

Versuch PC A E3 - Standardelektrodenpotentiale und mittlere Aktivitätskoeffizienten

1. Aufgabenstellung

1. Durch Messung der Zellspannung der galvanischen Zelle $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{HCl(aq)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$ sind das Standardelektrodenpotential φ_{00} der Silber-Silberchlorid-Elektrode und darauf basierend die mittleren Aktivitätskoeffizienten von wässrigen HCl-Lösungen zu bestimmen.
2. Bestimmung der Standardelektrodenpotentiale φ_{00} der Ag/Ag^+ -Elektrode und der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektrode.

2. 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 φ_{00} dieser Elektrode. Die experimentelle Bestimmung von Standardpotentialen führt über die Nernst'sche Gleichung zur Aktivität und damit zu einer Reihe von thermodynamischen Größen (Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten).

Die experimentellen Voraussetzungen für solche Messungen sind:

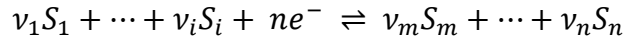
- Die Messung der Zellspannung muss stromlos erfolgen (Gleichgewichtsbedingung).
- Diffusionspotentiale müssen vermieden werden.

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-Normal dient. 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 eintauchen („Zelle ohne Überführung“). Haben die Elektroden verschiedene Elektrolyte, versucht man die Diffusionspotentiale klein zu halten, indem man Elektrolytbrücken („Stromschlüssel“) verwendet, die mit KCl- oder KNO_3 -Lösung gefüllt sind, denn bei diesen Salzen haben Anionen und Kation etwa die gleichen Beweglichkeiten.

Da die Handhabung der Wasserstoffelektrode recht aufwendig ist (ständiges Spülen der Pt-Elektrode mit H_2 erforderlich), sind als Bezugselektroden weitere Elektrodenanordnungen, die ein konstantes Potential garantieren, im Gebrauch. Am bekanntesten sind die Kalomelektrode und die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Ihr Potential, das von der Konzentration der als Elektrolyt dienenden KCl-Lösung abhängt („Elektrode 2. Art“), kann Tabellenwerken entnommen werden. Im Fall der Kalomelektrode wird ein mit schwerlöslichem Kalomel (Hg_2Cl_2) überzogener Quecksilber-Tropfen verwendet. Bei der Verwendung von gesättigter KCl (*saturated calomel electrode* (SCE)) beträgt das Bezugspotential $\varphi_0 = +0,2415 \text{ V vs. NHE}$ [1].

Den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtspotential φ_0 einer Elektrode mit der allgemeinen Elektrodenreaktion



und den Aktivitäten a der an der Elektrodenreaktion beteiligten Stoffe S beschreibt die allgemeine Nernst'sche Gleichung

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod_i a_{\text{ox},i}^{\nu_i}}{\prod_j a_{\text{red},j}^{\nu_j}}$$

mit dem Aktivitätsquotient aus den Aktivitäten der oxidierten Spezies $a_{\text{ox},i}$ und reduzierten Spezies $a_{\text{red},j}$ sowie den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und ν_j . Die Aktivitäten reiner fester Phasen gehen mit $a = 1$ ein. Gleiches trifft für Gase bei $p_0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$ zu. Damit ergeben sich für die in diesem Versuch verwendeten Elektroden folgende Beziehungen:

a) Ag /Ag⁺ - Elektrode

$$\begin{aligned} \text{Ag} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^- \\ \varphi_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) &= \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \end{aligned} \quad (1)$$

b) Fe²⁺ / Fe³⁺ -Elektrode

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{2+} &\rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^- \\ \varphi_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) &= \varphi_{00}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned} \quad (2)$$

c) H₂ - Elektrode

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 e^- \\ \varphi_0(\text{H}_2/2 \text{H}^+) &= \varphi_{00}(\text{H}_2/2 \text{H}^+) + \frac{R \cdot T}{2 F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_{00}(\text{H}_2/2 \text{H}^+) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \prod_i \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (3)$$

oder bei $p_{\text{H}_2} = p_0$ und $\varphi_{00}(\text{H}_2/2 \text{H}^+) = 0 \text{ V}$

$$\varphi_0(\text{H}_2/2 \text{H}^+) = \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (4)$$

d) Ag/AgCl - Elektrode

$$\begin{aligned} \text{Ag} + \text{Cl}^- &\rightleftharpoons \text{AgCl} + e^- \\ \varphi_0(\text{Ag}/\text{AgCl}) &= \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (5)$$

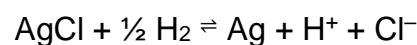
Für die Bestimmung von Aktivitäten durch Potentialmessung müssen die Standardpotentiale der Elektrodenreaktionen bekannt sein. Zu ihrer Bestimmung geht man folgendermaßen vor:

1. Messung der Gleichgewichtszellspannung bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer.
2. Extrapolation der Messergebnisse auf $c = 0$ ($a = 1$) im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie.

