

Praktikum Physikalische Chemie

λ -Sonde

Datum: 25.06.2009
Gruppe: 117
Christian Niedermeier, Felix Jörg
Betreuer: Anette Häusser

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch ist die Spannungskennlinie einer λ -Sonde bei 600°C bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken aufzunehmen. Die experimentelle Spannungs-Kurve soll mit der theoretischen verglichen werden. Außerdem soll die Restmenge an Sauerstoff im verwendeten Stickstoff bestimmt werden.

2 Theorie

Der Name der λ -Sonde kommt aus der Motorentechnik. Dort gibt λ das Verhältnis der angesaugten Luftmenge zur theoretisch für eine optimale Verbrennung benötigten Luftmenge an. Die λ -Sonde ist ein Bauteil mit der die im Abgas vorhandene Restmenge an Sauerstoff gemessen werden kann. Dazu wird eine ZrO_2 Keramik mit Y_2O_3 dotiert, was zu Leerstellen auf Sauerstoffplätzen führt. Über diese Sauerstoffleerstellen können O^{2-} -Ionen durch das Material diffundieren. Hat man nun einen Körper aus diesem Material und befinden sich auf beiden Seiten Gase mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck, so wird an der sauerstoffreichen Seite O_2 zu O^{2-} reduziert und an der anderen Seite O^{2-} wieder zu O_2 oxidiert (Siehe Abbildung 1). Elektrochemisch betrachtet hat man also ein

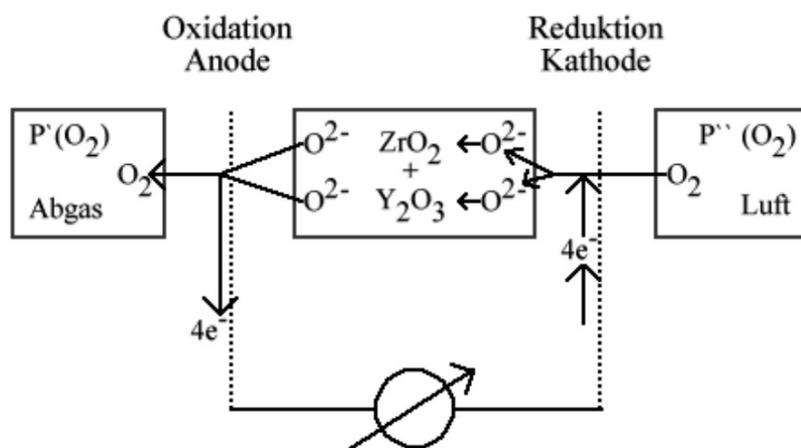


Abbildung 1: Prinzip einer λ -Sonde.

Konzentrationselement. Um die Spannung abgreifen zu können, sind an den jeweiligen Enden noch Platinelektroden angebracht. Die elektromotorische Kraft (EMK) kann über die Nernstsche Gleichung berechnet werden:

Für die Anodenreaktion gilt: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

$$E_{An} = E_{2\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P'(O_{2,g})}{a_{\text{O}_2}^2} \right) \quad (1a)$$

Für die Kathodenreaktion gilt: $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$

$$E_{Kat} = E_{2\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P''(O_{2,g})}{a_{\text{O}_2}^2} \right) \quad (1b)$$

Die EMK erhält man durch Subtraktion der beiden Gleichungen:

$$EMK = E_{Kat} - E_{An} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P''(O_{2,g})}{P'(O_{2,g})} \right) \quad (2)$$

Dabei sind:

- E: elektrisches Potential
- E^0 : Standardpotential
- F: Faraday-Konstante
- R: ideale Gaskonstante
- T: absolute Temperatur
- P: Partialdruck
- a: Aktivität

Der Ladungstransport ist also an einen Massentransport von O^{2-} -Ionen gekoppelt. Dies ist jedoch nur in einem bestimmten Temperatur- bzw. Druckbereich der Fall. Bei zu hoher Temperatur findet in der yttriumdotierten Zirkoniumkeramik der Ladungstransport vornehmlich durch Defektelektronen oder durch Elektronen statt. Schematisch ist dies in Abbildung 2 dargestellt.

