

Spannung galvanischer Zellen (Zellspannungen)

Ziel des Versuches

Kennenlernen der Abhängigkeit der Zellspannung von den Konzentrationen der potenzialbestimmenden Ionen (Nernst-Gleichung).

Anwendung der Zellspannungsmessung zur Konzentrationsbestimmung:

Messung des Löslichkeitsproduktes von AgCl und der Komplexbildungskonstanten des Silberdiaminkomplexes.

Theoretische Grundlagen

Taucht eine Metallelektrode in eine Lösung, die Ionen dieses Metalls enthält, lädt sich die Elektrode auf ein Potenzial auf, das von der Art des Metalls und von der Konzentration der Lösung abhängt.

Beispiel: Ein zunächst ungeladener Zinkstab wird in eine ZnSO₄-Lösung der Konzentration c_{Zn²⁺} eingetaucht. Die spontan (freiwillig) ablaufende Reaktion



bewirkt, dass einige Zn-Atome oxidiert werden und als Zn²⁺ in Lösung gehen. Wenn kein Strom fließt, verbleiben die Elektronen im Zn-Stab, der sich negativ auflädt. Durch diese negative Aufladung wird die weitere Oxidation von Zn erschwert, während die Rückreaktion



begünstigt wird. Bei einem bestimmten (negativen) Potenzial der Zn-Elektrode sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell. Es hat sich das „elektrochemische Gleichgewicht“ eingestellt. Das zugehörige Gleichgewichtspotenzial der Zn-Elektrode hängt von der Zn²⁺-Konzentration der Lösung ab: bei hohen Zn²⁺-Konzentrationen wird die Rückreaktion begünstigt, so dass die Elektrode weniger stark negativ geladen ist als bei niedrigen Konzentrationen.

Quantitativ wird der Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotenzial φ und den „Aktivitäten“ a der an der Potenzialentstehung beteiligten Stoffe durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$\varphi = \varphi^{\square} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \begin{array}{l} R = 8.3143 \text{ J/mol K} \\ F = 96484.6 \text{ As/mol (Faradaykonstante)} \\ z = \text{Zahl der ausgetauschten Ladungen} \end{array} \quad (3)$$

Was bedeuten diese Symbole? Die Aktivitäten sind ein Maß für die thermodynamisch wirksame Konzentration des betreffenden Stoffes. a_{ox} ist die Aktivität der oxidierten Species (in unserem Beispiel Zn²⁺), a_{red} die der reduzierten Species (hier metallisches Zn). Bei Lösungen setzt man

$$a = f \cdot \frac{c}{c^{\square}},$$

wobei als Standardkonzentration c^{\square} in der Regel 1 mol/l verwendet wird. f ist der Aktivitätskoeffizient, der experimentell bestimmt werden muss und nur in sehr verdünnten Lösungen gegen 1 geht.

Bei Feststoffen muss ein anderes Konzentrationsmaß zur Definition herangezogen werden, der „Molenbruch“ x :

$$a = f \cdot x$$

Für chemisch reine Stoffe sind Molenbruch und Aktivitätskoeffizient gleich 1, so dass die Aktivität reiner Feststoffe immer gleich 1 ist. (Beispiele für Feststoffe, deren Molenbruchaktivität kleiner als eins ist, sind Mischkristalle wie Amalgame oder Silber/Gold-Mischkristalle.)

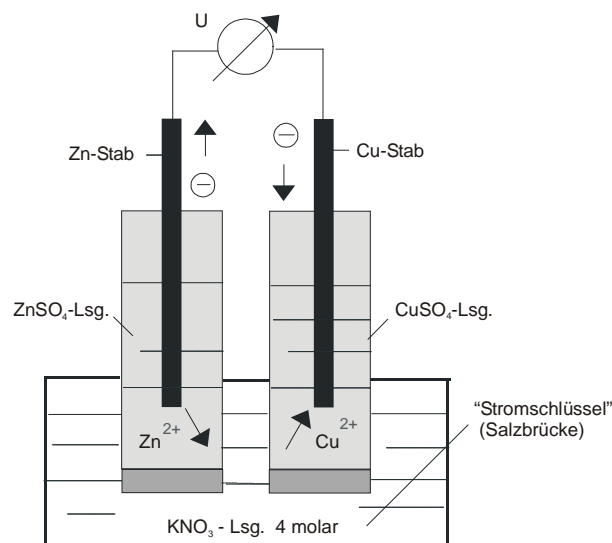
Nach Gl.(3) ist das Elektrodenpotenzial dann gleich dem Standardpotenzial φ^\ominus , wenn die Aktivitäten gleich eins sind. (Das heißt, der Standardzustand ist der Zustand mit $a=1$). Die Standardpotenziale sind für sehr viele Elektrodenreaktionen tabelliert, z.B.

