

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 12	Version 2022
Kurzbezeichnung: <b>Konzentrationszellen</b>	

# Galvanische Konzentrations- und Reaktions-Zellen

---

## Aufgabenstellung

Drei galvanischen Konzentrationszellen der Art



sowie zwei Reaktionszellen vom Typ



sind aufzubauen und die Gleichgewichtszellspannungen bei Raumtemperatur zu messen. Die Messergebnisse der Konzentrationszellen sind den theoretischen Werten, die sich aus der Nernstschen Gleichung ergeben, gegenüberzustellen und zu diskutieren. Mit den an den Reaktionszellen bestimmten Zellspannungen sind die Löslichkeitskonstanten der jeweiligen schwerlöslichen Silbersalze zu berechnen und mit Literaturwerten zu vergleichen

## Grundlagen:

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Durch welche Eigenschaften wird eine Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht charakterisiert?
- Welche Möglichkeiten gibt es, Diffusionsspannungen bei galvanischen Zellen zu vermeiden oder zu minimieren?
- Warum müssen Gleichgewichtsspannungen praktisch stromlos gemessen werden und wie lässt sich diese Bedingung realisieren?

## Versuchsaufbau

Keithley-Digitalmultimeter DMM 199, 2 Krokodilklemmen, Stromschlüssel in gesättigter Ammoniumnitratlösung mit Ständer, 2 Silberblechstreifen, Reagenzglasständer, 5 Reagenzgläser, 2 Bechergläser (100 ml), 2 Messzylinder (10 ml und 25 ml), Tropfpipette.

Lösungen:  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M),  $\text{KCl}$  (0,01 M),  $\text{KBr}$  (0,01 M),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (sat.), Flasche für Silbersalz-Lösungsrückstände.

## Durchführung

### 1. Konzentrationszellen

Jeweils ein Reagenzglas wird zu drei Vierteln mit 0,1; 0,01 und 0,001 molarer Silbernitratlösung gefüllt. Konzentrationszelle werden damit erhalten, in dem in zwei der Reagenzgläser ein Silberblechstreifen eingesetzt, die so entstandenen Elektroden in den Reagenzglasständer gestellt und mit dem Stromschlüssel (Elektrolytbrücke) elektrisch leitend verbunden werden.

**Wichtig ist, dass der Stromschlüssel, der in zwei Reagenzgläser mit gesättigter Ammoniumnitratlösung stehend aufbewahrt wird, vollständig mit der Ammoniumnitratlösung gefüllt ist (eventuell Nachfüllen mit Tropfpipette!) und keine Luftblasen aufweist! Vor dem Einbringen in eine der Silbernitratlösungen sind die Schenkel äußerlich abzuspülen und mit saugfähigem Papier abzutrocknen.**

Die Elektrodenbleche werden nun mit Hilfe der Krokodilklemmen und der zwei Schnüre an das DMM angeschlossen. Es sind die **HI** (rot) und **LO** (schwarz) Anschlussbuchsen der mit "Volts" und "Ohms" 300V MAX gekennzeichnete Buchsenreihe (ganz rechts!) zu benutzen. Das DMM ist durch Betätigen der Power-Taste einzuschalten. Jetzt leuchtet die Lampe neben der VOLTS -Taste und der gemessene Spannungswert wird im Display angezeigt. Sollte der optimale Messbereich nicht schon vom Gerät automatisch gewählt worden sein, so lässt sich durch Drücken der Range-Tasten (**▲** oder **▼**) der Messbereich einstellen, mit dem die meisten Nachkommastellen ablesbar sind.

Die Spannungsmessung wird nach 5, 10 und 15 Minuten wiederholt, so lange bis systematische Spannungsänderungen mit der Zeit (möglichst) nicht mehr beobachtbar sind.

Dann wird die nächste Zelle zusammengestellt und entsprechend vermessen.

### 2. Reaktionszellen

Vor dem Aufbau der Reaktionszellen sind zunächst 10 ml der 0,01 molaren Silbernitratlösung und 15 ml der 0,01 molaren Kaliumchlorid- bzw. Kaliumbromidlösung jeweils in ein Becherglas zu geben und zu vermischen. Jede der dadurch erhaltenen Silberhalogenidsuspension wird wieder in ein Reagenzglas gefüllt, wobei etwa 75 % des Volumens davon eingenommen werden sollen. Nacheinander wird jedes dieser Gläser mit dem der 0,001 molaren  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, wie oben beschrieben, zur galvanischen Zelle zusammengestellt und die Zellspannung bis zur Feststellung des Gleichgewichtes (nach 5, 10 und 15 Minuten) gemessen. Auch hier ist zu beachten, dass die Elektrodenbleche und der Stromschlüssels vor jedem Wechsel der Lösungen gesäubert werden.

**Am Ende des Versuches sind alle silberhaltigen Lösungen in die Rückstandsflasche zu geben. Das Rückgießen in Vorratsflaschen ist verboten!**

## Auswertung:

### 1. Konzentrationszellen

Die Reaktion, die bei Kurzschluss der Zelle ablaufen kann, wird allgemein formuliert und dazu die Reaktionsladungszahl  $z_r$  (Anzahl der positiven Elementarladungen, die pro Formelumsatz von links nach rechts durch die im Zellsymbol festgelegte Phasenfolge bewegt werden) bestimmt. Dazu kann man an jeder Phasengrenze, an der Ladung transferiert wird, für jede der beteiligten Phasen die Ladungsbilanz aufstellen. Je nachdem, ob die betrachtete Phase links ( $\lambda$ ) oder rechts ( $\rho$ ) der Phasengrenze steht, gilt zwischen  $z_r$ , den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  und den Ladungszahlen  $z$  der an der Ladungsdurchtrittsreaktion beteiligten Komponenten  $i$  die Beziehung:

$$z_r = - \sum_{\lambda} (\nu_{\lambda} * z_{\lambda}) = \sum_{\rho} (\nu_{\rho} * z_{\rho}) \quad (1).$$