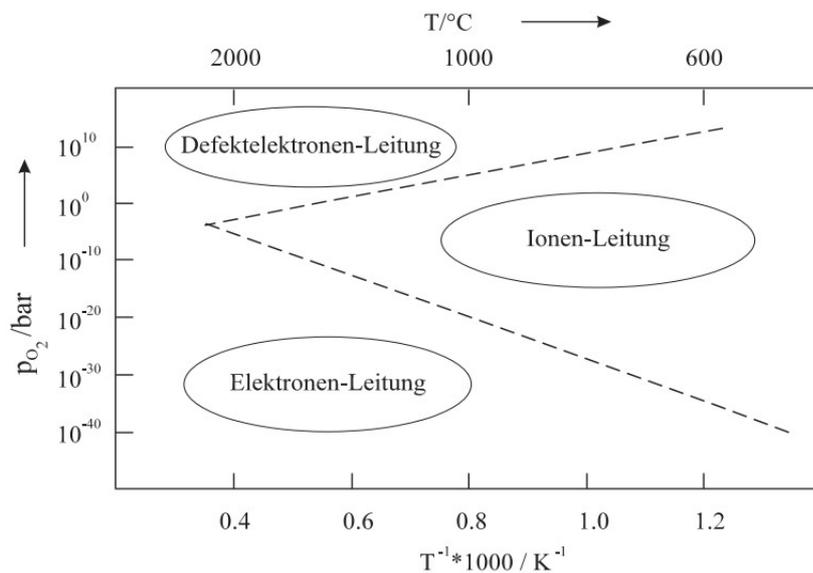


Abbildung 2: Elektrische Leitfähigkeit der λ -Sonde abhängig von Temperatur und Druck.

3 Versuchsdurchführung

In Abbildung 2 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Die λ -Sonde befindet sich im rechten Teil der Anordnung. Sie wird auf 600°C aufgeheizt, um die passende Betriebstemperatur für Ionenleitung zu erreichen. Im Probenraum wird von oben Luft mit dem konstanten Sauerstoffpartialdruck der Außenluft zugeführt. Von links wird ein Gasgemisch mit einem künstlich eingestellten Sauerstoffpartialdruck eingeleitet. Dieses wird im Druckbehälter wie folgt hergestellt: Zunächst wird der Druckbehälter mit der Vakuumpumpe evakuiert. Dann wird er auf 0,5 bar mit Außenluft (über Ventil 5) befüllt. Anschließend wird über Ventil 2 aus der hausinternen Stickstoffleitung bis auf 4 bar mit Stickstoff aufgefüllt. Die erste Messmischung ist fertig. Zur Messung wird Ventil 7 so eingestellt, dass ca. 0,1 l/min des Gasgemisches in den Probenraum strömen. Hat sich die Spannung der λ -Sonde eingependelt, wird der Wert notiert.