Als Beispiel für dieses Vorgehen dient die Zelle:



mit der Zellreaktion:



Die Zellspannung U_0 entspricht dem zwischen den beiden Elektroden gemessenen Potentialunterschied:

$$U_0 = \varphi_0(\text{Ag/AgCl}) - \varphi_0(\text{H}_2/\text{H}^+) = \varphi_{00}(\text{Ag/AgCl}) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (6)$$

$$U_0 - \varphi_{00}(\text{Ag/AgCl}) = -\frac{R \cdot T}{F} (\ln a_{\text{Cl}^-} + \ln a_{\text{H}^+}) \quad (7)$$

Über die Definition der mittleren Aktivität $a_{\pm} = \sqrt[2]{a_+^x a_-^y}$ können aus den einzelnen Ionenaktivitäten die mittlere Aktivität der Lösung ermittelt werden. Für die hier verwendete HCl-Lösung (1-1-wertiger Elektrolyt) ergibt sich:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}}^2 \quad (8)$$

Durch das Substituieren der Ionenaktivitäten mit der mittleren Aktivität der HCl-Lösung kann die Gleichung (7) vereinfacht werden:

$$U_0 - \varphi_{00}(\text{Ag/AgCl}) = -\frac{R \cdot T}{F} (\ln a_{\text{HCl}}^2) = -\frac{2 R \cdot T}{F} (\ln a_{\text{HCl}}) \quad (9)$$

Über die Definition der mittleren Aktivität $a_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}$ ergibt sich weiterhin:

$$U_0 - \varphi_{00}(\text{Ag/AgCl}) = -\frac{2 R \cdot T}{F} (\ln c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}) = -\frac{2 R \cdot T}{F} (\ln c_{\text{HCl}}) - \frac{2 R \cdot T}{F} (\ln \gamma_{\text{HCl}}) \quad (10)$$

Entsprechend der Debye-Hückel-Theorie kann der Term $\ln \gamma_{\text{HCl}}$ substituiert werden. Für einen Elektrolyten, welcher bei seiner Dissoziation in zwei Ionensorten zerfällt, gilt:

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (11)$$

Hierbei ist z_+ die Ladungszahl der Kationen und z_- die Ladungszahl der Anionen. A ist ein Koeffizient, welcher von dem Lösungsmittel und der Lösungstemperatur abhängig ist. Für eine wässrige Lösungen bei 25 °C ist A mit $A = 0,037 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}^2}$ definiert.

Für die Ionenstärke I gilt weiterhin:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (12)$$

z_i ist dabei wiederum als Ladungszahl eines Ions; c_i als Stoffmengenkonzentration eines Ions definiert. Damit berechnet sich die Ionenstärke für den (1,1)-Elektrolyten HCl wie folgt:

$$I = \frac{1}{2} (z_+^2 \cdot c_+ + z_-^2 \cdot c_-) = \frac{1}{2} (1^2 \cdot c + (-1)^2 \cdot c) = c \quad (13)$$

In der Konsequenz ergibt sich nach der Debye-Hückel Theorie für HCl:

$$\ln \gamma_{\text{HCl}} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I} = -|1 \cdot (-1)| \cdot 0,037 \frac{\text{m}^{\frac{3}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \cdot \sqrt{c} = -0,037 \frac{\text{m}^{\frac{3}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \cdot \sqrt{c} \quad (14)$$

Der ermittelte Zusammenhang kann nun in die Gleichung (10) eingesetzt werden:

$$U_0 - \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = -\frac{2R \cdot T}{F} (\ln c_{\text{HCl}}) + \frac{2R \cdot T}{F} \cdot 0,037 \frac{\text{m}^{\frac{3}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \cdot \sqrt{c} \quad (15)$$

$$U_0 + \frac{2R \cdot T}{F} (\ln c_{\text{HCl}}) = \varphi_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl}) + \frac{2R \cdot T}{F} \cdot 0,037 \frac{\text{m}^{\frac{3}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \cdot \sqrt{c} \quad (16)$$

Trägt man den Ausdruck $U_0 + \frac{2R \cdot T}{F} (\ln c_{\text{HCl}})$ gegen \sqrt{c} im Gültigkeitsbereich des Debye-Hückel-Gesetzes auf, erhält man das Standardpotential $\varphi_{00}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ als Schnittpunkt mit der y-Achse. Bei größeren Konzentrationen ist die Abweichung der Lösungen vom idealen Verhalten zu groß, sodass die entsprechenden Werte nicht in die Extrapolation mit einbezogen werden dürfen.

