

| | |
|--|-----------------------|
| Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.- Studierende | |
| Versuch Nr.: W 04 | Version 2019 (210819) |
| Kurzbezeichnung: Konzentrationszellen | |

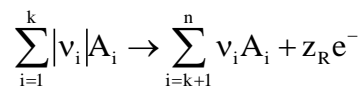
Galvanische Konzentrations- und Reaktionszellen

Aufgabenstellung

- a) Bestimmen Sie die Gleichgewichtszellspannung von $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{aq}, c_{\text{Ag}^+, \text{l}})||\text{AgNO}_3(\text{aq}, c_{\text{Ag}^+, \text{r}})|\text{Ag}$ - Konzentrationszellen für drei vorgegebene Konzentrationsverhältnisse und ermitteln Sie den Nernst-Faktor.
- b) Bestimmen Sie die Gleichgewichtszellspannung von $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{aq}, c_{\text{Ag}^+, \text{l}})||\text{KX}(\text{aq}, c_{\text{X}^-, \text{r}}), \text{AgX}(\text{s})|\text{Ag}$ -Zellen für $\text{X}^-=\text{Cl}^-$ und $\text{X}^-=\text{Br}^-$ und berechnen Sie daraus die Löslichkeitsprodukte für AgCl und AgBr .

Grundlagen

Für die allgemeine Elektrodenreaktion



lautet die NERNST-Gleichung für das Elektrodenpotential:

$$U_{\text{H}} = U_{\text{H}}^{\ominus} + \frac{RT}{z_{\text{R}} F} \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{a_{\ominus i}} \right)^{\nu_i}$$

Die $a_{\ominus i}$ sind dabei die bei Standardzuständen bestehenden Aktivitäten, wobei für Elektrodenpotentiale folgende Festlegungen gelten:

- Ionen und Moleküle in Lösung: Standardzustand c der idealen Lösung, $a_{\ominus}=1\text{ mol/l}$
- gasförmige Substanzen: Standardzustand des idealen Gases, $a_{\ominus}=1,013\text{ bar}$
- reine feste Phasen inklusive Lösungsmittel: Standardzustand des reinen Stoffes $a_{\ominus}=1$

Es ist nicht unüblich, die NERNST-Gleichung mit Hilfe des dekadischen Logarithmus zu formulieren:

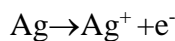
$$U_{\text{H}} = U_{\text{H}}^{\ominus} + \frac{RT}{z_{\text{R}} F} \ln(10) \lg \prod_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{a_{\ominus i}} \right)^{\nu_i}$$

$$U_{\text{H}} = U_{\text{H}}^{\ominus} + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{z_{\text{R}}} \lg \prod_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{a_{\ominus i}} \right)^{\nu_i}$$

Der in geschweifte Klammern gesetzte Term wird auch als NERNST-Faktor bezeichnet und beträgt 0,059V für 298,15 K.

Unter einer *Konzentrationszelle* (oder –kette) versteht man eine galvanische Zelle, deren Elektroden (1. Art) sich bei sonst gleicher Beschaffenheit nur in der Konzentration des Ions unterscheiden, das das Elektrodenpotential bestimmt, also im Überführungsterm der NERNST-Gleichung auftritt.

Die Elektrodenreaktionen beider in den Zellen der Teilaufgabe (a) enthaltenen Reaktionen lautet:



$$U_{\text{Hl}} = U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}_l^+]}{\frac{\text{mol}}{1}} \right)$$

$$U_{\text{Hr}} = U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}_r^+]}{\frac{\text{mol}}{1}} \right)$$

Die Gleichgewichtszellspannung ist definitionsgemäß die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential der linken und dem Elektrodenpotential der rechten Elektrode einer Zelle:

$$U_{\text{eq}} = U_{\text{Hl}} - U_{\text{Hr}} = \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}_l^+]}{[\text{Ag}_r^+]} \right) \quad (1)$$

Eine *Reaktionszelle* ist nun eine Konzentrationszelle, bei der das Ion, das das Elektrodenpotential bestimmt, in *einer* der Elektroden einer Folgereaktion unterliegt (Elektrode 2. Art).

Da die Elektrodenreaktion für beide Elektroden in der Teilaufgabe (b) dieselbe wie in der Teilaufgabe (a) ist, ergibt sich zunächst derselbe Ansatz zur Berechnung der Gleichgewichtszellspannung.

