

Versuch C 5

Elektrochemie: Konzentrationselement

Zielsetzung

Es sollen die konzentrationsabhängigen Spannungen gemessen werden, die auftreten, wenn Elektrolyte mit gleichen Ionensorten, aber unterschiedlicher Ionenkonzentration aneinandergrenzen. Die Messergebnisse sollen mit dem theoretischen Modell (Nernst'sche Gleichung) verglichen werden.

Stoffgebiete

Elektrochemie – Nernst'sche Gleichung – Fick'sche Gesetze – Diffusion – Elektromotorische Kraft – Brown'sche Molekularbewegung

Grundlagen

Ein **Elektrolyt** ist gekennzeichnet durch die Teilchenkonzentration N [$1/\text{m}^3$] und die Beweglichkeit μ [$\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$] der jeweils vorhandenen Ionen unterschiedlichen Ladungsvorzeichens. Der Betrag der Ladung eines Ions ist in jedem Fall das w -fache der Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C. Die ganze Zahl w entspricht der Wertigkeit der positiven bzw. negativen Ionen, die bei der Dissoziation der Moleküle entstehen. Entsprechend dem Vorzeichen der Ladung der jeweiligen Ionen werden die Größen N , μ und w oben rechts mit „+“ bzw. „-“ indiziert.

Die Dissoziation erfolgt in der Regel durch die thermisch verfügbare Energie. Die aufzuwendende Dissoziationsenergie ist unterschiedlich. Sie ist in einem Lösungsmittel infolge seiner dielektrischen Wirkung auf die Bindungskräfte innerhalb der Moleküle reduziert. In seltenen, aber im Rahmen der Photochemie u. U. gezielt zur Anwendung kommenden Fällen erfolgt die Dissoziation durch Photonen der Quantenenergie $h\nu$.

Es ist zu beachten, dass in der Regel nicht alle Moleküle dissoziiert sind. Der Quotient aus der Konzentration der dissoziierten Moleküle und der primären (Gesamt-) Konzentration der Moleküle ist der sogenannte **Dissoziationsgrad** α . Es ist also stets $0 < \alpha < 1$.

Da sich beim elektrischen Stromtransport im Elektrolyten durch ein elektrisches Feld die Beiträge der positiven und negativen Ionen additiv überlagern, gilt für die **spezifische Leitfähigkeit** σ des Elektrolyten:

$$\sigma = \sum_m e \cdot w_m^+ \cdot \mu_m^+ \cdot N_m^+ + \sum_n e \cdot w_n^- \cdot \mu_n^- \cdot N_n^- \quad (1)$$

Die Summe der positiven und negativen Ionenladungen ist bis auf winzige Abweichungen gleich Null (Neutralitätsbedingung!), da ansonsten innere Feldstärken auftreten würden, die zu einem elektrischen Durchschlag führen und sich auf diese Weise ausgleichen.

Die möglichen winzigen Abweichungen von der Neutralität sind andererseits aber gerade die Ursache von persistierenden, relativ kleinen elektrischen Feldern im Inneren des Elektrolyten und damit von messbaren elektrischen Potentialdifferenzen (elektrischen Spannungen) zwischen Elektroden.

Gegenstand dieses Versuches zur Elektrochemie ist die quantitative Messung und Konzentrationszuordnung einer Spannung, die stets dann auftritt, wenn Elektrolyte unterschiedlicher Ionenkonzentrationen aneinandergrenzen. Ganz allgemein spricht man beim Auftreten derartiger elektrischer Spannungen von einem **Konzentrationselement**.

Theorie des Konzentrationselementes

Die Ursache für das Auftreten der kleinen Abweichungen von der lokalen elektrischen Neutralität, d. h. für das Auftreten von (positiven oder negativen) Raumladungen ist die **Brown'sche Molekularbewegung** und das damit verbundene Bestreben der Materie, vorhandene Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Diese Ausgleichsvorgänge werden als **Diffusion** bezeichnet. Die quantitative Beschreibung gelingt mit den beiden Fick'schen Gesetzen, wobei als Individualparameter der Diffusionskoeffizient D [m²/s] auftritt. Es gilt (nach Einstein) der Zusammenhang:

$$D = \frac{k \cdot T \cdot \mu}{e} \quad (2)$$

mit k = Boltzmannkonstante, e = Elementarladung.