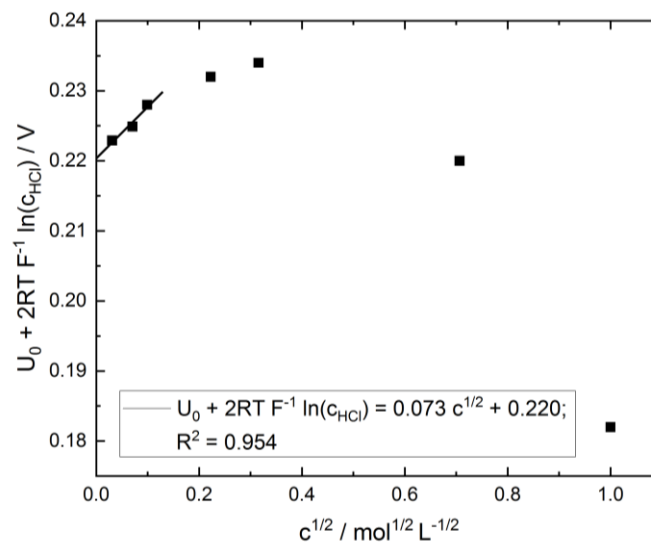


Abbildung 1: Ermittlung des Standardelektrodenpotentials φ_{00} der Ag/AgCl-Elektrode durch Extrapolation.

Hinweis: In vielen Lehrbüchern der Elektrochemie bzw. physikalischen Chemie wird das Debye-Hückel-Gesetz für eine wässrige Lösung bei 25 °C durch folgende Formel definiert:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot 0,5099 \frac{\text{dm}^{\frac{3}{1}}}{\text{mol}^{\frac{2}{1}}} \cdot \sqrt{I} \quad (17)$$

Der unterschiedliche Koeffizient $A = 0,5099 \frac{\text{dm}^{\frac{3}{1}}}{\text{mol}^{\frac{2}{1}}}$ ergibt sich aus der Umrechnung zwischen natürlichem und dekadischem Logarithmus sowie aus der Umrechnung der verschiedenen Einheiten.

3. Hashtags zur Vorbereitung

Debye-Hückel-Theorie, mittlere Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, Nernst-Gleichung, Referenzelektroden und Standardpotentiale, Elektroden zweiter Art, statische und dynamische Messung, Gleichgewichtsspannung

4. Kontrollfragen

- 1) Erläutern Sie den Begriff mittlerer Aktivitätskoeffizient. Der mittlere Aktivitätskoeffizient sinkt zunächst mit steigender Konzentration; in stark konzentrierten Elektrolytlösungen beobachtet man jedoch einen Wiederanstieg des mittleren Aktivitätskoeffizienten bis zu Werten $\gamma > 1$. Erläutern Sie dieses Verhalten.
- 2) Wie werden nach dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz mittlere Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet? Berechnen Sie $\ln \gamma_{\pm}$ für eine 0,01 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung.
- 3) Erläutern Sie den Begriff „Zelle ohne Überführung“.
- 4) Wie ist das Vorgehen zur Berechnung des Standardpotentials und welche Komponenten werden benötigt? Von welchen Elektroden wird in diesem Versuch das Standardpotential bestimmt?
- 5) Warum sind zur exakten Bestimmung von Standardpotentialen Zellen ohne Überführung erforderlich?
- 6) Was versteht man unter einer galvanischen Zelle?
- 7) Welche Funktion hat die Salzbrücke?
- 8) Erläutern Sie den Aufbau des Weston-Normalelementes. Warum garantiert dieser Aufbau eine konstante Zellspannung?