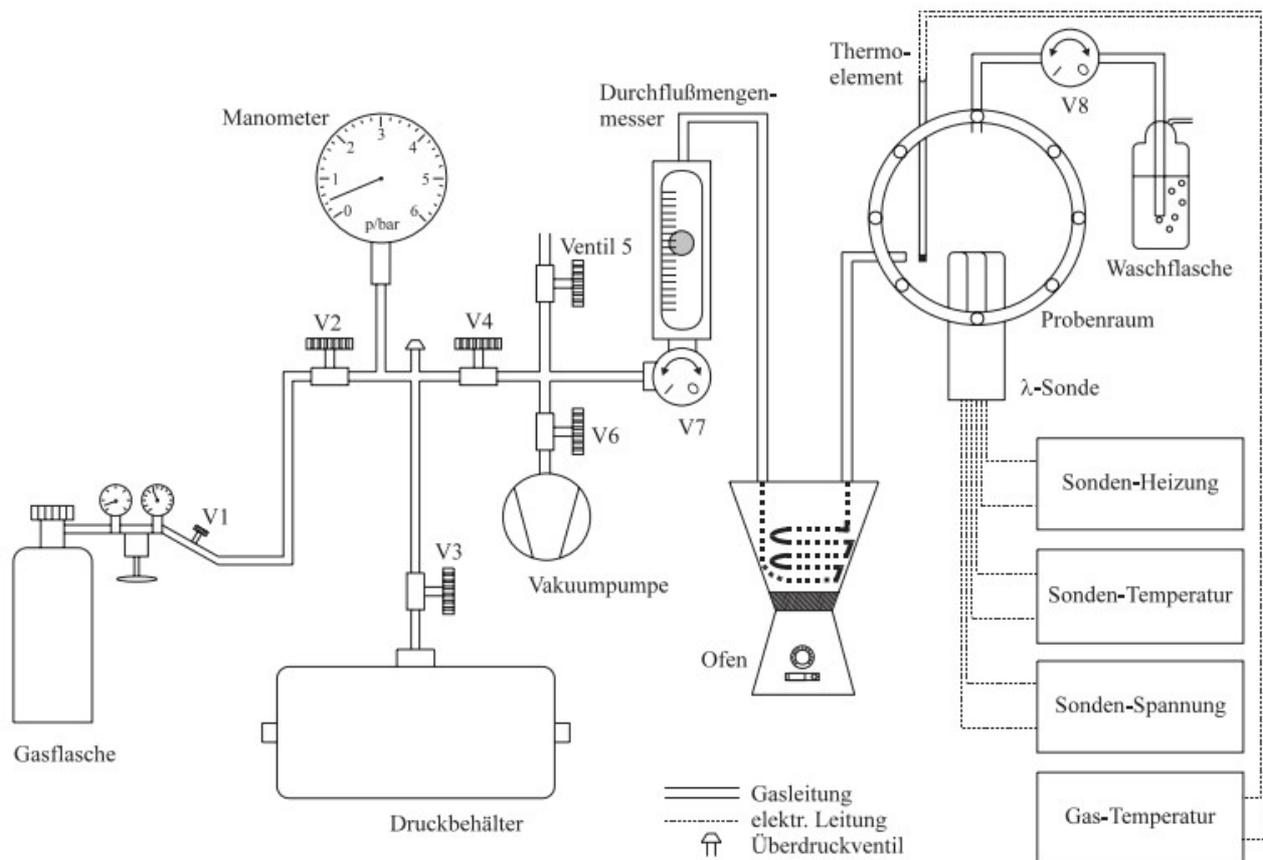


Abbildung 3: Versuchsaufbau.

Zur zweiten Messung wird das Gasgemisch im Druckbehälter auf 2 bar abgelassen und wieder auf 4 bar mit Stickstoff aufgefüllt. Die Messung wird nun für dieses Gemisch wiederholt, dann wieder auf 2 bar abgelassen, mit Stickstoff gefüllt usw. Der Sauerstoffpartialdruck wird also immer halbiert. Es werden so viele Messungen durchgeführt, bis die Empfindlichkeit der λ -Sonde erreicht ist und die Spannung im Vergleich zu den vorigen zwei Messwerten nicht weiter abfällt.

