

V.3 Elektrochemie

V.3A Temperaturabhängigkeit der EMK

V.3A.1 Gegenstand des Versuches

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft zweier galvanischer Ketten von der Temperatur soll untersucht werden.

V.3A.2 Reaktionskette

Halbzellen:

- 0,1 M KCl-Lösung mit AgCl/Ag-Elektrode
- 0,1 M K-Hexacyanoferrat(II) und 0,1 M K-Hexacyanoferrat (III) mit Pt-Elektrode
- Elektrolytbrücke: gesättigte KCl-Lösung

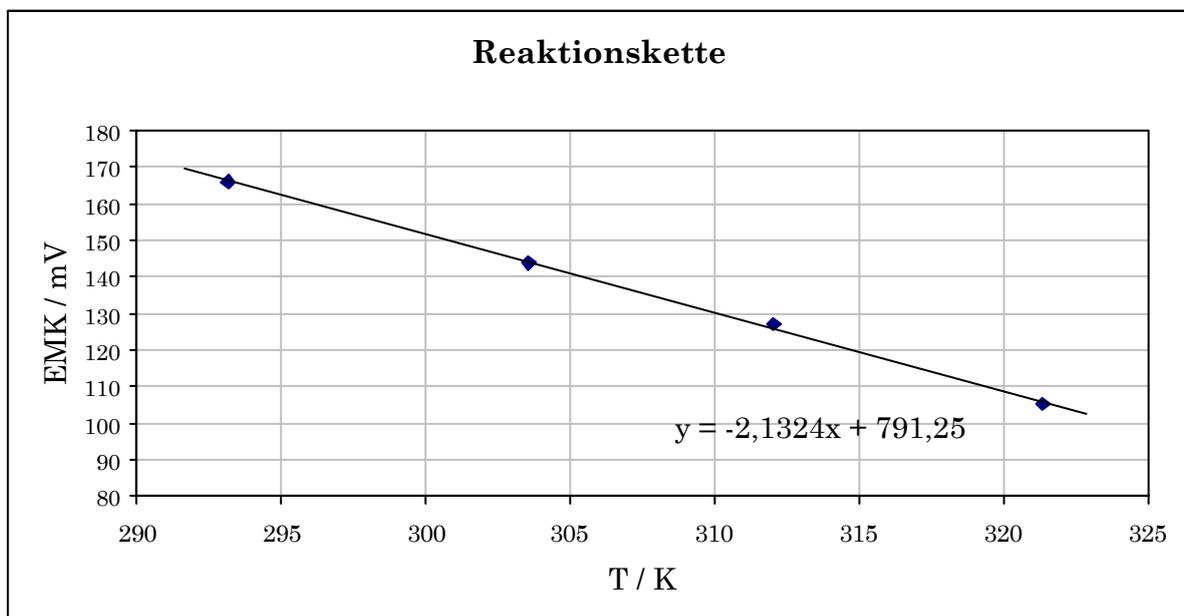
Reaktionen:

- Pluspol: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- Minuspol: $\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + e^-$

Die EMK wird bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Man erhält als Werte:

Reaktionskette		
t / °C	T / K	EMK / mV
48,2	321,35	105,3
38,9	312,05	127
30,4	303,55	143,7
20	293,15	165,9

Bei Auftragung gegen die absolute Temperatur erhält man folgendes Diagramm:



Aus der Ausgleichsgeraden entnimmt man eine Steigung von

$$dE/dT = -2,1324 \text{ mV / K}$$

Mit den Gleichungen

$$\Delta g_R = - Z F E$$

$$\Delta h_R = Z F (T (dE/dT) - E)$$

$$\Delta s_R = Z F (dE/dT)$$

und den Werten

$$Z = 1$$

$$F = 96500 \text{ A s / mol}$$

$$T = 310 \text{ K}$$

$$E (310 \text{ K}) = 131 \text{ mV}$$

kann man nun berechnen:

$$\mathbf{Dg_R = - 12,6 \text{ kJ / mol}}$$

$$\mathbf{Dh_R = - 76,4 \text{ kJ / mol}}$$

$$\mathbf{Ds_R = - 206 \text{ J / mol K}}$$

V.3A.3 Konzentrationskette

Halbzellen:

- 0,1 M KCl-Lösung mit AgCl/Ag-Elektrode
- 0,001 M KCl-Lösung mit AgCl/Ag-Elektrode
- Elektrolytbrücke: gesättigte KCl-Lösung

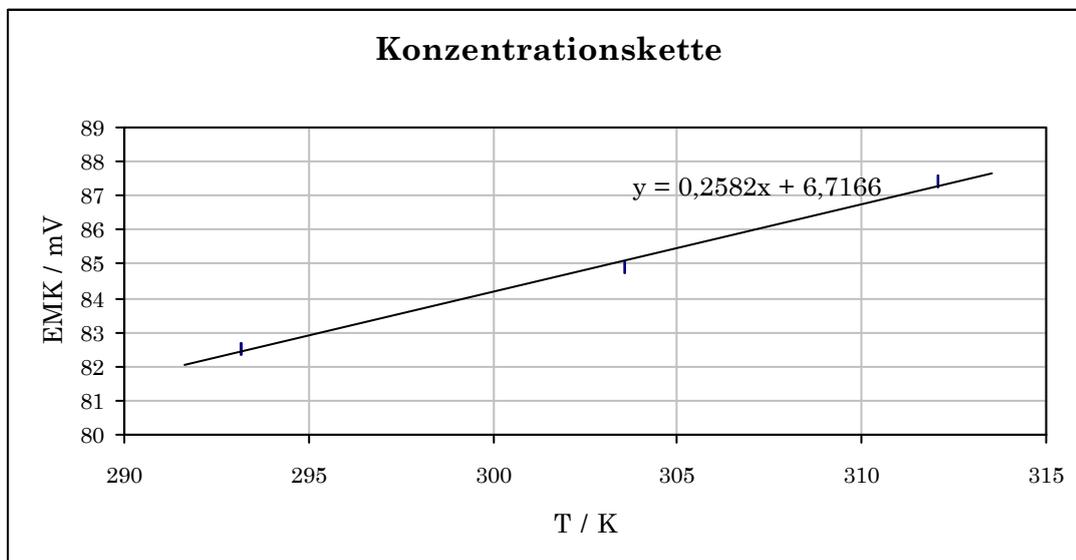
Reaktionen:

- Pluspol: $\text{AgCl (s)} + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$
- Minuspol: $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl (s)} + e^-$

Es wird analog zu oben verfahren, mit folgenden Ergebnissen:

Konzentrationskette		
t / °C	T / K	EMK / mV
38,9	312,05	87,4
30,4	303,55	84,9
20	293,15	82,5

Bei Auftragung gegen die absolute Temperatur erhält man folgendes Diagramm:



Man führt die gleichen Berechnungen wie oben durch, mit den Werten

$$Z = 1$$

$$F = 96500 \text{ A s / mol}$$

$$dE/dT = 0,2582 \text{ mV / K}$$

$$T = 310 \text{ K}$$

$$E(310 \text{ K}) = 86,8 \text{ mV}$$

und erhält als Ergebnisse

$$\mathbf{D_{gR} = - 8,4 \text{ kJ / mol}}$$

$$\mathbf{D_{hR} = - 652,1 \text{ J / mol}}$$

$$\mathbf{D_{sR} = 24,9 \text{ J / mol K}}$$

Δh_R sollte hier eine reine Verdünnungswärme darstellen und damit im Idealfall (ideale Lösung) Null sein. Im Versuch liegt aber selbstverständlich eine reale Lösung vor, bei der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nicht vernachlässigt werden können. Δh_R weicht also von Null ab (jedoch um $< 1 \text{ kJ}$, vgl. die Größenordnung bei der Reaktionskette).

Für $\Delta h_R = 0$ würde als Gleichung für die Bestimmung von T gelten:

$$T = E / (dE/dT)$$

und mit den angegebenen Werten

$$\mathbf{T = 336 \text{ K}}$$

Der Wert liegt allerdings eindeutig zu hoch ($63 \text{ }^\circ\text{C}$). (Begründung wie oben).

V.3B Diffusionspotential

V.3B.1 Gegenstand des Versuches

Die Diffusionskonstanten von Wasserstoff- und Chloridionen werden aus experimentellen Daten aus einer Konzentrationkette ermittelt.