Da die Beweglichkeiten μ der Ionensorten jeweils deutlich verschieden sind, dominiert i. allg. die Ionensorte mit der höheren Beweglichkeit bzw. mit dem größeren Diffusionskoeffizienten in Bezug auf die Spannung des Konzentrationselements, so dass näherungsweise nur die Konzentrationsverhältnisse dieser Ionensorte in den rechnerischen Betrachtungen berücksichtigt werden. Diese Näherung wird im folgenden angewandt.

Grenzen zwei Elektrolyte unterschiedlicher Ionenkonzentration aneinander (direkt oder getrennt durch ein wenigstens für eine der relevanten Ionensorten permeables Diaphragma), so führt die Diffusion zu einer Veränderung in den Ionenkonzentrationen derart, dass die zunächst vorhandene strenge lokale elektrische Neutralität gestört wird. Damit tritt die oben bereits erwähnte elektrische Feldstärke auf, die der weiteren Diffusion entgegenwirkt. Diese Gegenwirkung besteht aus einem Ionenstrom in der Form eines Feldstromes, so dass im stationären Zustand und ohne elektrisch leitende Verbindung von der einen Elektrode zur anderen der Teilchenstrom der betrachteten Ionen netto Null ist.

Dieser Leerlaufzustand ist also so, dass sich der Diffusions- und der Feldionenstrom als Partikelstrom gerade aufheben. Damit finden auch keine weiteren Konzentrationsverschiebungen mehr statt.

Die resultierende, d. h. dann auch stationäre Spannung ist die **elektromotorische Kraft** (EMK) des Konzentrationselementes, die außen als Spannungsdifferenz gemessen werden kann.

Voraussetzung einer korrekten Messung ist, dass diese wirklich stromlos oder wenigstens mit hinreichend kleinen Strömen erfolgt. Dies wird mit einem sehr hochohmigen Spannungsmessgerät erreicht.

Die Berechnung der EMK des Konzentrationselementes stützt sich wie die Gesetze der idealen Gase auf die Brown'sche Molekularbewegung. Bei idealen Gasen wird bei der isothermen reversiblen Ausdehnung, also der Konzentrationsverminderung (!), nach außen Arbeit geleistet. Dem Vorzeichen nach wird diese konventionell als negativ bezeichnet. Bei einer sehr kleinen, im Idealfall infinitesimalen Volumenänderung wird die Arbeit dA geleistet, wenn sich beim (mittleren) Druck p das Volumen um dV vergrößert:

$$dA = -p \cdot dV \quad T = \text{const.} \quad (3)$$

Da nach der **allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase** (s. Versuch C 2) der Druck seinerseits mit Hilfe des Volumens ausgedrückt werden kann:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (4)$$

mit n : Anzahl der Mole im Volumen V , gilt bei infinitesimal kleiner Volumenänderung:

$$dA = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \quad (5)$$

Bei größeren, also endlichen Ausdehnungen ist die Gleichung (5) vom Ausgangsvolumen V_1 bis zum Endvolumen V_2 zu integrieren mit dem Resultat:

$$dA = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV; \quad V_2 > V_1 \quad (6)$$

$$A = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (7)$$

Geht man von den Volumina mit Hilfe der Molzahl n zu den molaren Teilchenkonzentrationen c_i [mol/m³] bzw. [mol/ℓ] über, so ergibt sich:

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad \text{mit } c_i = \frac{n}{V_i} \quad (8)$$

Diese Beziehung ist nicht auf die Konzentrationsverhältnisse bei idealen Gasen beschränkt, sie gilt auch bezüglich der Ionenkonzentration und der entsprechenden abgegebenen Arbeit bei Konzentrationsveränderung.