5 Ergebnisse und Auswertung

Geht man von einem Sauerstoffanteil der Luft von 21Vol.% aus, so berechnet sich der Sauerstoffpartialdruck bei der ersten Messung als:

$$p(O_2) = p(Luft) \cdot x_{Luft}^{O_2} = 0,5 \text{ bar} \cdot 0,21 = 0,105 \text{ bar} \quad (3a)$$

nach Auffüllen auf 4 bar mit Stickstoff ist der Sauerstoffanteil im Gasgemisch:

$$x_{Druckbehälter}^{O_2} = \frac{p(O_2)}{p_{ges}} = \frac{0,105 \text{ bar}}{4 \text{ bar}} = 0,02625 \quad (3b)$$

Im Probenraum wird das Gemisch wieder auf Normaldruck gebracht. Dort ist demnach der Partialdruck an Sauerstoff:

$$p'(O_2) = x_{Druckbehälter}^{O_2} \cdot p_{Probenraum} = 0,02625 \cdot 1 \text{ bar} = 0,02625 \text{ bar} \quad (3c)$$

Durch Ablassen des Gemisches im Druckbehälter auf 2 bar und wieder Auffüllen auf 4 bar halbiert sich der Sauerstoffpartialdruck nach jeder Messung. Nach k Messungen ist $p'(O_2)$ also:

$$p_k'(O_2) = \frac{1}{2^{k-1}} 0,02625 \text{ bar} \quad (4)$$

Mit dieser Gleichung 4 wird der Sauerstoffpartialdruck für jeden Messpunkt berechnet.

Tabelle 1: Messwerte und berechnete Korrekturen:

Messung	U _{gemessen} [mV]	p'(O ₂) [mbar]	EMK _{theor.} [mV]	p'(O ₂) _{korrr.} [mbar]
1	34	26,2500000	28,45	2,63E+01
2	46	13,1250000	37,93	1,31E+01
3	57	6,5625000	47,41	6,56E+00
4	68	3,2812500	56,89	3,28E+00
5	78	1,6406250	66,38	1,64E+00
6	88	0,8203125	75,86	8,20E-01
7	97	0,4101563	85,34	4,10E-01
8	107	0,2050781	94,82	2,05E-01
9	116	0,1025391	104,31	1,03E-01
10	125	0,0512695	113,79	5,13E-02
11	133	0,0256348	123,27	2,56E-02
12	142	0,0128174	132,75	1,28E-02
13	150	0,0064087	142,23	6,41E-03
14	159	0,0032043	151,72	3,20E-03
15	165	0,0016022	161,2	1,60E-03
16	171	0,0008011	170,68	8,01E-04
17	177	0,0004005	180,16	4,01E-04
18	179	0,0002003	189,65	2,00E-04
19	179	0,0001001	199,13	1,00E-04
20	182	0,0000501	208,61	5,01E-05
21	184	0,0000250	218,09	2,50E-05
22	184	0,0000125	227,57	1,25E-05
23	184	0,0000063	237,06	6,26E-06

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet. In den Abbildungen 4 und 5 ist der Sauerstoffpartialdruck einmal linear und einmal logarithmisch gegenüber der gemessenen Sondenspannung aufgetragen. Aus dem linear ansteigenden Teil der Kurve in Abbildung 5 lässt sich die Sondentemperatur ermitteln. In Abbildung 6 ist dies dargestellt.