V.3B.2 Experiment

Es wird eine Konzentrationskette aus folgenden Halbzellen aufgebaut:

- 0,1 M HCl-Lösung mit AgCl/Ag-Elektrode
- 0,001 M HCl-Lösung mit AgCl/Ag-Elektrode

Das Augenmerk liegt in diesem Fall auf der Elektrolytbrücke. Man verwendet zunächst eine Brücke mit HCl-Füllung. Das Diffusionspotential, das sich in diesem Fall allein durch die Brücke ausbildet, ist nicht Null und wird zur Berechnung der Diffusionskonstanten dienen. In einer zweiten Messung wird stattdessen eine KCl-Elektrolytbrücke (3,0 M KCl-Füllung) eingesetzt, bei der das Diffusionspotential gleich Null gesetzt werden kann. Man erhält also hier die EMK der galvanischen Kette, die zur Korrektur benötigt wird.

Als Ergebnisse erhält man (die Werte werden über einige Minuten beobachtet und bei anhaltender Konstanz abgelesen):

$$\text{Versuchstemperatur } T = 293,95 \text{ K}$$

$$\text{EMK der Kette (aus der zweiten Messung): } E = 112,4 \text{ mV}$$

$$\text{Gesamtspannung mit HCl-Brücke: } U = 159,8 \text{ mV}$$

V.3B.3 Auswertung

Man setzt für die gesamte Anordnung mit HCl-Brücke an:

$$U = E_2 - E_1 + (\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1)$$

Dabei kann man weiterhin einsetzen

$$E = E_2 - E_1$$

$\Delta\phi_1 = 0$ (da das eine Ende der HCl-Brücke in eine Lösung gleicher Konzentration eintaucht, also dort keine Diffusion stattfindet)

und man erhält:

$$U - E = \Delta\phi_2 = \frac{RT}{F} \frac{D(H) - D(Cl)}{D(H) + D(Cl)} \ln \frac{c(1)}{c(2)}$$

Außerdem wird verwendet:

$$I(\infty) = \frac{F^2}{RT} (D(H) + D(Cl))$$

Durch Umformen ergibt sich schließlich:

$$D(H) = \frac{I(\infty)}{2F} \left(\frac{RT}{F} + \frac{(U - E)}{\ln(c(1)/c(2))} \right)$$

$$D(Cl) = \frac{I(\infty)}{2F} \left(\frac{RT}{F} - \frac{(U - E)}{\ln(c(1)/c(2))} \right)$$

Man setzt als Werte ein:

$$F = 96500 \text{ A s / mol}$$

$$R = 8,3145 \text{ J / K mol}$$

$$T = 293,95 \text{ K}$$

$$c(1) = 0,1 \text{ M}$$

$$c(2) = 0,001 \text{ M}$$

$$U - E = 47,4 \text{ mV}$$

$$I(\infty) = 399 \text{ S cm}^2 / \text{mol} \text{ (interpoliert für } 20,8 \text{ °C)}$$

und kommt zu folgenden Ergebnissen:

$$D(H) = 7,36E-5 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D(Cl) = 3,11E-5 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Mit Hilfe von $l = (D F^2 / R T)$ erhält man auch die molaren Ionenleitfähigkeiten

$$l(H) = 280,6 \text{ S cm}^2 / \text{mol}$$

$$l(Cl) = 118,4 \text{ S cm}^2 / \text{mol}$$

V.3B.4 Literaturwerte zum Vergleich

Durch Interpolation aus den Werten für 18 °C und 25 °C auf 20,8 °C ergeben sich aus Tab.1, S.3.18 der Versuchsanleitung die theoretischen Werte:

$$D(H) = 8,64 \text{ E-5 cm}^2 / \text{s}$$

$$D(Cl) = 1,84 \text{ E-5 cm}^2 / \text{s}$$

$$\lambda(H) = 329 \text{ S cm}^2 / \text{mol}$$

$$\lambda(Cl) = 70 \text{ S cm}^2 / \text{mol}$$

Anmerkung zu den Fehlern: Ein Messfehler von 1 mV bei U und E würde bei der Berechnung von D einen Fehler von etwa 0,1 cm² / s ausmachen.