Tab.1 Standardpotenziale bei T=298 K

Elektrodenreaktion	φ^\ominus [V]	z
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0.76	2
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.34	2
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.80	1
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.2223	1

Man beachte beim Aufstellen der Reaktionsgleichungen die Vorzeichenkonvention: Die in einer Halbzelle ablaufende Reaktion wird grundsätzlich als Reduktion geschrieben (wie in Tab.1). Ein positives Standardpotenzial zeigt an, dass die Reaktion unter Standardbedingungen in der angegebenen Richtung freiwillig abläuft. Ein Einzelpotenzial kann nicht gemessen werden. Messbar sind nur Potentialdifferenzen zwischen zwei Halbzellen, d.h. die „Zellspannungen“. Die in Tab.1 angegebenen Potenziale sind deshalb eigentlich Zellspannungen zwischen der angegebenen Elektrode und einer Standardwasserstoffelektrode, deren Potenzial bei allen Temperaturen als Null definiert wird (siehe Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

Eine galvanische Zelle besteht aus zwei Halbzellen, die zum Beispiel über eine Strombrücke (Stromschlüssel) verbunden sind. Die Zellspannung ist die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden, wobei im äußeren Stromkreis („praktisch“) kein Strom fließen darf (unbelastete Zelle). Bei der Bestimmung des Vorzeichens der Spannungen ist Vorsicht geboten. Das zweckmäßige Vorgehen sei am Beispiel des Daniell-Elementes erläutert:

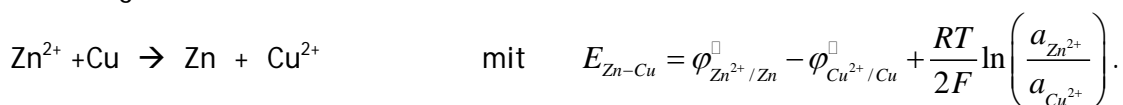


(Bild 1)

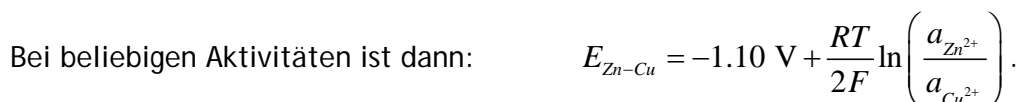
Zunächst werden die Halbzellenreaktionen definitionsgemäß als Reduktionen aufgeschrieben:



Die Zellspannung ist die Differenz der beiden Halbzellenpotenziale. Die Halbzelle, deren Potenzial subtrahiert wird, muss mit dem negativen Pol des Voltmeters verbunden werden. Wenn z.B. (a) - (b) gebildet wird, ist der Minuspol mit der Cu-Elektrode zu verbinden. Aus der Differenz der Halbzellengleichungen ergibt sich die Bruttoreaktionsgleichung $\text{Zn}^{2+} - \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn} - \text{Cu}$ oder umgestellt:



Rechnung und Messung ergeben eine negative Standardzellspannung $E^{\square} = -1.10 \text{ V}$.



$E < 0$ bedeutet, dass die Zellreaktion in der angegebenen Richtung nicht freiwillig abläuft.

(Wenn dagegen (mit gleichem Recht) (b)-(a) gebildet wird, muss die Zn-Elektrode mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden werden. Die Bruttogleichung ist jetzt:



Messung und Rechnung ergeben eine positive Standardzellspannung $E^{\square} = +1.10 \text{ V}$, die Reaktion läuft unter Standardbedingungen ($a_i=1$) selbstverständlich in dieser Richtung freiwillig ab.)

