

Versuch EM: Elektromotorische Kraft

Versuchsdatum: 04.09.09

Betreuer: Sebastian Löw

Gruppe 145: Emilia Schwindt
Anastasia Wagner

Einleitung

Der Begriff Elektromotorische Kraft (EMK), auch als Urspannung bezeichnet, beschreibt trotz seiner Bezeichnung keine Kraft im physikalischen Sinn, sondern eine elektrische Spannung und besitzt die Einheit Volt.

Aufgabenstellung

Zunächst wird die EMK eines DANIELL-Elements mittels eines Voltmeters gemessen, wobei die erste Messung mit einem Diaphragma und die zweite mit einem Stromschlüssel erfolgt.

Danach werden die EMKs einer Konzentrationskette $\text{Cu(s)}/\text{CuSO}_4 // \text{CuSO}_4$ gemessen, wobei die Halbzellen sich nur in der Elektrolytkonzentration unterscheiden.

Anschließend wird das Redoxpotential von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis untersucht.

Zum Schluss werden die EMKs der verschiedenen Halbzellen gegen die Ag/AgCl-Elektrode gemessen.

Theoretische Grundlagen

Das elektrochemische Potential φ

Ein Metall M wird in eine Lösung mit M^+ -Ionen getaucht: Einerseits gehen Ionen in Lösung und hinterlassen z Elektronen, andererseits scheiden sich Ionen auf der Metalloberfläche, unter Aufnahme von Elektronen, ab. Nach kurzer Zeit stellt sich das Redoxgleichgewicht



ein und je nach dem, ob die Elektrode positiv oder negativ geladen ist, besitzt sie ein positives oder negatives Potential.

Da das chemische Potential μ nur für ungeladene Phasen gilt, kann es zur Beschreibung des Gleichgewichts nicht verwendet werden. Es wird durch ein elektrisches Potential φ entweder verkleinert (z.B. negatives Ion im positiven elektrischen Feld) oder vergrößert (positives Ion im positiven elektrischen Feld), woraus das elektrochemische Potential resultiert.

Die elektrochemische Spannungsreihe

Das Standardpotential Δv_0 eines Systems Elektrode/Elektrolyt ist nicht bestimmbar. Stattdessen können zwei verschiedene Halbzellen zusammengesetzt werden. Dafür müssen die Elektroden mit Draht und die Lösungen entweder mit Diaphragma oder einen Stromschlüsseln in Kontakt gebracht werden. Eine freiwillige Redox-Reaktion läuft ab, sobald die Halbzellen verschiedene Potentiale aufweisen, was zur Folge hat, dass die galvanische Zelle Arbeit leistet, also Strom liefert.

Wird der Stromfluss durch z.B. hohen Widerstand, oder eine Gegenspannung beeinträchtigt, stellen sich an beiden Halbzellen die jeweiligen Redoxgleichgewichte ein, die ermöglichen, an den Polen eine Spannung (Potentialdifferenz) zu messen. Dies ist die elektromotorische Kraft der Zelle.

Werden die elektromotorischen Kräfte vieler verschiedener Halbzellen gegenüber einer immer gleichen Halbzelle bestimmt, kann eine relative Aufstellung einer Spannungsreihe zu der ermittelten Potentiale aufgestellt werden.

Das Potential E einer Halbzelle lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

→ für $T=25^\circ\text{C}$:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{Nernst-Gleichung})$$

Mit dieser Nernst-Gleichung ist das Potential für jede Halbzelle ausrechenbar. Die Halbzelle mit dem kleineren Potential ist die Anode und die mit dem größeren Potential die Kathode, womit gilt:

$$EMK = E_{Kathode} - E_{Anode}$$

Fragen zum Kolloquium

- Was ist der Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration?

Die Konzentration gibt an, wie viel Stoff in einer Vergleichsmenge des Gesamtgemisches vorhanden ist. Da die Stoffteilchen im Gemisch wechselwirken können, was in realen Lösungen der Fall ist, wird die Aktivität eingeführt und ist als eine effektive Konzentration vorzustellen.

