

# Übung pH / pIon

---

## Hauptseite

1. Einleitung
  1. Potenziometrie, Theorie
  2. pH-Messung
    1. pH-Messung mit Wasserstoffelektroden
    2. pH Messung mit der Glaselektrode
  3. Ionenselektive Messung
  4. Redox-Potenziale
5. Meßtechnik
  1. Bezugselektroden
  2. Diffusionspotenziale
  3. Spannungsmessung
4. Anwendungen
5. Übungsablauf
  1. Übungsplan/ Protokoll
  2. Besprechung
3. Literatur
4. Glossar
5. Anhang

---

## 1. Einleitung

### 1.1. Potenziometrie, Theorie

Zwei Mischphasen I und II stehen dann im chemischen Gleichgewicht wenn das chemische Potenzial  $\mu$  jeder Komponente  $i$  dieser Mischphasen in jeder Phase gleich ist. Wenn zwischen den beiden Phasen I und II geladene Teilchen ausgetauscht werden, muß man die Gleichgewichtsbedingung zur **elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung** erweitern:

$$\mu_i(I) + z_i F \varphi(I) = \mu_i(II) + z_i F \varphi(II)$$

wobei

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi$$

als „**elektrochemisches Potenzial**“ bezeichnet wird (Achtung: Der Begriff "Potenzial" entspricht in diesem Fall nicht einem elektrischen Potenzial sondern hat die Einheit einer Energie (!) wie das chemische

Potenzial). Analog zum chemischen Gleichgewicht ergibt sich daraus das elektrochemische Gleichgewicht:

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II)$$

Dieses elektrochemische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen wird durch:

- die **Diffusion** der Komponenten von ihrem höheren zum niedrigeren chemischen Potenzial
- die entgegengesetzt gerichtete **Migration** dieser (elektrisch geladenen) Komponenten im elektrischen Feld (das zwischen diesen beiden Phasen aufgebaut wird)

bestimmt. Dies bezeichnet man als dynamisches Gleichgewicht. Nehmen wir an wir tauchen eine Metallelektrode in eine Lösung ihrer Ionen. Wie gross ist nun die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung? Mit der elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung:

$$0 = \mu_{Me^{z+}}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}} + z_i F \varphi_L - (\mu_{Me}^0 + RT \ln a_{Me} + z_i F \varphi_{Me})$$

erhält man direkt

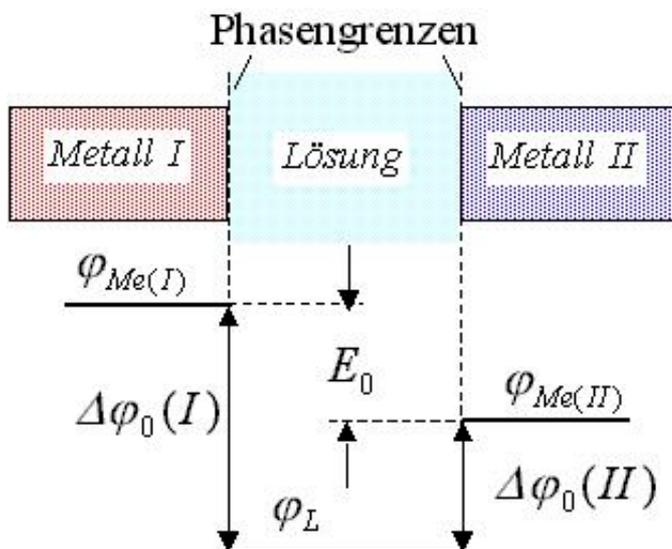
$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}$$

oder einfacher:

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}$$

Die eben aus dem Ansatz eines elektrochemischen Potentials hergeleitete Beziehung nennt man **Nernst Gleichung**. Die Potentialdifferenz  $\Delta\varphi_0$  zwischen zwei Phasen nennt man Gleichgewichts-Galvanispannung. Die Aktivität der Kationen im Metall wird gleich 1 gesetzt (Aktivität der reinen Phase). Im Falle der Aktivität 1 für die gelösten Metallionen ( $a_{Me^{z+}} = 1$ ) (=Standardbedingungen) ist der Logarithmus gleich Null. In diesem Fall ist die Gleichgewichts-Galvanispannung gleich dem Standardpotential  $\Delta\varphi_{00}$  dieser Metallionenelektrode.