5. Durchführung

Chemikalien und Geräte

- Galvanische Zelle mit H_2 und Ag/AgCl-Elektrode
- H_2 -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
- N_2 -Gasversorgung
- verdünnte Salpetersäure (1:1)
- 0,1 M $AgNO_3$ -Lösung
- 0,1 M KNO_3 -Lösung
- 0,01 M $FeCl_3$ -Lösung in 0,1 M HCl-Lösung
- 0,01 M $FeSO_4$ -Lösung in 0,1 M H_2SO_4 -Lösung
- 0,1 M $FeSO_4$ -Lösung in 0,1 M H_2SO_4 -Lösung

5.1. Standardpotential und mittlerer Aktivitätskoeffizient

Der Aufbau der galvanischen Messzelle ist in Abbildung 2 dargestellt.

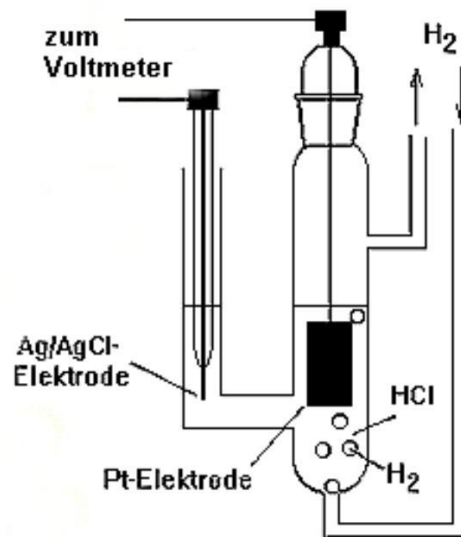


Abbildung 2: Die galvanische Zelle zur Bestimmung des Standardpotentials.

Versuchsablauf

1. Durch Verdünnen der bereitgestellten 1 M HCl stellen Sie jeweils 100 mL der folgenden Konzentrationen her:
1 M; 0,5 M; 0,1 M; 0,05 M; 0,01 M; 0,005 M; 0,002 M; 0,001 M und 0,0005 M.

2. Galvanische Zelle komplettieren (mit der verdünntesten Lösung beginnen) und den H_2 -Fluss auf ca. 2 Blasen/Sekunde einstellen.
3. Einwandfreie Funktion des Millivoltmeters durch Probemessung der Spannung des Weston-Elementes überprüfen, vorher Nullpunktseinstellung prüfen.
4. 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.

5.2. Bestimmung der Elektrodenpotentiale

Aufbau

- a) Die Silberelektrode ist ein Silberdraht, der in eine $AgNO_3$ -Lösung taucht. Die Kalomel-Bezugselektrode in einem mit wässriger 0,1 M KNO_3 -Lösung gefüllten Becherglas wird durch einen ebenfalls mit dieser Lösung gefüllten Stromschlüssel mit der Silberelektrode elektrolytisch verbunden (s. Abbildung 3).
- b) Als Redoxelektrode dient ein platinisiertes 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 (s. Abbildung 4).