- Welche elektrochemische Reaktion läuft an der Kathode und an der Anode ab? Was ist Plus- und was ist Minuspol?

Kathode ist eine Elektrode, an der Reduktionsreaktionen ablaufen, d.h. sie gibt Elektronen ab:
 $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$

Damit wird die Elektrode zum Pluspol, da sie positiv geladen ist.

Anode ist eine Elektrode, an der Oxidationsreaktionen ablaufen, d.h. sie nimmt Elektronen auf: $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$

Damit wird die Anode zum Minuspol, da ein Überschuss an Elektronen vorhanden ist.

- Was ist das Prinzip eines galvanischen Elements?

Stromfluss durch Redoxreaktion.

- Was versteht man unter Elektrolyse?

Eine Redoxreaktion wird durch Strom erzeugt.

- Was versteht man unter einer Elektrode?

Ein Elektronenleiter, der im Zusammenspiel mit einer Gegenelektrode mit einem zwischen beiden Elektroden befindlichen Medium in Wechselwirkung steht.

- Warum führt man stromlose EMK-Messungen durch?

Wenn man die EMK mit einem Messgerät misst, das einen geringen Widerstand hat, fließt ein Strom durch dieses. Wenn ein Strom fließt (den das galvanische Element liefert) finden Elektrodenreaktionen statt). Dadurch ändern sich Konzentrationen in den Halbzellen, es

finden Diffusionsvorgänge statt usw. Kurz: das System ändert sich, und man misst nicht die Original-EMK, sondern irgendwas anderes, und man stellt eine zu niedrige Spannung fest.

- Was versteht man unter Klemmspannung? Wovon ist sie abhängig?

Ist die Differenz aus der EMK und dem Produkt aus Innenwiderstand R_i , der Spannungsquelle und dem Strom I .

- Was ist die Funktion eines Stromschlüssels/Salzbrücke/Elektrolytbrücke?

Der Stromschlüssel, bzw. die Salzbrücke dient dazu, die Diffusions-Durchmischung der Lösungen zu verhindern und dennoch einen Ladungsausgleich zu ermöglichen.

- Was sind Referenzelektroden und warum werden sie benötigt?

Eine Referenzelektrode ist eine Elektrode, die eine bekannte, weitgehend konstante elektrische Spannung gegenüber der Wasserstoff-Normalelektrode beziehungsweise Wasserstoffelektrode aufweist.

- Welche Referenzelektroden werden für gewöhnlich eingesetzt?

Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) oder Quecksilber(Quecksilberchloridelektrode (Hg/HgCL)

- Wie lautet die Nernst'sche Gleichung?

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{ox}/a_{red}) \text{ oder } E = E^0 + 0,059V/z \lg(a_{ox}/a_{red})$$

- Was passiert in einer Konzentrationszelle? Was ist die Triebkraft einer solchen Zelle?

Eine Konzentrationszelle ist eine galvanische Zelle bestehend aus zwei Halbzellen, die gleichartig aufgebaut sind, sich lediglich in ihrer Konzentration unterscheiden. Da die beiden Halbzellen einen Konzentrationsausgleich anstreben, ist eine Spannung messbar.

Versuchsdurchführung

Zunächst wird die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elements mit einem Voltmeter gemessen: $(\text{Cu}/\text{CuSO}_4(0,05\text{m})//\text{ZnSO}_4(0,05\text{m})/\text{Zn}$
Dazu werden jeweils 0,05 molare CuSO_4 - und ZnSO_4 -Lösungen verwendet. Diese werden einmal durch ein Diaphragma und das andere Mal durch einen Stromschlüssel voneinander getrennt.