Mit der Nernstschen Gleichung

$$U_{eq} = U_{eq}^{\circ} + \frac{R * T}{z_r * F} * \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (2)$$

( $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $F$ : Faraday-Konstante,  $a_i$ : Aktivität eines Reaktanten in der Zellreaktion), die für Konzentrationszellen in der Näherung für ideale Lösungen ( $a_i = c_i$ ) die einfache Form

$$U_{eq} = U_{eq}^{\circ} + \frac{R * T}{z_r * F} * \ln \prod \left( \frac{c_i}{c_i^{\circ}} \right)^{\nu_i} \text{ mit } c_i^{\circ} = 1 \text{ mol/l} \quad (3)$$

annimmt, werden die Gleichgewichtszellspannungen  $U_{eq}$  berechnet. Dabei sind die  $\nu_i$  für die Edukte negativ, für die Produkte positiv einzusetzen, ähnlich wie z.B. bei der Berechnung einer Reaktionsenthalpie oder beim Massenwirkungsgesetz.

Beispiel: Messung mit 0,01 und einer 0,1 M  $AgNO_3$ -Lösung bei 21 °C

$$U_{eq} = \frac{8,31451 \frac{J}{mol * K} * 294,25 K}{1 * 9,6485 * 10^4 \frac{C}{mol}} * \ln \left[ \left( \frac{0,01 \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \right)^{-1} * \left( \frac{0,1 \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \right)^{+1} \right] \quad (4)$$

$$U_{eq} = \frac{8,31451 J * 294,25}{1 * 9,6485 * 10^4 C} * \ln \left[ \frac{0,1}{0,01} \right] = \frac{8,31451 J * 294,25}{1 * 9,6485 * 10^4 C} * \ln[10] \quad (5)$$

Die nach Gleichung (3) berechneten Werte werden mit den experimentell bestimmten Gleichgewichtszellspannungen und den zugehörigen Silbersalzkonzentrationen der beteiligten Elektroden in Tabellenform zusammengestellt, verglichen und die Unterschiede diskutiert.

Das Vorzeichen der Zellspannungen ist bei den Messwerten identisch mit dem Vorzeichen der im Zellsymbol links stehenden Elektrode (bzw. des linken Pols).

## **2. Reaktionszellen**

Wie bei den Konzentrationszellen sind zuerst die Zellreaktionen zu formulieren und die Zellreaktionsladungszahlen zu ermitteln.

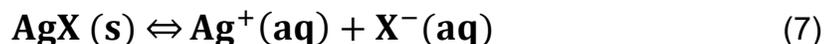
Vom thermodynamischen Standpunkt aus, können Reaktionszellen auch als Konzentrationszellen betrachtet werden, weswegen zur Bestimmung der Silbergleichgewichtskonzentrationen in den fällungshaltigen Lösungen für die Gleichgewichtskonstante, von der Nernstschen Gleichung (3) ausgehend, mit gemessenen Gleichgewichtszellspannungen berechnet werden kann.

Die Konzentration der jeweiligen Gegenionen ( $c_2$ ) wird aus den Konzentrationen der Ausgangslösungen ( $c_1$ ,  $V_1$ ) mit Hilfe von

$$c_1 * V_1 = c_2 * V_2 \quad (6)$$

berechnet, wobei  $V_2$  das Volumen der nicht gefällten Ionen ist.

Da die Salze hier über ein Löslichkeitsgleichgewicht



eingestellt sind, müssen sie dem Massenwirkungsgesetz

$$K_L = \frac{a_{\text{Ag}^+} * a_{\text{X}^-}}{a_{\text{AgX}}} \cong c_{\text{Ag}^+} * c_{\text{X}^-} \quad (8)$$

folgen, so dass sich die Löslichkeitskonstante auch über Gleichung (8) mit den bekannten Konzentrationen berechnen lässt.

Die Gleichgewichtswerte von Zellspannungen und Silberkonzentration, die Messtemperatur und die berechneten Löslichkeitskonstanten werden wiederum tabellarisch zusammengestellt und letztere mit Literaturwerten für die Silberhalogenide verglichen und diskutiert.

### **Literatur:**

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, P.W. Atkins & J. de Paula, 4. Aufl., Wiley-VCH 2008

**Datenblatt: Konzentrationszellen**

Gruppe:.....

Datum:.....

Konzentrationszellen		
t in min	U (Ag 0,01 M Ag <sup>+</sup>   0,1 M Ag <sup>+</sup>  Ag) in.....	T in K
0		
5		
10		
15		
t in min	U (Ag 0,001 M Ag <sup>+</sup>   0,1 M Ag <sup>+</sup>  Ag) in.....	T in K
0		
5		
10		
15		
t in min	U (Ag 0,001 M Ag <sup>+</sup>   0,01 M Ag <sup>+</sup>  Ag) in.....	T in K
0		
5		
10		
15		

Reaktionszellen		
t in min	U (Ag 0,001 M Ag <sup>+</sup>    AgCl, Ag <sup>+</sup>  Ag) in.....	T in K
0		
5		
10		
15		
t in min	U (Ag 0,001 M Ag <sup>+</sup>    AgBr, Ag <sup>+</sup>  Ag) in.....	T in K
0		
5		
10		
15		

[X<sup>-</sup>]=..... mol/l (Restkonzentration des Halogenids)

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....