Bei zwei gleichartigen Halbzellen mit unterschiedlichen Aktivitäten der Lösungen ist die Standardzellspannung gleich Null. Die Zellspannung eines solchen Konzentrationselementes kann zur Messung von Aktivitäten (bzw. Konzentrationen) verwendet werden (Aufgabe 2).

Thermodynamische Deutung der Nernst-Gleichung

Wie bereits erwähnt, stellt sich beim Zusammenstellen der galvanischen Zelle nur dann ein elektrochemisches Gleichgewicht an den Elektroden ein, wenn kein Strom fließt ($I=0$, „unbelastete Zelle“). Da der Austausch nur weniger Ionen zwischen Elektrode und Lösung ausreicht, um die Elektroden auf das Gleichgewichtspotenzial aufzuladen, entsprechen die Konzentrationen in der Nernst-Gleichung den Anfangskonzentrationen.

Wenn man den Strom durch Schließen des äußeren Stromkreises fließen ließe, könnte eine elektrische Arbeit $w_{el} = -I \cdot U \cdot t$ gewonnen werden, wobei die Klemmspannung U etwas

kleiner als die Zellspannung E der unbelasteten Zelle sein muss. Das ist so, weil wegen des Stromflusses sich keine der Elektroden so weit aufladen kann, dass Hin- und Rückreaktion gleich schnell werden, das elektrochemische Gleichgewicht sich also gar nicht einstellen kann. Mit dem Fortschreiten der Elektrodenreaktionen geht eine ständige Änderung der Konzentrationen der Lösungen einher. Der Endzustand ist erreicht, wenn die Konzentrationen solche Werte erreicht haben, dass die Zellspannung Null ist.

Dann ist das chemische Gleichgewicht erreicht, das System kann keine Nutzarbeit mehr abgeben („die Zelle ist leer“).

Die Größe der Nutzarbeit hängt von der Geschwindigkeit der Zellreaktion und damit von der Stromstärke ab. Thermodynamisch fassbar ist nur die Nutzarbeit, die bei reversibler Prozessführung gewonnen werden kann. Bei reversibler Prozessführung wird nur ein so kleiner Strom entnommen, dass die Zellspannung gleich der Gleichgewichtszellspannung E der unbelasteten Zelle bleibt. Bei einem Mol Formelumsatz ist die molare reversible Nutzarbeit

$$W_{el} = -z \cdot e \cdot N_A \cdot E$$

Diese reversible Nutzarbeit (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur) ist die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der Zellreaktion (*eine Reaktion läuft freiwillig ab, wenn auf dem Weg zum chemischen Gleichgewicht nach außen Arbeit abgegeben werden kann: $\Delta_R G < 0$. Bei freiwilligem Ablauf muss deshalb $E > 0$ sein*).

Mit der Abkürzung $F = e \cdot N_A$ (Faradaykonstante $F = 96484.6$ As/mol) ergibt sich

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E,$$

bzw. mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$E = -\frac{\Delta_R H}{z \cdot F} + T \cdot \frac{\Delta_R S}{z \cdot F}.$$

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung können die thermodynamischen Größen $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ bestimmt werden.

Aus thermodynamischen Tabellen (z.B. Tabelle 2) können für eine gegebene Reaktionsgleichung die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\square$ und die

Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\square$ berechnet werden. Diese Größen gelten allerdings nur für den Standardzustand, in welchem die Aktivitäten aller beteiligten Stoffe gleich eins sind. Zum Vergleich mit dem Experiment muss auf die im Versuch vorliegenden Aktivitäten umgerechnet werden. Für die Reaktionsenthalpie gilt $\Delta_R H = \Delta_R H^\square + \Delta_D H$, wobei $\Delta_D H$ die molare Verdünnungsenthalpie ist.

Die Reaktionsentropie ist (*unter der bei Konzentrationen unter 10^{-2} mol/l brauchbaren*

Näherung $a_i \approx \frac{c_i}{c^\square}$):

$$\Delta_R S = \Delta_R S^\square - R \cdot \ln \left\{ \prod_{i=1}^n \frac{c_i}{c^\square} \right\}.$$