Allerdings besteht in der rechten Elektrode als „Folgereaktion“ zur Elektrodenreaktion noch das Löslichkeitsgleichgewicht von AgX mit dem Löslichkeitsprodukt

$$K_{\text{L}} = [\text{Ag}^+]_{\text{r}} [\text{X}^-]_{\text{r}}$$

Somit kann die unbekannte Konzentration $[\text{Ag}^+]_{\text{r}}$ in der NERNST-Gleichung durch die bekannte Konzentration $[\text{X}^-]_{\text{r}}$ ersetzt werden, und man erhält:

$$U_{\text{Hl}} = U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{l}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} \right)$$

$$U_{\text{Hr}} = U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{r}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} \right) = U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{K_{\text{L}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}} [\text{X}^-]_{\text{r}}} \right)$$

$$U_{\text{eq}} = U_{\text{Hl}} - U_{\text{Hr}} = \frac{\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}}{1} \lg \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{l}} [\text{X}^-]_{\text{r}}}{K_{\text{L}}} \right) \quad (2)$$

Literatur: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009 Kap. 6.4.4
 Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
 W. Earle Waghorne, Monatshefte für Chemie, 134(2003)655–667

Vorbereitungsfragen

- Worauf ist bei der Bestimmung von Gleichgewichtszellspannungen zu achten?
- Informieren Sie sich über die Poggendorff'sche Kompensationsschaltung.
- Wie erfolgt die Festlegung des Vorzeichens der Gleichgewichtszellspannung?
- Was besagt die „Stockholm-Konvention“ über die Formulierung von Zellsymbolen?

Durchführung

Zubehör:

- 1 KEITHLEY-Digitalmultimeter DMM 199,
- 2 Krokodilklemmen,
- 1 Stromschlüssel in gesättigter Ammoniumnitratlösung mit Ständer,
- 2 Silberblechstreifen,
- 1 Reagenzglasständer, 5 Reagenzgläser, 2 Bechergläser (100 ml),
- 2 Messzylinder (10 ml und 25 ml), 1 Tropfpipette,
- Lösungen: AgNO₃ (0,1 m; 0,01 m, 0,001 m), KCl (0,01 m), KBr (0,01 m) und NH₄NO₃(sat.),
- Flasche für Silbersalz-Lösungsrückstände.

Kontrollieren, ob der Stromschlüssel (Elektrolytbrücke), der in 2 Reagenzgläsern mit gesättigter Ammoniumnitratlösung stehend aufbewahrt wird, vollständig mit der Ammoniumnitratlösung gefüllt ist (evtl. Nachfüllen mit Tropfpipette!) und keine Luftblasen aufweist!

a) Konzentrationszellen:

1. Jeweils ein Reagenzglas zu 75 % mit 0,1; 0,01 und 0,001 M Silbernitratlösung füllen
2. In zwei der Reagenzgläser einen Silberblechstreifen einsetzen

Die so entstandenen Elektroden im Reagenzglasständer mit dem Stromschlüssel, dessen Schenkel vorher äußerlich abzuspülen und mit saugfähigem Papier abzutrocknen sind, **wie im Zellsymbol auf dem Datenblatt vorgegeben** elektrisch leitend verbinden.

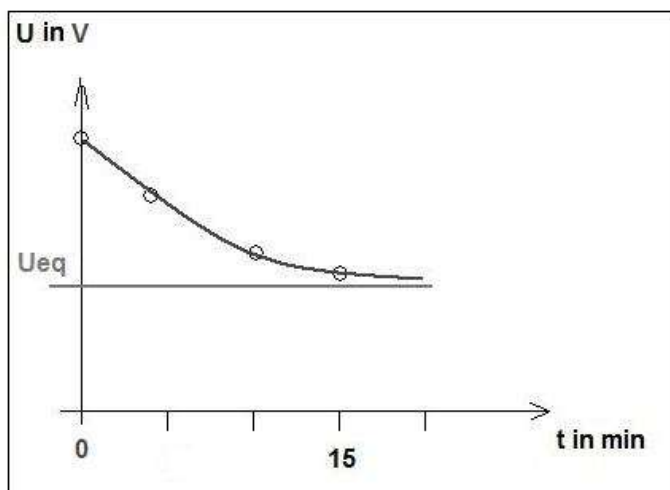


- Die Elektrodenbleche mit Hilfe der Krokodilsklemmen und der zwei Schnüre an das DMM anschließen. Es sind die HI (rot) und LO (schwarz) Anschlussbuchsen der mit "Volts" und "Ohms" 300V MAX gekennzeichnete Buchsenreihe (ganz rechts!) zu benutzen. Das DMM ist durch Betätigen der Power-Taste einzuschalten. 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 (\blacktriangle oder \blacktriangledown) den Messbereich einstellen, mit dem die meisten Nachkommastellen ablesbar sind.

Die Spannungsmessung wird nach 5, 10, und 15 Minuten wiederholt.

Die Temperatur der Messungen ist ebenfalls zu notieren.

Anschließend ist anhand einer Skizze auf mm-Papier der Endwert U_{eq} ($t=\infty$) der Messung abzuschätzen. (Sollte sich kein Grenzwert abschätzen lassen, ist der Mittelwert zu bilden und für U_{eq} ($t=\infty$) zu verwenden. Das ist im Protokoll zu vermerken.)



