulator
- 2 – Schiebewiderstand
- 3 – Galvanometer
- 4 – Schalter
- 5 – Weston-Normalelement
- 6 – Kabel
- 7 – Datalogger
- 8 – Halterung für Elektroden und Metallsalzlösungen
- 9 – Metallsalzlösungen
- 10 – Elektroden
- 11 – Salzbrücke
- 12 – Abfallkanister
- 13 – Stoppuhr
- 14 – Kupferlösungen mit unterschiedlicher Konzentration

2. Allgemeines zum Versuch

Das Gleichgewicht heterogener chemischen 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 ''

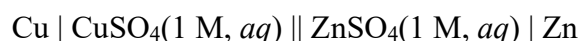
Eine Umformung von (1) führt zu

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

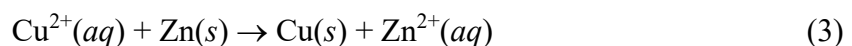
mit $\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi$ dem elektrochemischen Potential.

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 (auch „Halbstufenpotential“ oder „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** (oder eine 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 **Gleichgewichtszellspannung** (GGZS) bezeichnet. Wir bezeichnen im Folgenden die GGZS mit der Variablen Φ .

Man beschreibt galvanische Ketten, indem man zwischen zwei aneinandergrenzenden Phasen einen vertikalen Strich setzt. Wird das Auftreten von Diffusionspotentialen (s. u.) zwischen zwei flüssigen Phasen durch eine Salzbrücke minimiert, symbolisiert man dies durch zwei vertikale Striche. Für das **Daniell-Element**, das aus den beiden Elektroden Kupfer in 1 M CuSO₄-Lösung und Zink in 1 M 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 Gleichgewichtszellspannung, 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

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

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

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 Widerstandsverlusten). Deshalb ist es zweckmäßig, mit Hilfe einer äußeren Spannungsquelle die GGZS gerade zu kompensieren (**Poggendorfsche Kompensationsschaltung**). Mit dieser so gemessenen, „richtigen“ GGZS („reversible Zellspannung“) lässt sich 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 GGZS und ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmen.

Es soll im Folgenden auf die Konzentrationsabhängigkeit der GGZS 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 gestrichene (') Phase) wählt man als Referenzzustand das reine Metall. Damit ist $a' \equiv 1$. Es folgt

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

μ^0 bezeichnet das chemische Potential im Referenz-Zustand. Bezeichnen wir das (nicht messbare) „Halbstufenpotential“ $\varphi' - \varphi''$ 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

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

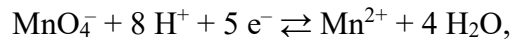
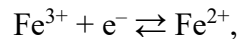
wobei sich das temperatur- und druckabhängige Potential $E_i^0(T, p)$ stets auf $a_i'' = 1$ bezieht.

Glg. 12 ist die **Nernst-Gleichung**. Bezieht man sich auf die Standardbedingungen¹ $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1$ bar 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.

Die Gleichung (12) wurde für den sehr einfachen Fall erhalten, dass an der ablaufenden Redoxreaktion ausschließlich ein Metallion als oxidierte Form und das elementare Metall als reduzierte Form beteiligt sind. In dem Fall entfiel die Aktivität des elementaren Metalls.

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

Für Redoxelektroden, bei denen die ablaufende Reaktion komplexer ist und/oder an denen u. U. kein elementares Metall beteiligt ist, z. B.:



müssen die Aktivitäten *aller* beteiligten Spezies berücksichtigt werden. Hieraus folgt die allgemeine Form der **Nernst-Gleichung**

$$E_i = E_i^0 - \frac{RT}{z_i F} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (13)$$

Die v_i sind dabei die stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Spezies gemäß der Redox-Gleichung. Man beachte, dass die tabellierten Werte der Normalpotentiale E_i^0 für diejenige Schreibweise der Redoxgleichungen gelten, in denen in Leserichtung die Reduktion stattfindet (wie in den obigen Beispielen angegeben, „Reduktionspotentiale“), und dass diese allgemeine Form der Nernst-Gleichung mit einem Minus vor dem zweiten Term zu schreiben ist.

Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung lässt sich die **GGZS** galvanischer Elemente berechnen, indem man (13) für die beiden Halbelemente aufschreibt und anschließend die Differenz bildet.² 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.