Tab.2 Thermodynamische Daten

Ion	$\Delta_B H^\theta$ [kJ/mol]	$\Delta_B G^\theta$ [kJ/mol]	S_a^θ [J/mol \square K]
Cu ²⁺ (aq)	+64.8	+65.5	-99.6
Cu(s)	0.0	0.0	+33.17
Zn ²⁺ (aq)	-153.9	-147.1	-112.1
Zn(s)	0.0	0.0	+41.63
Ag ⁺ (aq)	+105.6	+77.1	+72.7
Ag(s)	0.0	0.0	+42.55
AgCl(s)	-127.12	-109.79	+96.17
Cl ⁻ (aq)	-167.57	-131.26	+55.14

Aufgaben (werden vom Assistenten festgelegt!)**1. Daniell-Element, Cu/Cu-Konzentrationszelle und Ag/Zn-Zelle**

Das Stromschlüsselgefäß (mit 4 Schliffhülsen) wird zur Hälfte mit 4 m KNO₃-Lösung gefüllt. Zwei Cu und eine Zn-Elektrode sind sorgfältig zu reinigen (schmirgeln, mit dest. Wasser abspülen). Ag-Elektrode nur mit einem mit NH₃-Lösung getränkten Lappen reinigen (Handschuhe, Abzug!) und abspülen. Die Sauberkeit der Elektroden bestimmt die Zuverlässigkeit der Messungen.

Folgende Halbzellen sind zu präparieren und in das Stromschlüsselgefäß einzusetzen:

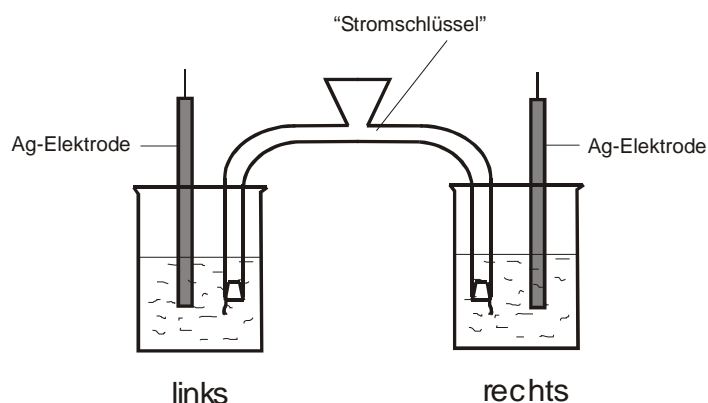
Cu/CuSO₄ (0.01m)
 Cu/CuSO₄ (0.001m)
 Zn/ZnSO₄ (0.01m)
 Ag/AgNO₃ (0.01m)

Die Halbzellenreaktionen und die Nernst-Gleichungen für die Halbzellen sind aufzustellen.

Die Bruttoreaktionsgleichungen der beiden Cu/Zn-Zellen, der Cu/Cu-Konzentrationszelle sowie der Ag/Zn-Zelle sind anzugeben. Die zugehörigen Zellspannungen sind aus den Standardelektrodenpotenzialen und den Konzentrationen zu berechnen, wobei die Aktivitätskoeffizienten näherungsweise gleich eins zu setzen sind. Die vorzeichenrichtig gemessenen Zellspannungen (siehe oben!) sind mit den berechneten zu vergleichen, Abweichungen sind zu diskutieren. In welcher Richtung laufen die Zellreaktionen freiwillig ab?

2. Löslichkeitsprodukt von AgCl und Komplexbildungskonstante des [Ag(NH₃)₂]⁺-Komplexes

Die Messzelle besteht aus 2 Bechergläsern mit eingesetzten gereinigten Ag-Elektroden. Die Gefäße werden mit zunächst je 20 ml AgNO₃-Lösung (0.001m) gefüllt und mit einem Stromschlüssel verbunden (mit 4m KNO₃ gefülltes U-Rohr mit Gummistopfen und eingeklemmten feuchten Baumwollfäden, die die elektrische Verbindung herstellen).