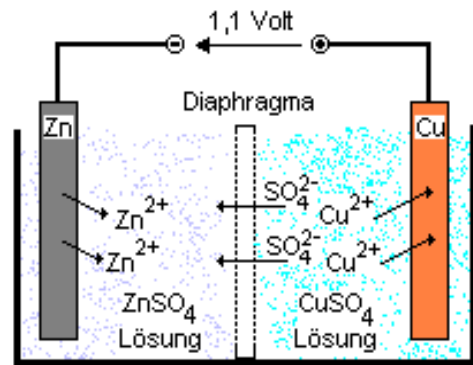
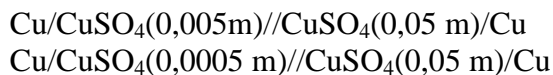


Abb. 1: Daniell-Element [1]

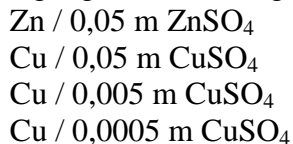
Bei dem zweiten Teil des Versuchs werden erneut mit einem Voltmeter die EMKs folgender Konzentrationsketten gemessen:



Im dritten Teil des Versuchs wird das Redoxpotentials $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis untersucht:

Zu 50 ml einer 0,05 molaren FeCl_3 -Lösung (gelöst in 0,1 m HCl) werden 10-mal 5 ml einer 0,05 molaren FeCl_2 -Lösung zugesetzt. Jedes mal wird die zugehörige EMK gegen die Silber-Silberchloridelektrode gemessen.

Zuletzt werden, erneut mit einem Voltmeter, die EMKs folgender Halbzellen gegen die Ag/AgCl -Elektrode gemessen:



Messergebnisse

- Daniell-Element:
-

Tabelle 1: gemessene EMK des Daniell-Elements

	Diaphragma	Stromschlüssel
EMK [V]	0,925	1,025

- Konzentrationsketten:

Tabelle 2: gemessene EMKs von Konzentrationsketten

	EMK [V]
a)	0,031
b)	0,054

- Redoxpotential in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis:

Erstellen der 0,05 m FeCl₂-Lösung:

Tabelle 3: Massenverhältnisse zur Lösungsherstellung

Konzentration [mol/l]	Masse gesamt [g]	Masse H ₂ O [g]	Masse FeCl ₂ [g]
1	198,88	72 (36%)	126,83 (64%)
0,05	9,908	3,567	6,341

→ für 100ml 0,05 m FeCl₂-Lösung werden 0,99g FeCl₂ eingewogen.

Tabelle 4: Messungen der EMKs unter Zugabe von je 5ml FeCl₂-Lösung

0,05mol/l FeCl ₃ [ml]	0,05mol/l FeCl ₂ [ml]	EMK [V]
50	5	0,569
50	10	0,554
50	15	0,542
50	20	0,536
50	25	0,53
50	30	0,536
50	35	0,522
50	40	0,519
50	45	0,516
50	50	0,513

- Halbzellen gegen Ag/AgCl-Elektrode

Tabelle 5: Messungen der EMKs verschiedener Konzentrationen

	Konzentration [mol/l]	EMK [V]
ZnSO ₄	0,05	0,835
CuSO ₄	0,05	0,097
	0,005	0,086
	0,0005	0,067

Auswertung der Messergebnisse

1. Theoretische EMK des Daniell-Elements:

$$E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,74 \text{ V}$$

$$\Delta E_0 = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$$

$$\text{Mit Nernst: } \mathbf{EMK} = 1,1 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,05 \text{ mol/l}}{0,05 \text{ mol/l}} = \mathbf{1,1 \text{ V}}$$

2. Theoretische EMK für Konzentrationsketten:

$\Delta E^0 = 0$, da gleichartige Zellen.

$$\text{a) } \mathbf{EMK} = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \left(\frac{0,05}{0,005} \right) = \mathbf{0,029 \text{ V}}$$

$$\text{b) } \mathbf{EMK} = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \left(\frac{0,05}{0,0005} \right) = \mathbf{0,059 \text{ V}}$$

