

Die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Vortrag von Volker Engel im Rahmen der "Übungen im Vortragen mit Demonstrationen-AC"
WS 99/00

Einstieg: Mit einem pH-Messgerät wird der pH-Wert von Leitungswasser und 2 M Salzsäure bestimmt.

Problemfrage: Nach welchem Prinzip funktioniert das pH-Messgerät?

1. Die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

1.1. Die Konzentrationszelle

Experiment: Kupfer/Kupfersulfat-Konzentrationszelle

Material:

- ▣... 3 Kupfersulfat-Lösungen ($c_1 = 1,0 \text{ M}$, $c_2 = 0,1 \text{ M}$, $c_3 = 0,01 \text{ M}$)
- ▣... 2 Kupferelektroden
- ▣... 2 Verbindungskabel
- ▣... 1 Dreischenkliges Rohr mit 2 Diaphragmen
- ▣... 1 hochohmiges Spannungsmessgerät

Durchführung:

Die Kupfer/Kupfersulfat-Halbzellen mit unterschiedlicher Kupfer(II)-ionen-Konzentration werden zu folgenden Konzentrationszellen kombiniert:

- ▣... Cu/CuSO_4 ($c_1 = 1,0 \text{ M}$); Cu/CuSO_4 ($c_2 = 0,1 \text{ M}$)
- ▣... Cu/CuSO_4 ($c_1 = 1,0 \text{ M}$); Cu/CuSO_4 ($c_3 = 0,01 \text{ M}$)

Mit dem Spannungsmessgerät wird die EMK der Kupfer/Kupfersulfat-Konzentrationszellen gemessen.

Beobachtung: Zwischen den Halbzellen wird eine Spannung gemessen, die von der Konzentration der Kupfersulfat-Lösungen abhängt.

Auswertung: Wie kommt die Spannung zustande?

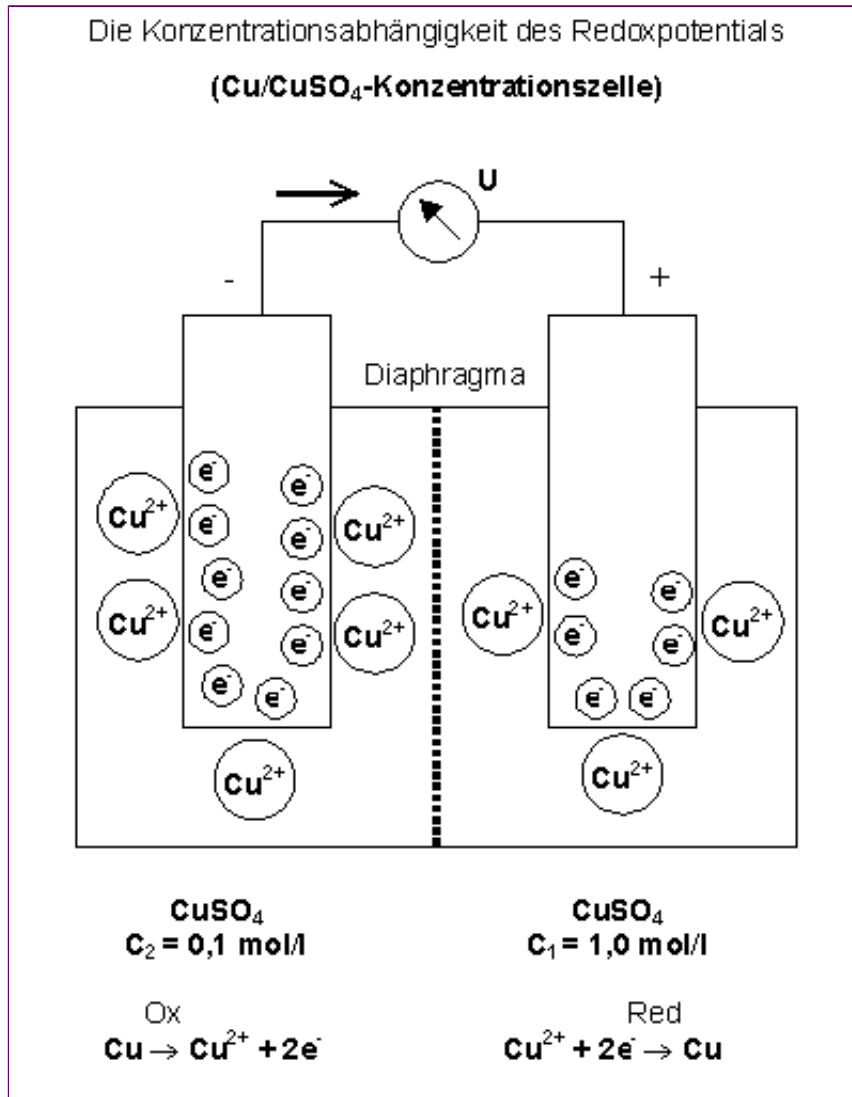


Abb. 1: Konzentrationszelle

Das Zustandekommen der Spannung kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Jedes Metall besitzt die Fähigkeit, in wässriger Lösung Ionen zu bilden. Wird ein Kupferblech in eine Kupfersulfat-Lösung eingetaucht, so gehen einige Kupferatome unter Elektronenabgabe als Kupfer(II)-ionen in Lösung. Die Elektronen bleiben im Kupferblech zurück. Elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den zurückgebliebenen Elektronen und den ausgetretenen Ionen bedingen die Bildung einer diffusen Doppelschicht aus Elektronen und Ionen.