(Bild 2)

In beiden Halbzellen läuft die Reaktion $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ ab (mit $z=1$). Die Halbzellenpotenziale und die Zellspannung sind

$$\varphi_{\text{links}} = \varphi^{\square} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+, \text{links}}$$

$$\varphi_{\text{rechts}} = \varphi^{\square} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+, \text{rechts}}$$

$$E = (\varphi_{\text{links}} - \varphi_{\text{rechts}}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+, \text{links}}}{a_{\text{Ag}^+, \text{rechts}}}$$

Zur Messung des korrekten Vorzeichens der Zellspannung muss der Pluspol des Voltmeters mit der linken Halbzelle verbunden werden. Die Ag^+ -Aktivität in der linken Halbzelle wird konstant gehalten. Die Ag^+ -Aktivität in der rechten Zelle ändert sich beim Ausfällen von AgCl bzw. bei der Bildung des Diaminkomplexes nach NH_3 -Zugabe. Sie wird aus der Spannung E der Konzentrationszelle berechnet:

$$a_{\text{Ag}^+, \text{rechts}} = a_{\text{Ag}^+, \text{links}} \cdot e^{-\frac{F \cdot E}{RT}} \quad (4)$$

Es werden die folgenden 3 Messungen durchgeführt:

Versuch	links	rechts	Spannung	Versuchsziel	Ergebnisse
a	20ml 0.001m AgNO_3	20ml 0.001m AgNO_3	$E_a =$	Unsymmetrie- spannung	
b	20ml 0.001m AgNO_3	<u>Zugabe</u> von 25 ml 0.001m KCl -Lsg.	$E_b =$	Löslichkeits- produkt AgCl	$K_L =$
c	20ml 0.001m AgNO_3	<u>Zugabe</u> von 5 ml 0.5 m NH_3 -Lsg.	$E_c =$	Komplexbildungs- konstante des Diaminkomplexes	$K_K =$

Nach jeder Zugabe ist die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes an den jeweiligen Elektroden (10 min) abzuwarten.

3.) Temperaturabhängigkeit der Zellspannung einer $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Zn}$ -Zelle

Die Messzelle besteht aus einem temperierbaren U-Rohr (mit 0.01m ZnCl_2 -Lsg. gefüllt), in das eine Zn- und eine Ag/AgCl -Elektrode eintauchen.

(Zur Herstellung der Ag/AgCl -Elektrode ist zu Beginn des Versuches eine AgCl -Schicht elektrolytisch auf einen gereinigten Ag -Draht aufzubringen (20 min Elektrolyse bei 0.5 mA in 0.1 m HCl , negative Gegenelektrode: Pt). Die fertige Ag/AgCl -Elektrode wird abgespült und sofort in die ZnCl_2 -Lösung der Messzelle gesetzt. Nur der mit AgCl beschichtete Teil der Elektrode soll eintauchen.)

Die Zelle benötigt kein Diaphragma zur Trennung der Elektrodenräume, die AgCl -Schicht übernimmt dessen Rolle („Zelle ohne Überführung“).

Aufgaben:

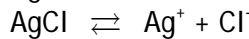
- Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen und die Brutto-Zellreaktion der $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Zn}$ -Zelle
- Messen Sie die Zellspannung im Bereich $80^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ$ in 10 K-Schritten. Graphische Darstellung der Zellspannung als Funktion der absoluten Temperatur
- Lineare Regression und Angabe von $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ (mit Streuung)
- Vergleichen Sie E , $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ mit den aus Tab. 1 und 2 berechneten Werten. Diskussion der Abweichungen.

Hinweisea) Messung der Unsymmetriespannung

Bei identischen Halbzellen sollte die Zellspannung $E = 0$ V sein. Gemessen wird jedoch eine kleine Spannung (einige mV), die auf nicht völlig gleichen Elektrodenzustand in beiden Halbzellen zurückzuführen ist. Die Unsymmetriespannung ist von den Spannungen E_b und E_c zu subtrahieren.

b) Ausfällen von AgCl

AgCl ist in Wasser schwer löslich, das Löslichkeitsgleichgewicht



ist stark auf die linke Seite verschoben. Das Massenwirkungsgesetz lautet für diese Reaktion

$$K_L = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

Da AgCl ein reiner Feststoff ist, ist seine Molenbruchaktivität gleich eins. Damit wird

$$K_L = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

(„Löslichkeitsprodukt“, Literaturwert bei 25°C : $K_L = 1.7 \cdot 10^{-10}$).

Das Massenwirkungsgesetz sagt aus, dass bei einer Vergrößerung von a_{Cl^-} die Ag-Aktivität sinken muss, so dass das Produkt beider Aktivitäten konstant bleibt.