3. Bestimmung des Standardpotentials E_0 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

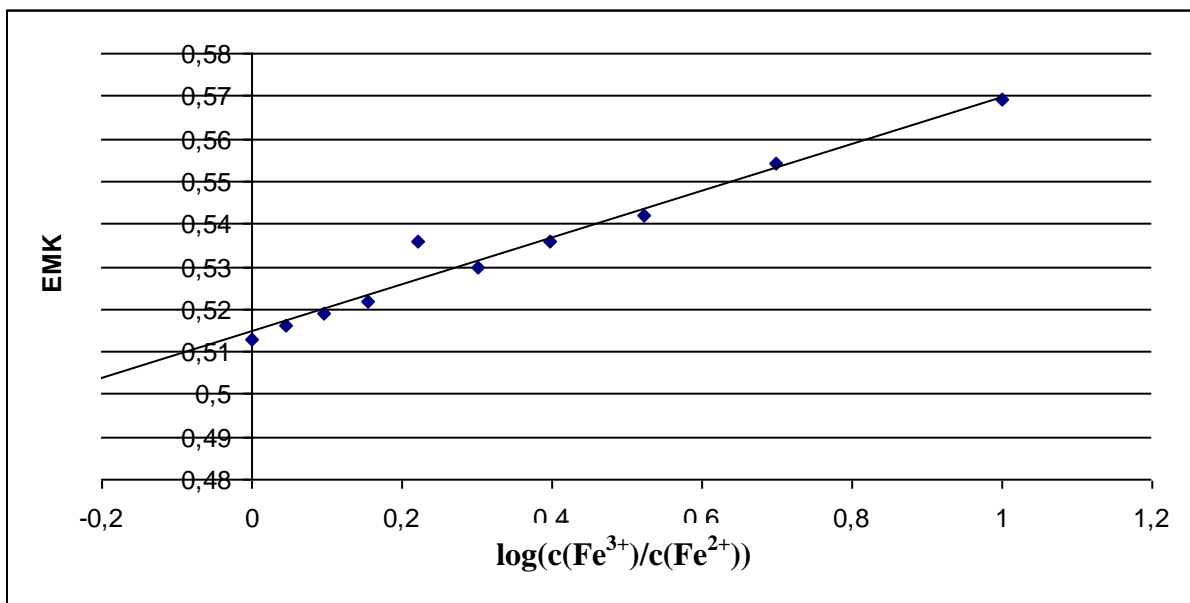


Abb. 2: Auftragung von $\log(c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+}))$ gegen die gemessene EMK

Abgelesener Wert für $\log(c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})) = 0$: EMK = 0,515V

4. Potential der Ag/AgCl-Elektrode:

$$K_L = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$$

$$\Rightarrow a(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)}$$

mit $K_L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ und $a(\text{Cl}^-) = 1$

$$\Rightarrow a(\text{Ag}^+) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 ; \quad \text{mit } E_0(\text{Ag}) = 0,80\text{V}$$

$$\begin{aligned}
 \text{EMK}_{\text{Ag}} &= E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{1}\right) \\
 &= 0,80\text{V} + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293,15\text{K}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln\left(\frac{1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{1}\right) = \mathbf{0,232\text{V}}
 \end{aligned}$$

graphische Ermittlung des Potentials der Silberelektrode:

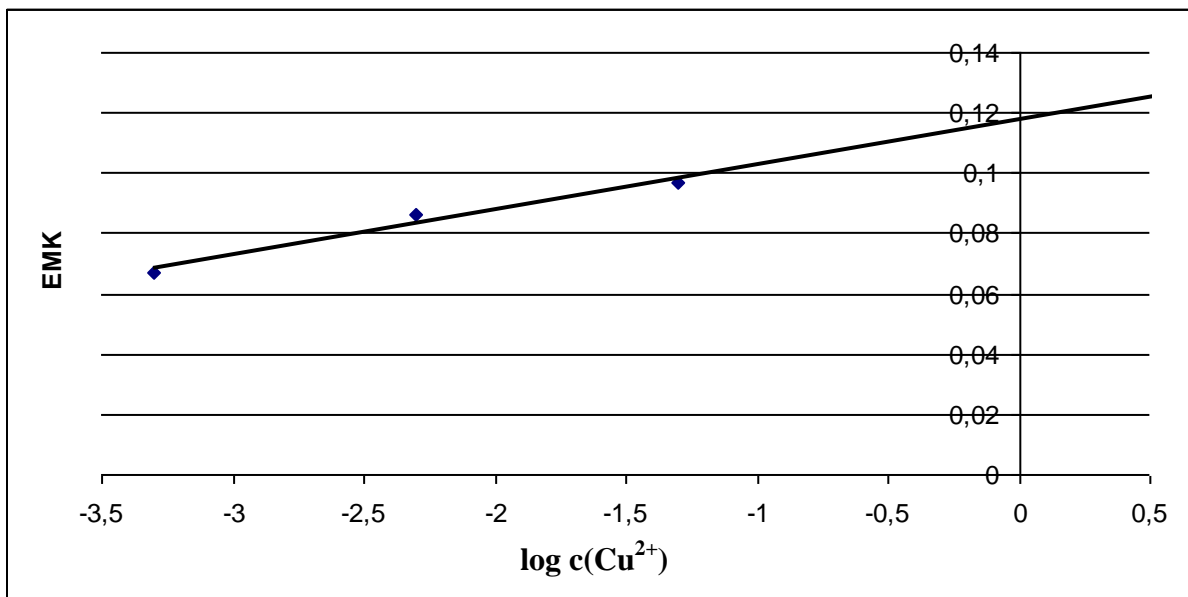


Abb.3: Auftragung $\log(\text{Cu}^{2+})$ über die gemessene EMK

Abgelesener Wert für den Achsenabschnitt für $\log c(\text{Cu}^{2+}) = 0$: $\text{EMK} = 0,119\text{V}$

Diesen abgelesenen Wert muss man dann von dem Wert des Normalpotentials von Kupfer abziehen:

$$\begin{aligned}
 E^0_{\text{Silberelektrode}} &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,119\text{V} \\
 &= 0,34 \text{ V} - 0,119 \text{ V} \\
 &= \mathbf{0,221 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

Fehlerrechnung

Fehlerannahme für die Konzentrationen: 10% für EMK = 1,025 (siehe Messung für Daniell-Element)

$$\begin{aligned}c(\text{Cu}^{2+}) &= 0,05 \text{ mol/l} && \rightarrow \Delta c(\text{Cu}^{2+}) = 0,005 \text{ mol/l} \\c(\text{Zn}^{2+}) &= 0,05 \text{ mol/l} && \rightarrow \Delta c(\text{Zn}^{2+}) = 0,005 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

$$T = 298,15 \text{ K} \quad \rightarrow \Delta T = 5 \text{ K}$$

$$\text{EMK} = E_0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}\right)$$

$$\Delta \text{EMK} = \left| \frac{RT}{zF} \cdot \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} \cdot \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c^2(\text{Cu}^{2+})} \right| \Delta c(\text{Cu}^{2+})$$

$$+ \left| \frac{-RT}{zF} \cdot \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} \cdot \frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})} \right| \Delta c(\text{Zn}^{2+})$$

$$+ \left| \frac{-R}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}\right) \right| \Delta T$$

$$= \frac{R}{zF} \cdot \left(\left| \frac{T}{c(\text{Cu}^{2+})} \right| \Delta c(\text{Cu}^{2+}) + \left| \frac{T}{c(\text{Zn}^{2+})} \right| \Delta c(\text{Zn}^{2+}) + \left| \ln\left(\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}\right) \right| \Delta T \right)$$

$$= \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \left(\frac{298,15 \text{ K}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + \frac{298,15 \text{ K}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + 0 \right)$$

$$= \mathbf{0,005 \text{ V}}$$

$$\Delta \text{EMK} = (1,025 \pm 0,005) \text{ V}$$

Der Fehler ist hier abhängig von den jeweiligen Konzentrationen und der Temperatur und ist bei einer Annahme von 10% relativ klein.