Die Elektromotorische Kraft (EMK) zwischen zwei unterschiedlichen Elektroden I und II, die in die gleiche Lösung eintauchen, ist einfach die Differenz der beiden Gleichgewichts-Galvanipotenziale an den Elektroden. Das Potential innerhalb der Lösung  $\varphi_L$  ist konstant (eine dünne Schicht an den Phasengrenzen ausgenommen).



$$E_0 = \Delta\varphi_0(I) - \Delta\varphi_0(II) = \varphi_{Me(I)} - \varphi_{Me(II)} =$$

$$= \frac{RT}{z(I)F} \ln a_{Me(I)^{z(I)+}} - \frac{RT}{z(II)F} \ln a_{Me(II)^{z(II)+}}$$

Für Standardbedingungen schreibt man:

$$E_{00} = \varphi_{00}(I) - \varphi_{00}(II)$$

mit  $E_{00}$  als Standard-EMK. Das Potenzial der Lösung ist für die Berechnung der EMK unerheblich.

Ausserdem ist eine **Messung von  $\varphi_L$  grundsätzlich nicht möglich**. Um Potenzialdifferenzen zu messen sind zwei Kontakte erforderlich - also auch zwei Elektroden. Da an jeder Elektrode ein Galvanipotenzial entsteht, sind nur Potenzialdifferenzen zwischen den Elektroden messbar.

Wenn zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in Lösungen ihrer Ionen mit unterschiedlicher Aktivität tauchen (diese Art von Zelle nennt man Konzentrationskette) so gilt mit der Nernst-Gleichung:

$$E_0 = \Delta\varphi_0(I) - \Delta\varphi_0(II) = \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}^I - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}^{II}$$

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}^I}{a_{Me^{z+}}^{II}}$$

Für  $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) und dem Umrechnungsfaktor von natürlichem zum dekadischen Logarithmus erhält man:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln 10 \cdot \log \frac{a_{Me^{z+}}^I}{a_{Me^{z+}}^{II}} = \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{Me^{z+}}^I}{a_{Me^{z+}}^{II}}$$

Für einwertige Ionen entsteht **pro Aktivitätsunterschied von einer Dekade (Faktor 10) eine Potenzialdifferenz von 59 mV**. Da immer nur Potenzialdifferenzen zwischen Elektroden angegeben werden können, wurde die **Wasserstoffelektrode unter Standardbedingungen als absolutes Bezugspotenzial** gewählt. Die Standard-Wasserstoffelektrode wurde mit  $E_{00} = 0\text{V}$  angenommen. Alle anderen Elektrodenpotenziale werden relativ zur Standard-Wasserstoffelektrode angegeben.