Zur Berechnung der Cl^- -Aktivität im Gleichgewicht ist von der Stoffmengenbilanz auszugehen:

$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{KCl},0} - (n_{\text{AgNO}_3,0} - n_{\text{Ag}^+})$ (Gesamt- Cl^- vermindert um den als AgCl ausgefallenen Anteil, n_{Ag^+} ist die Stoffmenge der noch in Lösung befindlichen Ag^+ -Ionen).

Die verbleibende Cl^- -Konzentration ergibt sich als Quotient aus n_{Cl^-} und dem Gesamtvolumen der Lösung:

$$a_{\text{Cl}^-, \text{rechts}} = \frac{c_{\text{Cl}^-, \text{rechts}}}{c^\square} = \frac{n_{\text{KCl},0} - n_{\text{AgNO}_3,0}}{V_{\text{gesamt}} \cdot c^\square} + a_{\text{Ag}^+} = \frac{V_{\text{KCl}} \cdot c_{\text{KCl}} - V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3}}{(V_{\text{KCl}} + V_{\text{AgNO}_3}) \cdot c^\square} + a_{\text{Ag}^+} \quad (c^\square = 1 \text{ mol/l})$$

Die Aktivität $a_{\text{Ag}^+, \text{rechts}}$ der potenzialbestimmenden Ag^+ -Ionen in der rechten Halbzelle ergibt sich aus Gl.(4) mit $E = (E_b - E_a)$.

Aus $a_{\text{Cl}^-, \text{rechts}}$ und $a_{\text{Ag}^+, \text{rechts}}$ ist das Löslichkeitsprodukt K_L von AgCl zu berechnen und mit dem Tabellenwert zu vergleichen. Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

c) Auflösung des AgCl-Niederschlags in NH_3 -Lösung durch Komplexbildung

Bei Zugabe einer NH_3 -Lösung löst sich ein AgCl-Niederschlag auf, da sich ein Silber-Diamin-Komplex bildet:



Die Komplexbildungskonstante ist:

$$K_K = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{NH}_3}^2}$$

Bei der Berechnung der Aktivität des Diamin-Komplexes und des Ammoniaks ist von der Stoffmengenbilanz

$$n_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = n_{\text{AgNO}_3,0} - n_{\text{Ag}^+} \approx n_{\text{AgNO}_3,0} \quad (5)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3,0} - 2(n_{\text{AgNO}_3,0} - n_{\text{Ag}^+}) \approx n_{\text{NH}_3,0} - 2n_{\text{AgNO}_3,0}$$

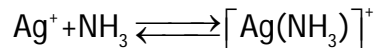
auszugehen. Die Berechnung der Aktivitäten erfolgt analog zum vorherigen Fall.

Nur die freien (nicht komplexierten) Ag^+ -Ionen bestimmen das Potenzial der Ag-Elektrode in der rechten Halbzelle. Ihre Aktivität a_{Ag^+} ergibt sich aus Gl.(4) mit $E = (E_c - E_a)$.

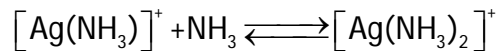
Überprüfen Sie die Zuverlässigkeit der in Gleichung (5) verwendeten Näherung

$$a_{\text{AgNO}_3,0} \square a_{\text{Ag}^+}!$$

Literaturwerte (bei 20°C) für die Gleichgewichtskonstanten der Monoamin- und Diaminkomplexbildung sind:



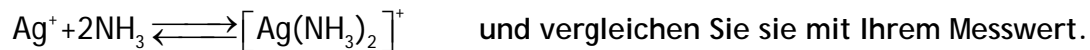
$$K_1 = 1.585 \cdot 10^3$$



$$K_2 = 6.761 \cdot 10^3$$

(Remy, Lehrbuch d.Anorg.Chem., Leipzig 1973, S.548).

Berechnen Sie aus diesen Angaben die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Die Konzentrationen der KCl und der AgNO_3 - Lösungen sind dem Flaschenetikett zu entnehmen. Die NH_3 -Konzentration der am Arbeitsplatz stehenden Lösung ist vor Beginn des Versuches durch Titration (Vorlage 2 ml) mit 0.1 m HCl zu bestimmen („acidimetrisch“). Indikator ist Methylrot, der Umschlag erfolgt von **gelb** (basisch) auf **rot** (sauer).

Bitte die Arbeitsplatzanweisung beachten.