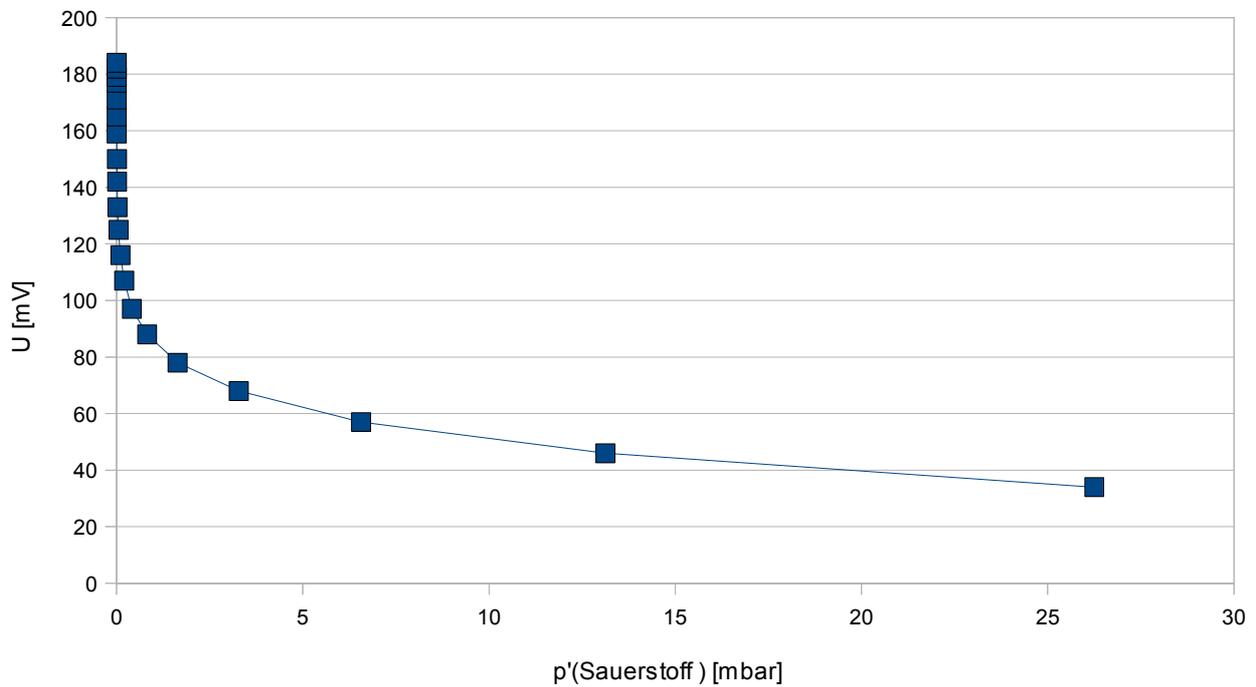


Abbildung 4: Lineare Auftragung von $p'(O_2)$ gegenüber der gemessenen Spannung.