## 1.2. pH-Messung

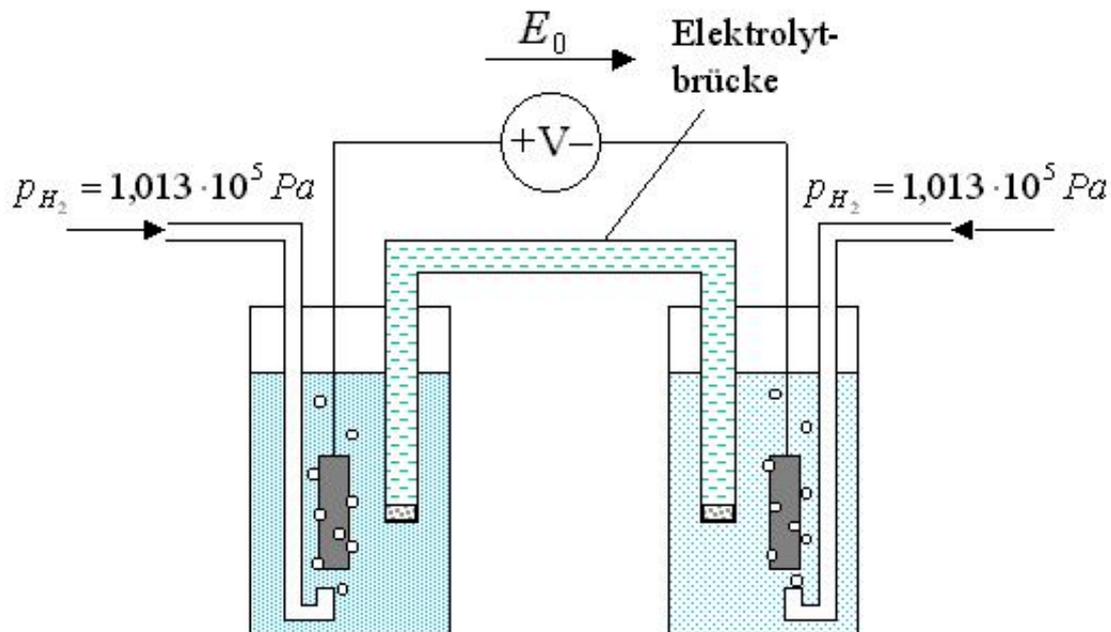
Für eine inerte Elektrode an der gasförmige Stoffe an der Gleichgewichtseinstellung beteiligt sind (z.B.  $\text{H}_2$ ) ist die Aktivität des im Elektrolyten gelösten Gases massgeblich. Diese ist dem Druck in der Gasphase proportional. Die Nernst'sche Gleichung lautet in diesem Fall:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (\text{Der Proportionalitätsfaktor zwischen Aktivität und Druck steckt in } \Delta\varphi_{00})$$

Bei konstantem Druck gilt für das Wasserstoff-Gleichgewichtspotenzial (bei  $p_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T=298 \text{ K}$  und  $\varphi_0(\text{H}^2/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$ )

$$\varphi_{H_2/H^+}^0 [V] = \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} = \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \lg a_{H_3O^+} = -0,0591 \cdot pH$$

### 1.2.1. pH Messung mit Wasserstoffelektroden



Die Wasserstoffelektroden bestehen aus platinierterm Platin, beide werden von Wasserstoffgas mit  $p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  umspült. Im rechten Gefäß befindet sich die Bezugslösung mit bekanntem pH-Wert (z.B.  $pH=0 \Rightarrow a_{H^+}=1$ ) im linken die Messlösung. In der Elektrolytbrücke befindet sich konzentrierte KCl Lösung zur Vermeidung von Diffusionspotenzialen. Die Spannungsmessung erfolgt mit einem hochohmigen Voltmeter um Polarisation der Elektroden durch Strombelastung zu vermeiden. Der Nachteil dieser Anordnung ist die für Routinemessungen aufwendige Wasserstoffversorgung und die Neigung der Platinelektroden zur Vergiftung (mit Schwermetallen,  $H_2S$ , organischen Verunreinigungen) und damit zu Potenzialabweichung.

### 1.2.2. pH Messung mit der Glaselektrode

An der Oberfläche eines von Wasser benetzten Glases werden im  $SiO_2$ -Netzwerk gebundene Kationen gegen  $H_3O^+$ -Ionen ausgetauscht. Diese Schicht ist einige 10 bis 100 nm dick und wird Quellschicht oder Haber-Haugaard-Schicht genannt. Diese Protonen sind relativ stark in der Quellschicht verankert.

Fortsetzung folgt ...