Dabei wird die Arbeit als elektrische Arbeit nach außen abgegeben, denn die Ionenverschiebung ist mit einem elektrischen Strom verbunden, der sich unter der Spannung U (in Volt) vollzieht. Die elektrische Arbeit A ist das Produkt aus verschobener Ladung Q und der überbrückten Spannungsdifferenz U ($A = Q \cdot U$). Werden n Mole der betrachteten Ionensorte transportiert, so entspricht dies nach den Faraday'schen Gesetzen der Ladung $n \cdot w \cdot F$. Dabei ist F die **Faraday-Konstante**, d. h. sie entspricht einem Mol Elementarladungen:

$$F = N_A \cdot e \quad (9)$$

$$F = 96500 \text{ C/mol.}$$

Es ergibt sich damit für die Arbeit:

$$A = U \cdot n \cdot w \cdot F \quad (10)$$

Gleichsetzen von Gl. (8) und Gl. (10) und Auflösen nach $U = U_{\text{EMK}}$ führt zur sogenannten **Nernst'schen Gleichung**:

$$U_{\text{EMK}} = \frac{R \cdot T}{w \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad (11)$$

Die hier auftretende Spannung ist entgegengesetzt gleich der gesuchten EMK des Konzentrationselementes, denn diese bringt die diffusionsbedingte Ionenwanderung zum Stillstand. Damit ist der stationäre Zustand erreicht.

Beim Kontakt eines Elektrolyten mit einem Metall kommt hinzu, dass sich die positiven Ionen des Elektrolyten am Metall durch Aufnahme der dortigen freien Elektronen „entladen“ können, wie umgekehrt Metallatome als Ionen in Lösung gehen können. Auch in diesem Fall tritt vor der Metalloberfläche im Elektrolyten ein Konzentrationsgefälle an Metallionen auf, das zu Raumladungen und damit zu einer Spannungsdifferenz führt. Im Leerlauf ist die Spannung so groß (und so gepolt), dass der Ionenstrom netto zu Null wird und damit ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Einzelspannung zwischen Elektrode und Elektrolyt entspricht i.allg. nicht der Nernst'schen Gleichung, was die einzusetzenden Konzentrationen angeht. Man berücksichtigt dann „scheinbare“ Konzentrationen c' , die sich als Produkt der wahren Konzentration c mit einem dimensionslosen **Aktivitätskoeffizienten** f darstellen lassen:

$$c' = c \cdot f \quad (12)$$

Die Nernst'sche Gleichung nimmt damit die Form an:

$$U_{12} = \frac{R \cdot T}{w \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{f_2 \cdot c_2}{f_1 \cdot c_1} \right) \quad (13)$$

(Index 12, weil Spannung zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2)

Die Theorie der wiederum selbst konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten kann und muss hier nicht weiter behandelt werden.

Bei der praktischen Anordnung von unterschiedlichen Elektroden in unterschiedlichen Elektrolyten, die ihrerseits durch ein Diaphragma getrennt sind, das für Ionen durchlässig ist, tritt eine Serienschaltung von Konzentrationsselementen auf, und die Einzelspannungen addieren sich unter Beachtung des Vorzeichens zu einer resultierenden EMK dieser sogenannten Konzentrationskette.

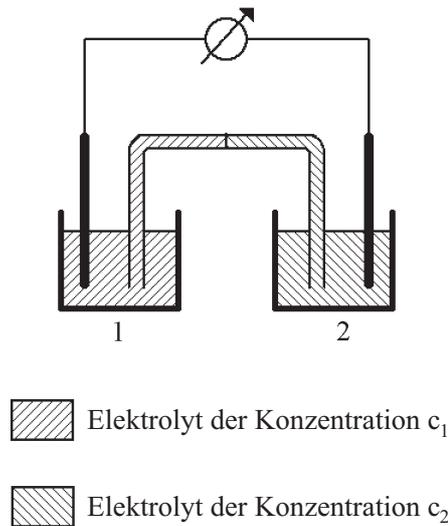


Abb. 1: Prinzip der Konzentrationskette

Abb. 1 zeigt die einfachste Anordnung zweier Elektrolyte in zwei getrennten Gefäßen mit Elektroden. Die Elektroden können zum Spannungsmesser verbunden werden. Die Elektrolyte stehen über eine „Brücke“ miteinander in Verbindung, die ebenfalls mit Elektrolytlösung gefüllt ist.