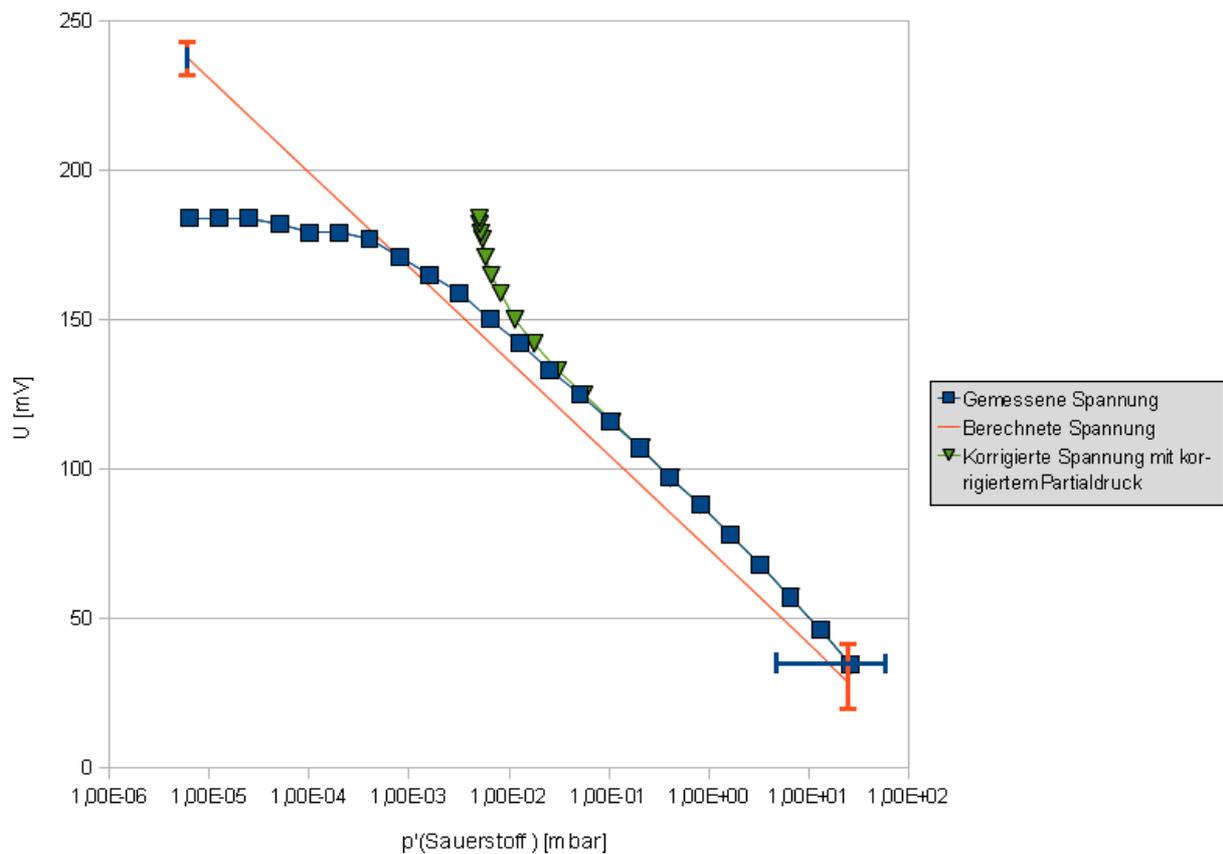


Abbildung 5: Logarithmische Auftragung von $p'(O_2)$ gegenüber der gemessenen Spannung.

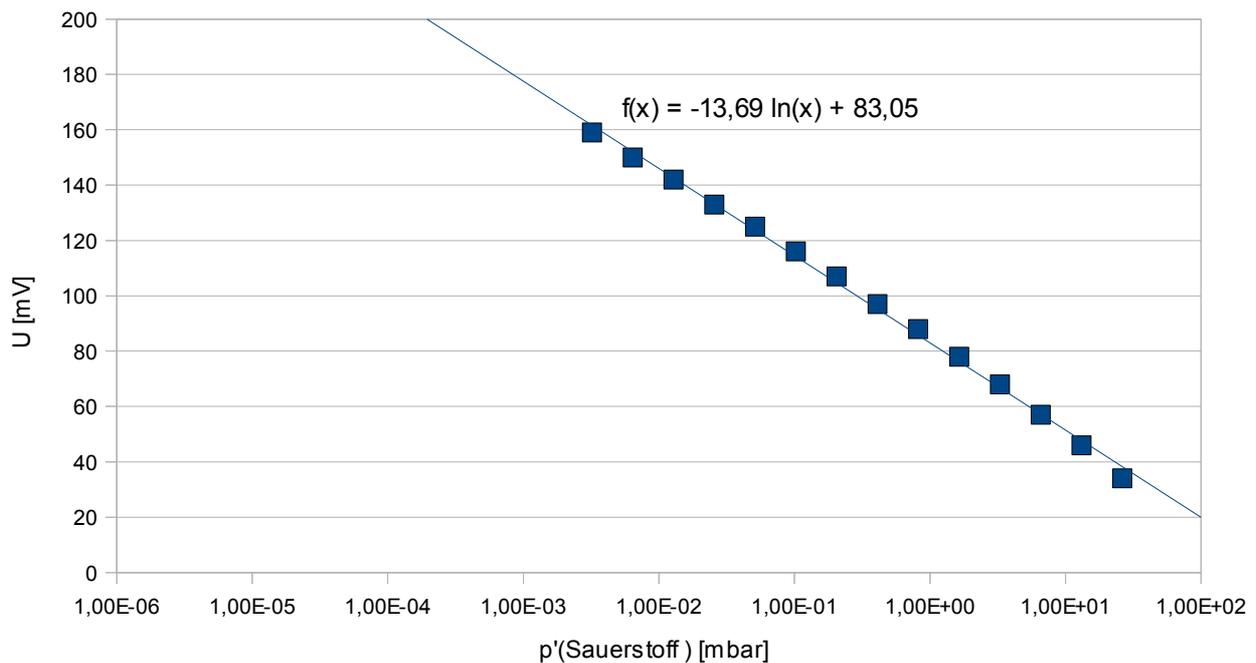


Abbildung 6: Linearer Teil der Abbildung 5 vergrößert mit Regressionsgerade.