Zur Messung der Gleichgewichtszellspannung 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 Bodenkörper gesichert wird. Beispiele sind die Kalomel-Elektrode: $(\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{sat.}), \text{KCl}||\dots)$ und Silber-Silberchlorid-Elektrode $(\text{Ag}|\text{AgCl} (\text{sat.}), \text{KCl}||\dots)$

² Äquivalent lässt sich die Zellspannung auch direkt mit der Nernstschen Gleichung berechnen, indem man die (ausgeglichene) Zellreaktion formuliert und die Nernst-Gleichung direkt auf diese Gleichung anwendet. Dabei tritt jeweils für einen Redox-Partner in Leserichtung eine Reduktion ein, für den anderen eine Oxidation. Die Standard-Zellspannung E^0 erhält man dann, indem man vom tabellierten Wert für den ersten (denjenigen, der reduziert wird) den tabellierten Wert vom zweiten (der in Leserichtung oxidiert wird) *abzieht*. Formal entspricht dies der Addition des negativen Werts, der deshalb negativ einfließt, weil ja in Leserichtung (entgegen der Konvention der Tabellenwerte) nicht die Reduktion, sondern die Oxidation abläuft. Umkehrung der Reaktionsrichtung entspricht auch bei der Nernstschen Gleichung – wie auch bei ΔG – einer Umkehrung des Vorzeichens. Gleichung (5) bleibt so konsistent.

6. Versuchsdurchführung

zu I

Zunächst ist die Schaltung (**Poggendorfsche Kompensationsschaltung, Abb.1**) aufzubauen. Danach ist die Klemmspannung des Akkumulators mit Hilfe einer Kette bekannter GGZS (z. B. **Weston-Normalelement**) zu ermitteln und zwischen den einzelnen Messungen immer wieder zu überprüfen.

zu II

Im zweiten Teil wird die GGZS unterschiedlicher Kupferkonzentrationen bestimmt; diesmal mit Hilfe eines Digitalvoltmeter mit hochohmigem Eingang bzw. eines Dataloggers.

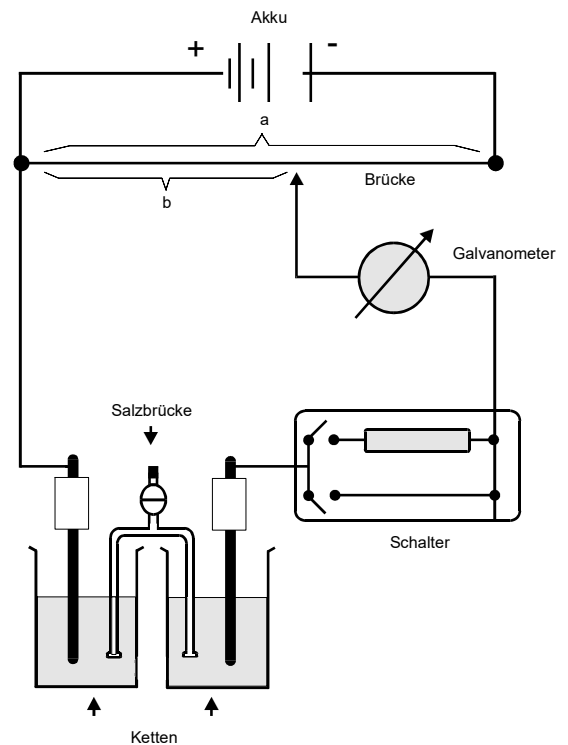


Abb.1:
Poggendorfsche Kompensationsschaltung

7. Auswertung

zu I

Die GGZS 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:

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

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

zu II

Tragen Sie die GGZS 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 relativ grob, da geladene Teilchen stark wechselwirken.)

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

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Silbernitratlösung:



H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Kupfersulfatlösung:



H319	Verursacht schwere Augenreizung
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P501	Inhalt/Behälter in Übereinstimmung mit den lokalen/regionalen/nationalen/internationalen Vorschriften der Entsorgung zuführen.

Zinksulfatlösung:

H319	Verursacht schwere Augenreizung
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P501	Inhalt/Behälter in Übereinstimmung mit den lokalen/regionalen/nationalen/internationalen Vorschriften der Entsorgung zuführen.