Versuchsaufgaben

Es sollen die Spannungsverhältnisse an einem Konzentrationsselement, bestehend aus zwei Kupferelektroden in zwei Gefäßen mit unterschiedlicher Konzentration an Na^+ -Ionen (0,05 molar, 0,10 molar, 0,20 molar, 0,40 molar und 0,80 molar) gemessen und analysiert werden.

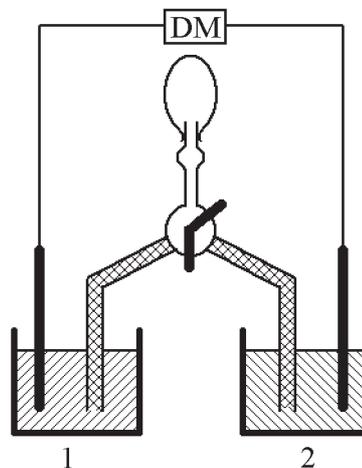


Abb. 2: Versuchsanordnung

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2 dargestellt. In zwei Bechergläser tauchen die beiden Schenkel der „Brücke“ sowie zwei Kupferelektroden ein. Die beiden Elektroden sind an ein digitales Messgerät DM angeschlossen, das die Spannung in mV anzeigt. Die beiden Schenkel der Brücke können über einen 120°-Dreiwegehahn („Karlsruher Hahn“) miteinander sowie mit einem Ansaugstutzen (oben) verbunden werden. Abb. 3 zeigt die möglichen Stellungen des Dreiwegehahns.

Die Brücke und die Elektroden sind an einem Kunststoffgestell befestigt und können gemeinsam in der Höhe verstellt werden.

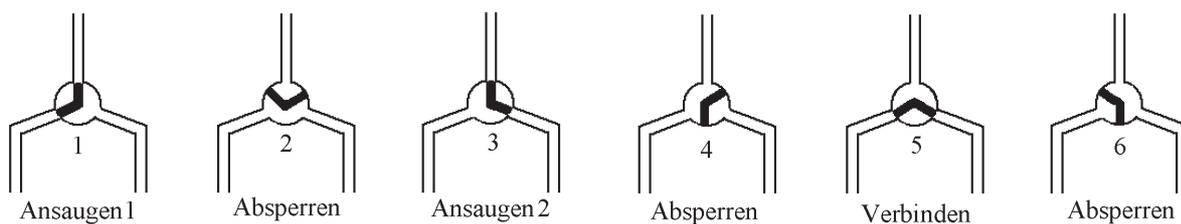


Abb. 3: Hahn-Stellungen

Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuchs sind die Kupferelektroden abzuschrauben und mit feinem Schmirgelpapier blank zu schmirgeln. Die Elektroden sind anschließend mit einem feuchten Papiertuch vom anhaftenden Schmirgelstaub zu reinigen und wieder zu montieren. Weiter sind bereits vorbereitete Natriumchlorid-Messlösungen in die am Versuchsplatz vorhandenen kleinen Bechergläser abzufüllen. Die 0.05 molare NaCl-Lösung ist zweimal bereitzustellen.

Es werden alle Kombinationen von Konzentrationen $c_1 : c_2$, wie weiter unten beschrieben, durchgemessen, wobei die verdünntere Lösung mit der Konzentration c_1 immer an der linken Elektrode eingesetzt wird. Insgesamt sind also 10 Messungen durchzuführen. Am zweckmäßigsten beginnt man mit den kleinen Konzentrationen und schreitet zu den höheren Konzentrationen fort.

Vor der ersten Messung werden beide Elektroden in die gleiche Konzentration $c_1 = 0.05$ molar eingebracht. Diese Messung dient der Nullpunktkontrolle und außerdem der „Formierung“ der frisch geschmirgelten Kupferelektroden. Die Elektroden sind in diesem Fall vor dem Ablesen des Messwertes mindestens 10 Minuten in den Lösungen zu belassen, bis sich an dem Spannungsmessgerät ein Wert eingestellt hat, der sich mit der Zeit nicht mehr (oder nur sehr wenig) ändert.