Die Temperatur bestimmt man aus Gleichung 2:

$$EMK = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P''(O_{2,g})}{P'(O_{2,g})}\right) = -\frac{RT}{4F} \cdot \ln(P'(O_{2,g})) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln(P''(O_{2,g})) \quad (2)$$

Für die Steigung der Geraden gilt also:

$$m = -\frac{RT}{4F} = -0,01369 V = \frac{-8,314472 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot T}{4 \cdot 96485,34 \frac{C}{mol}}$$

$$T = \frac{-0,01369 V \cdot 4 \cdot 96485,34 \frac{J}{V \cdot mol}}{-8,314472 \frac{J}{K \cdot mol}} \approx 635 K \hat{=} 362^\circ C$$

Mit der hier bestimmten Sondentemperatur kann man die theoretisch erwartete Sondenspannung nach Gl. 2 berechnen. Die Werte sind in Tabelle 1 eingetragen und die entsprechende Gerade in Abbildung 5 eingezeichnet.

Nun soll berücksichtigt werden, dass laut Hersteller ein Restsauerstoffgehalt von 5 ppm im Stickstoff vorhanden ist. Für den Sauerstoffanteil im Stickstoff gilt demnach:

$$x_{N_2}^{O_2} = 5 \cdot 10^{-6}$$

Für die erste Mischung ist in den zugegebenen 3,5 bar Stickstoff somit der Sauerstoffpartialdruck

$$p(O_2 \text{ in } N_2) = x_{N_2}^{O_2} \cdot p_{ges} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 3,5 \text{ bar} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$$

Also im Probenraum, wo der Druck von 4 bar auf ein bar sinkt:

$$p(O_2 \text{ aus } N_2) = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \text{ bar}}{4} = 4,375 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

Durch wiederholtes Ablassen auf 2 bar und zugeben von 2 bar Stickstoff wird der Sauerstoffpartialdruck jedes mal erhöht um den Betrag

$$p(O_2 \text{ in 2 bar } N_2) = x_{N_2}^{O_2} \cdot p(\text{ges}) = \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \text{ bar}}{4} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

Damit ergibt sich für die ersten Messungen für den Sauerstoffpartialdruck, der nur durch die Zugabe von N_2 zustande kommt:

$$1. \text{ Messung: } p_1 = 4,375 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$2. \text{ Messung: } p_2 = \frac{1}{2} p_1 + p(O_2 \text{ in 2 bar } N_2) = \frac{1}{2} \cdot 4,375 \cdot 10^{-6} \text{ bar} + 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ bar} = 4,6875 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$3. \text{ Messung: } p_3 = \frac{1}{2} p_2 + p(O_2 \text{ in 2 bar } N_2) = \frac{1}{2} \cdot 4,6875 \cdot 10^{-6} \text{ bar} + 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ bar} = 4,84375 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$k\text{-te Messung: } p_k = \frac{1}{2} p_{k-1} + p(O_2 \text{ in 2 bar } N_2)$$

Damit gilt für den korrigierten Sauerstoffpartialdruck der gesamten Mischung und die k-te Messung:

$$p_k'(O_2)_{\text{kor.}} = \frac{1}{2^{k-1}} 0,02625 \text{ bar} + \frac{1}{2} p_{k-1} + p(O_2 \text{ in 2 bar } N_2)$$

Der korrigierte Druck ist ebenfalls in Tabelle 1 eingetragen und die entsprechende Kurve in Abbildung 5 eingezeichnet.