## 1.3. Ionenselektive Messung

## 1.4. Redox-Potenziale

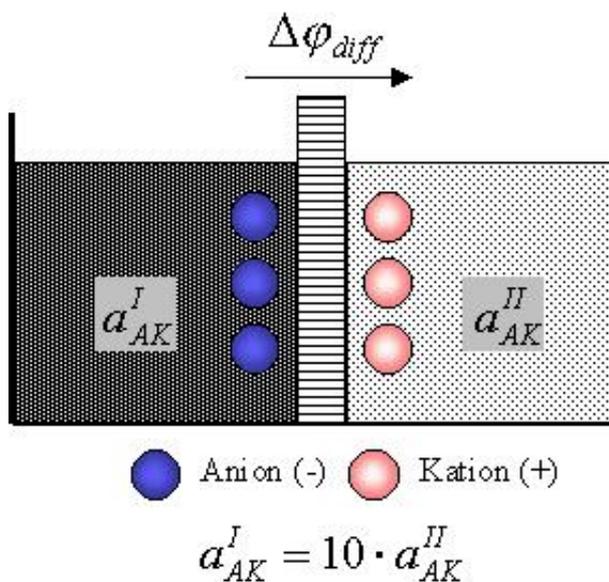
# 2. Meßtechnik

## 2.1. Bezugselektroden

Die Basis aller Potenzialmessungen ist die Standard- oder Normalwasserstoffelektrode (NHE). Sie liefert zwar ein stabiles, belastbares Potenzial, ihre Handhabung ist jedoch schwierig. Deshalb werden als Vergleichselektroden (Bezugselektroden) sogenannte Bezugselektroden zweiter Art verwendet. Sie bestehen aus einer Metallelektrode in Kontakt mit einem schwerlöslichem Salz das die Aktivität des Metallions in der Bezugslösung festlegt. Entsprechend der Nernst'schen Gleichung ist das Potenzial damit definiert.

Halbzelle	Bezugslösung	Elektrodenreaktion	Potenzial <sub>(vs.NHE)</sub> / V
Ag AgCl Cl <sup>-</sup>	a <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 1	AgCl + e <sup>-</sup> <-> Ag + Cl <sup>-</sup>	+ 0,2224
Silber/ Silberchloridelektrode	ges. KCl		+ 0,1976
	[KCl] = 1 mol/l		+ 0,2368
	[KCl] = 0,1 mol/l		+ 0,2894
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  Cl <sup>-</sup>	a <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 1	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> <-> 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+ 0,2682
Kalomelektrode	ges. KCl		+ 0,2415
Hg Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 1	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> <-> 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ 0,6158
Quecksilbersulfatelektrode (GMSE)	ges. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		+ 0,650

## 2.2. Diffusionspotenziale



**Diffusionspotenziale** entstehen z.B. an flüssig|flüssig Kontakten.

In unserem Beispiel sind die beiden Lösungen durch eine halbdurchlässige Trennwand miteinander verbunden um eine sofortige Durchmischung zu vermeiden. Wenn in den beiden Phasen der gleiche Elektrolyt (nennen wir ihn AK) in verschiedener Konzentration vorliegt, dann spricht man von Konzentrationsketten. Durch die beiden unterschiedlichen chemischen Potentiale in den beiden Phasen setzt ein Diffusionsvorgang von der höheren Konzentration zur niedrigeren ein. Da der Elektrolyt in Ionen dissoziiert ist wandern Anionen A<sup>-</sup> und Kationen K<sup>+</sup> zunächst unabhängig durch die Trennwand. Nehmen wir an die Kationen weisen eine höhere Beweglichkeit als die Anionen auf ( $u_{K^+} > u_{A^-}$ ). Die Kationen werden schneller in die Lösung mit niedrigerer Konzentration

einwandern. Lösung II wird daher einen Überschuss an positiven Ladungsträgern aufweisen während die Lösung I negativ aufgeladen wird. Die elektrische Potenzialdifferenz übt auf die Ionen elektrostatische Kräfte aus. Die Anionen werden zur verdünnten Lösung hin beschleunigt während die Kationen gebremst

werden (Migration - Bewegung im elektrischen Feld). Die aufgebaute Spannung nennt man **Diffusionspotenzial**. Es wächst an bis ein Gleichgewicht zwischen Diffusion und Migration besteht.