Graphisches Verfahren zur Ermittlung von U_{eq} (schematisch).

Danach ab Pkt. 2 eine neue Zelle zusammenstellen und vermessen, bis alle sinnvollen Kombinationen abgearbeitet wurden.

b) Reaktionszellen:

1. 10 ml der 0,01 M Silbernitratlösung und 15 ml der 0,01 M Kaliumchlorid- bzw. Kaliumbromidlösung jeweils in ein Becherglas geben und vermischen.
2. Wieder je ein Reagenzglas zu 75 % mit der dadurch erhaltenen Silberhalogenidsuspension füllen.
3. Nacheinander jedes dieser Gläser mit dem der 0,001 M AgNO₃-Lösung, wie oben beschrieben, zur galvanischen Zelle zusammenstellen und die Zellspannung bis zur Feststellung des Gleichgewichtes (nach 5, 10, und 15 Minuten) messen.

Auch hier ist zu beachten, dass die Elektrodenbleche und der Stromschlüssels vor jedem Wechsel der Lösungen gesäubert werden!

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise

Der Hautkontakt zu Silbersalzen ist zu meiden.
Die Versuchsrückstände sind zu sammeln.

Hinweise zur Auswertung

- a) Für die Endtemperaturen sind die Nernst-Faktoren $\left\{ \frac{RT \ln(10)}{F} \right\}$ zu ermitteln, die nach Gleichung (1) zu erwartenden Gleichgewichtszellspannungen den experimentell bestimmten gegenüberzustellen und die relativen Abweichungen zu errechnen.
- b) Zur Ermittlung der Löslichkeitsprodukte ist der jeweilige *theoretische* NERNST-Faktor für die zugehörige Endtemperatur zu berechnen - bitte auch im Protokoll angeben - und die Gleichung (2) nach K_L umzustellen.

Nachbereitungsfragen

- 1) Das Ionenprodukt des Wassers K_w lässt sich mit der Konzentrationszelle Pt|H₂(g, 1bar), OH⁻ (aq, 0,01 mol/l)||H⁺ (aq, 0,01 mol/l), H₂(g, 1bar)|Pt ermitteln.
 - a) Leiten Sie eine Beziehung her, um K_w aus der bei 25 °C gemessenen Gleichgewichtszellspannung zu berechnen.
 - b) Welche Gleichgewichtszellspannung misst man an dieser Zelle bei 20 °C und $K_w=10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$?
- 2) Welcher Unterschied besteht zwischen Zellspannung U_{eq} und EMK im elektrochemischen Gleichgewicht?
- 3) Gibt es Zellsymbole auf dem Datenblatt, die nicht der „Stockholm-Konvention“ entsprechen? Geben Sie diese (Nr. in der Reihenfolge des Datenblattes?) ggf. mit kurzer Begründung an.

Symbolverzeichnis

| Symbol | Bezeichnung |
|-----------|---|
| z_R | Reaktionsladungszahl |
| U_H | Elektrodenpotential |
| R | Gaskonstante |
| T | absolute Temperatur |
| F | Faraday-Konstante |
| a | Aktivität |
| ν | Stöchiometriezahl |
| \ominus | als Index: Standard- |
| l,r | als Index: links, rechts im Sinne des Zellsymbols |
| K_L | Löslichkeitsprodukt |
| U_{eq} | Gleichgewichtszellspannung |

Übungen in Physikalischer Chemie (B.Sc.)

Datenblatt: Konzentrationszellen

Gruppe:.....

Datum:.....

 Anmeldung nicht vergessen!

| a) Konzentrationszellen | | |
|-------------------------|--|--------|
| t in min | U (Ag 0,01M Ag ⁺ 0,1M Ag ⁺ Ag) in | T in K |
| 0 | | |
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| ∞ | | |
| t in min | U (Ag 0,001M Ag ⁺ 0,1M Ag ⁺ Ag) in | T in K |
| 0 | | |
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| ∞ | | |
| t in min | U (Ag 0,001M Ag ⁺ 0,01M Ag ⁺ Ag) in | T in K |
| 0 | | |
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| ∞ | | |

| b) Reaktionszellen | | |
|--------------------|---|--------|
| t in min | U (Ag 0,001M Ag ⁺ AgCl, Ag ⁺ Ag) in | T in K |
| 0 | | |
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| ∞ | | |
| t in min | U (Ag 0,001M Ag ⁺ AgBr, Ag ⁺ Ag) in | T in K |
| 0 | | |
| 5 | | |
| 10 | | |
| 15 | | |
| ∞ | | |

[X⁻]=..... mol/l (Restkonzentration des Halogenids nach der Fällung)**(Die Skizzen zur Endwertermittlung sind Bestandteil des Datenblattes!)**Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!