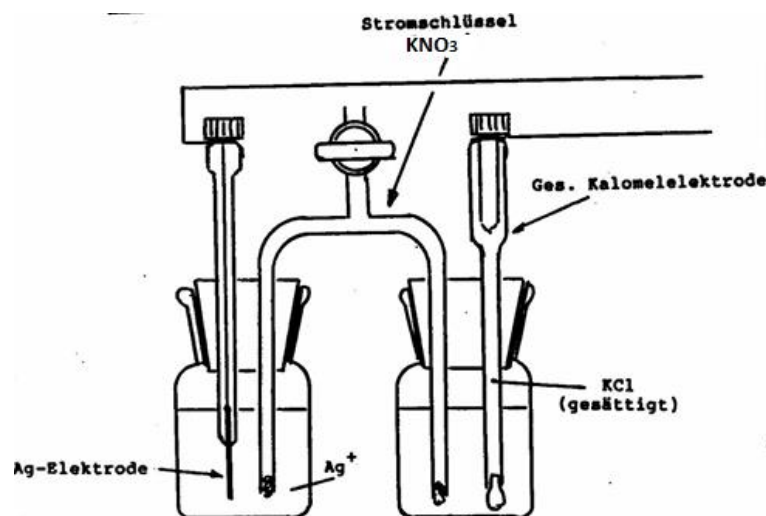


Abbildung 3: Messzelle mit Ag-Elektrode

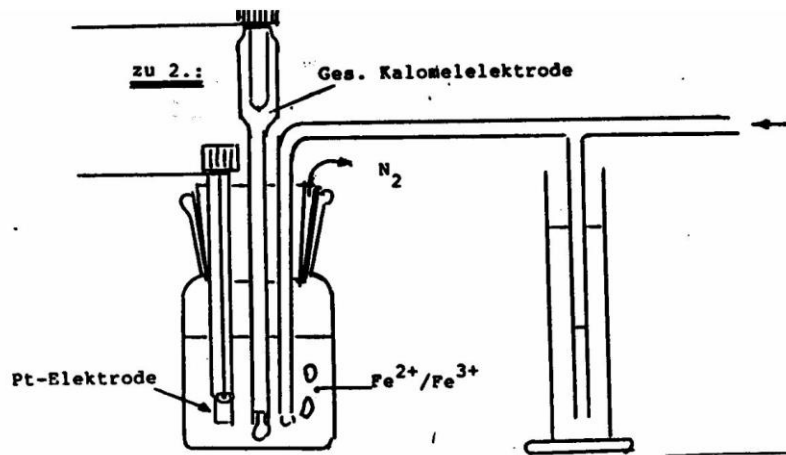


Abbildung 4: Messzelle mit $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektrode

Versuchsablauf

a) Ag/Ag⁺ – Elektrode:

Durch Verdünnen einer 0,1 M AgNO_3 -Lösung werden jeweils 25 mL einer 0,05 M; 0,02 M; 0,01 M; 0,005 M; 0,002 M und 0,001 M Lösung hergestellt. Nachdem die Ag-Elektrode mit verd. HNO_3 gereinigt und gut gespült worden ist, bestimmen Sie für die o.g. Konzentrationen (mit der verdünntesten Lösung beginnend) die Zellspannungen.

b) $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ - Elektrode:

Zunächst werden 25 mL einer 0,01 M FeCl_3 -Lösung in der Messzelle mit N_2 gespült. Dann geben Sie nacheinander 0,5 mL; 0,5 mL; 4 mL; 5 mL und 10 mL einer 0,01 M FeSO_4 -Lösung zu. Nach jeder Zugabe wird mit N_2 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 FeCl_3 -Lösung nacheinander mit 2,5 mL; 2,5 mL; 5 mL und 15 mL einer 0,1 M FeSO_4 -Lösung versetzen.

6. Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem/der Betreuer*in.*

Zu 5.1.:

1. Fassen Sie die erhaltenen Messergebnisse sowie berechnete Werte tabellarisch zusammen. Bestimmen Sie mit Hilfe von Gleichung 16 grafisch das

Standardpotential φ_{00} der Ag/AgCl-Elektrode. Vergleichen Sie die ermittelte Steigung der Extrapolationsgeraden mit der erwarteten Steigung.

2. Mit Hilfe des Wertes des Standardpotentials φ_{00} der Ag/AgCl-Elektrode sind anschließend die Aktivitäten a_{HCl} und die mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{HCl} mit Hilfe der Gleichung

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

zu berechnen. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammenzufassen. Der mittlere Aktivitätskoeffizient γ_{HCl} ist als Funktion der Konzentration darzustellen. Diskutieren Sie den erhaltenen Verlauf.

Zu 5.2.:

1. Berechnen Sie aus den gemessenen Zellspannungen die Elektrodenpotentiale der Ag/AgCl-Elektrode und stellen Sie diese gegen $\lg c_{\text{Ag}^+}$ tabellarisch sowie graphisch dar. Bestimmen Sie durch Extrapolation auf $\lg c = 0$ das Standardelektrodenpotential der Elektrode. Ermitteln Sie außerdem den Anstieg der Regressionsgeraden und vergleichen Sie diesen mit der Literatur.
2. Wiederholen Sie die Auswertung aus Aufgabe 5.2.1 für die $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Elektrode. Stellen Sie dazu das Elektrodenpotentiale grafisch durch Auftragung gegen $\lg \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}$ dar (pro Konzentrationsreihe ein Diagramm).
3. Welcher systematische Fehler ist bei dieser Methode der Bestimmung von Standardpotentialen zu beachten?

Diskussion der Ergebnisse:

Diskutieren Sie die Versuchsdurchführung und Auswertung beider Versuchsteile mit Hinblick des zugrunde gelegten Modells. Welche Annahmen wurden getroffen? Nennen Sie mögliche systematische Fehlerquellen. Diskutieren und ordnen Sie die erhaltenen Ergebnisse durch den Vergleich mit Literaturwerten ein.

7. Referenzen und Quellen

[1] C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005, S. 97.

Der Versuch ist adaptiert von: R. Holze: Experimental Electrochemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2009.

8. Literatur zur Vorbereitung:

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

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

G. Wedler und H.-J. Freund: Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2018.