**Beispiel:** Nehmen wir für die in der Abbildung gezeigte Anordnung 3 Extremfälle an: 1.)  $u_{A^-} \gg u_{K^+}$ , 2.)  $u_{K^+} \gg u_{A^-}$ , 3.)  $u_{A^-} = u_{K^+}$  Welche Potenzialdifferenzen treten zwischen Lösung I und II auf? [Auflösung siehe Anhang](#)

**Minimierung von Diffusionspotenzialen:** Die Verbindung zwischen Bezugs- und Messlösung erfolgt über eine Elektrolytbrücke gefüllt mit einer hochkonzentrierten Lösung von KCl. Die Beweglichkeit von  $K^+$  und  $Cl^-$  sind nahezu gleich (siehe Tabelle), daher entsteht nur ein kleines Diffusionspotential entsprechend dem Fall 3) aus obigem Beispiel. Durch diese Anordnung wird 1. Eine Vermischung von Mess- und Bezugslösung verhindert, 2. Das Diffusionspotential zwischen den beiden Lösungen eliminiert. Alternativ, wenn eine Chloridkontamination ausgeschlossen werden soll, kann auch  $NH_4NO_3$  verwendet werden.

Ion	$\lambda_0 / S \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$
$K^+$	73,5
$Cl^-$	76,4
$NH_4^+$	73,7
$NO_3^-$	71,5

## 2.3. Spannungsmessung

# 3. Anwendungen

noch nicht verfügbar!

# 4. Übungsablauf

## 4.1. Übungsplan/ Protokoll

### 4.1.1 Bestimmung der "Eichgeraden" bei der pH-Elektrode

- 2-Punkt "Eichung" mit zwei frei wählbaren Puffer nach der Gerätebeschreibung durchführen.
- Auswertung: Diagramm x-Achse => pH-Wert, y-Achse => abgelesene Spannung in mV

### 4.1.2 pH-Messung verschiedener Lösungen

- Drei bzw. alle (je nach Verfügbarkeit) Puffer frei wählen und messen.
- Spannung im Diagramm eintragen und pH-Werte mit Sollwerten vergleichen.
- Asymmetriepotenzial und Steigung bestimmen.

### 4.1.3. Bestimmung der "Eichgeraden" bei der Na-Selektiven-Elektrode:

- Zwei NaCl Lösungen unterschiedlicher Konzentration wählen. "Eichung" nach der

Gerätebeschreibung durchführen.

- Auswertung: Diagramm x-Achse => dekadischer Logarithmus der Konzentration, y-Achse => abgelesene Spannung in mV

#### **4.1.4. Bestimmung der Na<sup>+</sup> Konzentration verschiedener Lösungen, Abschätzung des Störioneneinflusses**

- Zwei bzw. alle (je nach Verfügbarkeit) Konzentrationen NaCl messen und zwei bzw. alle (je nach Verfügbarkeit) Konzentrationen Na<sup>+</sup> (in [OH<sup>-</sup>] bzw. [H<sup>+</sup>]) messen.
- Spannungen ins Diagramm eintragen und Konzentrationen mit Sollwerten vergleichen.
- Steigung bestimmen.
- Lage der Meßpunkte für Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert diskutieren (Selektivität - Störionen).

## **4.2. Besprechung**

noch nicht verfügbar!

## **5. Literatur**

Hamann/Vielstich, Elektrochemie, VCH, Weinheim, Kapitel (4.10), (4.11), (5), (7), (8).

## **6. Glossar**

noch nicht verfügbar!

## **7. Anhang**

Lösung zu Beispiel 1

- a) +59 mV, b) -59 mV, c) 0 mV