Auf diesen gemessenen Wert als Nullpunkt sind die weiteren Messwerte der Serie zu beziehen, d. h. sie müssen entsprechend korrigiert werden (additiver systematischer Fehler!)

Durchführung einer Messung

1. Elektroden schmirgeln und reinigen wie oben beschrieben, Elektroden „formieren“ (siehe oben).
2. Auf das Gestell die beiden Bechergläser mit den Messlösungen stellen und die Elektroden mit der Brücke durch Lösen der Schraube bis zum Anschlag absenken.
3. Karlsruher Hahn (KH) in Stellung 1 und Lösung 1 mit dem Gummiball mehrfach ansaugen und wieder zurückdrücken (Spülen des Rohres), dann ansaugen, bis die Flüssigkeit gerade in den Ansaugstutzen (oben) gelangt. Absperren in Stellung 2 des KH.
4. KH in Stellung 3 bringen und mit Lösung 2 spülen und ansaugen. Absperren in Stellung 4.
5. Dann KH in Stellung 5 bringen und damit die beiden Schenkel der Brücke miteinander in Verbindung bringen. Es besteht nunmehr auch die elektrische Verbindung zwischen den beiden Elektroden.
6. Nach etwa 1 Minute Wartezeit wird die Spannung am Messgerät abgelesen.
7. Absperren in Stellung 6 des KH (wichtig !). Elektroden mit Brücke heben und feststellen. Bechergläser mit den Messlösungen entfernen.
8. Zwei Bechergläser (100 ml) unter die Elektroden und Rohre stellen, Elektroden und Rohre außen mit dest. Wasser abspülen und mit einem Papiertuch trocknen.
9. KH in Stellung 1, Lösung aus dem Rohr ablaufen lassen. Rohr mit dest. Wasser durch Einspritzen in den Ansaugstutzen spülen. Mit dem Gummiball restliches Wasser aus dem Rohr drücken (Papiertuch unter das Rohr).
10. Punkt 9 ist mit dem anderen Schenkel der Brücke in Stellung 3 des KH zu wiederholen.
11. Nächste Messung beginnend mit Punkt 2 durchführen.

Anmerkung:

Es ist darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen in der Brücke befinden. Diese Luftblasen, die sich gelegentlich besonders hartnäckig im Bereich des Hahnes bzw. in der Bohrung des Hahnes festsetzen, sind ggf. durch ruckartiges Ansaugen der relevanten Lösung zu entfernen!

Auswertung

Die Messergebnisse sind in tabellarischer Form wiederzugeben, und zwar sind jeweils die beiden Konzentrationen c_1 und c_2 , das Konzentrationsverhältnis c_2/c_1 sowie der nach Gl. (11) berechnete „theoretische Wert“ $U_{12,\text{th}}$ und die Messwerte $U_{12,\text{exp}}$ anzugeben.

Die Messwerte $U_{12,\text{exp}}$ sind gegenüber dem Konzentrationsverhältnis c_2/c_1 auf einfach logarithmischem Papier darzustellen (c_2/c_1 im logarithmischen Maßstab als „ x -Achse“). Achtung: Der Wert „16“ befindet sich zwischen der „1“ und der „2“ der nächsten Dekade, nicht etwa bei der „6“ !!!). Die verschiedenen „Serien“ (gleiche Konzentrationen c_1) sind in gleicher Art (Farbe oder Symbol) einzuzeichnen, und durch die zusammengehörigen Punkte ist eine Ausgleichsgerade zu legen. Zusätzlich ist die Theoriekurve $U_{12,\text{th}}$ vs. c_2/c_1 einzuzeichnen.

Der Wert von U_0 [mV] ist gesondert anzugeben.

Anmerkung: Die Punkte für $c_1 = c_2$, d. h. $\frac{c_2}{c_1} = 1$ nicht vergessen!