Diskussion der Ergebnisse

1. EMK des Daniell-Elements:

Die Messwerte mit dem Diaphragma weichen sehr stark von dem berechneten Wert von 1.10V für das Daniell-Element ab. Die wahrscheinlichste Begründung dafür ist, dass das verwendete Diaphragma nicht dicht war und die Flüssigkeiten der beiden Halbzellen ineinander durchsickern konnten.

Die Werte für die Messung mit dem Stromschlüssel weichen nur sehr gering von dem theoretischen Wert ab. Die Abweichungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit.

2. Messung der Konzentrationsketten

Die gemessenen Werte für die Konzentrationsketten, 0,031V für die Kette $\text{Cu}/\text{CuSO}_4(0,005 \text{ m})//\text{CuSO}_4(0,05 \text{ m})/\text{Cu}$ und 0,054V für die Kette $\text{Cu}/\text{CuSO}_4(0,0005 \text{ m})//\text{CuSO}_4(0,05 \text{ m})/\text{Cu}$, liegen im Vergleich zu den theoretisch berechneten Werten (0.029 V und 0.058 V) ziemlich genau. Diese Abweichungen liegen ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit.

3. Bestimmung des Normalpotentials $E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})}$

Der gemessene Wert von $E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} = 0,515\text{V}$ weicht sehr stark von dem Literaturwert $E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} = 0,77 \text{ V}$ ab. Ursachen für diese Abweichung könnten z.B. sein:

- ungenaue Einwaage des FeCl_2
- Abweichung der Konzentration der FeCl_3 -Lösung vom angegebenen Wert
- Verunreinigungen der Lösungen
- Ablesefehler
- Gerätefehler

4. Messung mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode

Aus den gemessenen Werte für die Halbzellen $\text{Zn}/0,05 \text{ m ZnSO}_4$ (- 0,835V) und $\text{Cu}/0,05 \text{ m CuSO}_4$ (0,097V) ergibt sich rechnerisch die Spannung $E = 0,097\text{V} - (-0,835\text{V}) = 0,932\text{V}$ für das Daniell-Element. Dieser Wert kommt der gemessenen EMK des Daniell-Elements im ersten Teil des Versuchs sehr nah, weicht aber ebenfalls (siehe 1.Messung) stark von dem Literaturwert (1,17V) ab. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Konzentration der Lösung von dem angegebenen Wert abgewichen ist.

Der theoretische Wert für das Potential der Silber-Elektrode und der graphisch ermittelte Wert stimmen fast exakt überein. Eine Abweichung ist so gut wie keine vorhanden.

Zusammenfassung

Tabelle 6: Zusammenfassung aller Ergebnisse

Aufgabe	Gemessener Wert	Errechneter Wert	Literaturwert
1. EMK Daniell-Element	Diaphragma: 0,952V Stromschlüssel: 1,025V	1,1V	1,1V
2. EMK Konzentrationsketten	c=0,005mol/l: 0,031V c=0,0005mol/l: 0,054V	0,029V 0,059V	0,029V 0,059V
3. E₀ (Fe³⁺/Fe²⁺) Standardpotentials	5ml	0,569V	Ermitteltes Standardpotential: 0,515V
	10ml	0,554V	
	15ml	0,542V	
	20ml	0,536V	
	25ml	0,53V	
	30ml	0,536V	
	35ml	0,522V	
	40ml	0,519V	
	45ml	0,516V	
	50ml	0,513V	
4. E₀ der Silberlektrode		0,221V	0,22V

Quellenangaben

- [1] http://home.arcor.de/d.mietke/grundlg/gr_pict/daniell.gif
zuletzt besucht am 11.09.09 um 23:08 Uhr
- [2] Praktikumsskript, "Elektromotorische Kraft", Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, 2009
- [3] P. W. Atkins, J.de Paula *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH 2008