Durch die Verunreinigung des Stickstoffes durch Sauerstoff, kann der Sauerstoffpartialdruck nur auf einen nach unten begrenzten Minimalwert gebracht werden, nämlich den Partialdruck im Stickstoff. Deshalb läuft die SONDENSspannung in Abbildung 5 auch gegen einen konstanten Wert von 184 mV. Mit Gleichung 2 kann man den Restsauerstoffgehalt berechnen, in dem man nach $p'(O_2)$ auflöst:

$$p'(O_{2,g})_{\text{min}} = p''(O_{2,g}) \cdot e^{\frac{-E \cdot 4 \cdot F}{R \cdot T}} = 0,21 \text{ bar } e^{\frac{-0,184 \text{ V} \cdot 4 \cdot 96485,34 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 635 \text{ K}}} \approx 3,03 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$$

6 Fehlerbetrachtung

Es soll jeweils ein Fehlerbalken am Anfang und am Ende der Kurve betrachtet werden.

Auftretende Fehler:

- Spannung: Das Messgerät zeigt 3 Nachkommastellen an. Der Fehler ist nicht bekannt, also wird $\Delta E = 0,001 \text{ V}$ angenommen.
- Druck:
 - Für den Partialdruck des Sauerstoffs in Luft wurde 0,21 bar angenommen. Nach Riedel - Anorganische Chemie, 6. Auflage 2004 ist der korrekte Wert 0,2095 bar. Also $\Delta p''(O_2) = 0,0005 \text{ bar}$
 - Für den analogen Barometer wird eine Ablesegenauigkeit von $\Delta p_{\text{ges}} = 0,05 \text{ bar}$ angenommen – die Skala ist in 0,1 bar Schritte geteilt.

Der Fehler für den Luftsauerstoff wird vernachlässigt, da er erstens viel kleiner gegenüber dem des Barometers ist und zweitens die Sauerstoffzusammensetzung in geschlossenen Räumen sowieso schwankt gegenüber der Außenluft.

Somit kann ein maximaler Fehler des Partialdrucks des Sauerstoffes im Probenraum, sowie mit Gl. 2 für die theoretisch berechnete Spannung angegeben werden:

- 1. Messung

$$\Delta p_{max} = \frac{0,55 \text{ bar} \cdot 0,21}{3,95 \text{ bar}} \cdot 1 \text{ bar} \approx 0,0292 \text{ bar}$$

$$\Delta EMK = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P''(O_{2,g})}{P'(O_{2,g})} \right) \approx 0,01 \text{ V}$$

- 23. Messung:

$$\Delta p_{max} = \frac{1}{2^{23}} \cdot \frac{0,55 \text{ bar} \cdot 0,21}{3,95 \text{ bar}} \cdot 1 \text{ bar} \approx 3,49 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$$

$$\Delta EMK \approx 0,006 \text{ V}$$

Zu Beginn der Messungen ist der Fehler für den Partialdruck also am größten, während er gegen Ende verschwindend gering wird. Die Kurven liegen am Anfang alle innerhalb der Fehlerbalken. Natürlich gibt es mit zunehmender Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks eine starke Abweichung, die durch den Restsauerstoff im Stickstoff bedingt ist (wie oben beschrieben).

Die theoretisch berechnete Spannung ist im linearen Bereich der experimentell bestimmten etwas geringer.

Anzumerken ist bei diesem Versuch eine weitere Fehlerquelle: die Apparatur ist teilweise leicht undicht, was zu ständigem Druckabfall im Druckbehälter führt.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Bestimmung der Sondentemperatur fehleranfällig ist. Schon eine geringe Änderung der Steigung in der dritten Dezimalstelle führt zu Abweichungen von mehreren 100 K. Da mit dieser Temperatur jedoch weiter gerechnet wird, pflanzt sich der Fehler entsprechend fort.

7 Zusammenfassung

Die Sondentemperatur konnte mit ca. 362°C bestimmt werden.

Für den Restsauerstoff im Stickstoff wurden ca. 0,076 ppm festgestellt.