Zwischen den Metall-Atomen, die unter Elektronenabgabe als Ionen in Lösung gehen, und den Metallionen, die unter Elektronenaufnahme zum Metall zurückgeführt werden, bildet sich ein für jedes Metall charakteristisches dynamisches Gleichgewicht aus. Je geringer die Konzentration einer Kupfersulfat-Lösung ist, um so mehr Kupferatome gehen unter Elektronen-Abgabe als Kupfer(II)-ionen in Lösung, d.h. es bleiben umso mehr Elektronen im Metall zurück. In dem Kupferblech, das in die Kupfersulfat-Lösung geringerer Konzentration taucht, herrscht ein größerer Elektronendruck, als in dem, das in die Kupfersulfat-Lösung höherer Konzentration taucht.

Eine Metallelektrode, die in ihre Metallsalzlösung taucht, wird als Halbzelle bezeichnet. Wenn zwei verschiedene Halbzellen durch einen Ionenleiter (Diaphragma) miteinander verbunden

werden, spricht man von einer galvanischen Zelle. Unterscheiden sich die beiden Halbzellen nur durch die Konzentration der Elektrolytlösungen, spricht man von einer Konzentrationszelle. Die Konzentrationszelle ist ein Sonderfall der galvanischen Zelle. Das Diaphragma verhindert einen Konzentrationsausgleich zwischen den Lösungen durch Diffusion, lässt aber einen Ladungsausgleich durch Ionenwanderung zu.

Wenn die beiden Elektroden der Konzentrationszelle durch einen Draht miteinander verbunden werden, fließen die Elektronen vom Ort des höheren Elektronendrucks zum Ort des niedrigeren Elektronendrucks. Die Elektronen fließen von der Anode zur Kathode. An der Anode erfolgt die Oxidation, an der Kathode die Reduktion. In einer galvanischen Zelle erfolgt die Oxidation räumlich getrennt von der Reduktion.

Die mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät nahezu stromlos messbare Spannung zwischen zwei verschiedenen Halbzellen wird als die elektromotorische Kraft (EMK) der galvanischen Zelle bezeichnet. Sie stellt die maximale Spannung der galvanischen Zelle dar.

Eine Spannung ist immer eine Potentialdifferenz. Jedes Redoxpaar besitzt ein charakteristisches Redoxpotential, das jedoch nicht messbar ist. Es sind nur Potentialdifferenzen messbar.

1.2. Die Nernstsche Gleichung

Die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials eines Redoxpaares wird von der Nernstschen Gleichung beschrieben.

Die Nernstsche Gleichung

Für $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n e^-$ gilt:

$$E = E^\circ + \frac{R T}{n F M} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Bei 25°C (298,15 K):

$$E = E^\circ + \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

E = tatsächliches Redoxpotential des Redoxpaares Red/Ox
 E° = Standard-Redoxpotential des Redoxpaares Red/Ox
 R = allgemeine Gaskonstante (8,316 J K⁻¹ mol⁻¹)
 T = absolute Temperatur
 F = Faraday-Konstante (96485 C mol⁻¹)
 n = Zahl der zwischen Red und Ox ausgetauschten Elektronen
 M = Umrechnungsfaktor zwischen natürlichem und dekadischem Logarithmus (0,4343)

Abb. 2

Das Standard-Redoxpotential E^0 ist das gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode gemessene Potential eines Redoxpaares im Standardzustand ($c = 1 \text{ mol/l}$; $T = 298 \text{ K}$). Das Standard-Redoxpotential eines Redoxpaares (Red/Ox) charakterisiert sein (relatives) Reduktions-/Oxidationsvermögen in wässriger Lösung.

Der Ausdruck $c(\text{Ox})/c(\text{Red})$ ergibt sich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Bei heterogenen Gleichgewichten, an denen reine feste oder flüssige Stoffe beteiligt sind, erscheinen die Konzentrationen nicht im Ausdruck $c(\text{Ox})/c(\text{Red})$. Das gleiche gilt auch für die Konzentration des Wassers in verdünnten wässrigen Lösungen. Bei Reaktionen, an denen gasförmige und gelöste Stoffe beteiligt sind, können die Zahlenwerte der Druckangaben (in bar) und die Konzentrationsangaben (in mol/l) parallel verwendet werden.

2. Die pH-Wert-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Ein Sonderfall der Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials eines Redoxpaares ist seine pH-Wert-Abhängigkeit. Der pH-Wert entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Oxoniumionen-Konzentration.

2.1. Beispiele

Ein Beispiel für ein Redoxpaar, dessen Redoxpotential vom pH-Wert abhängt, stellt die Wasserstoffelektrode dar.

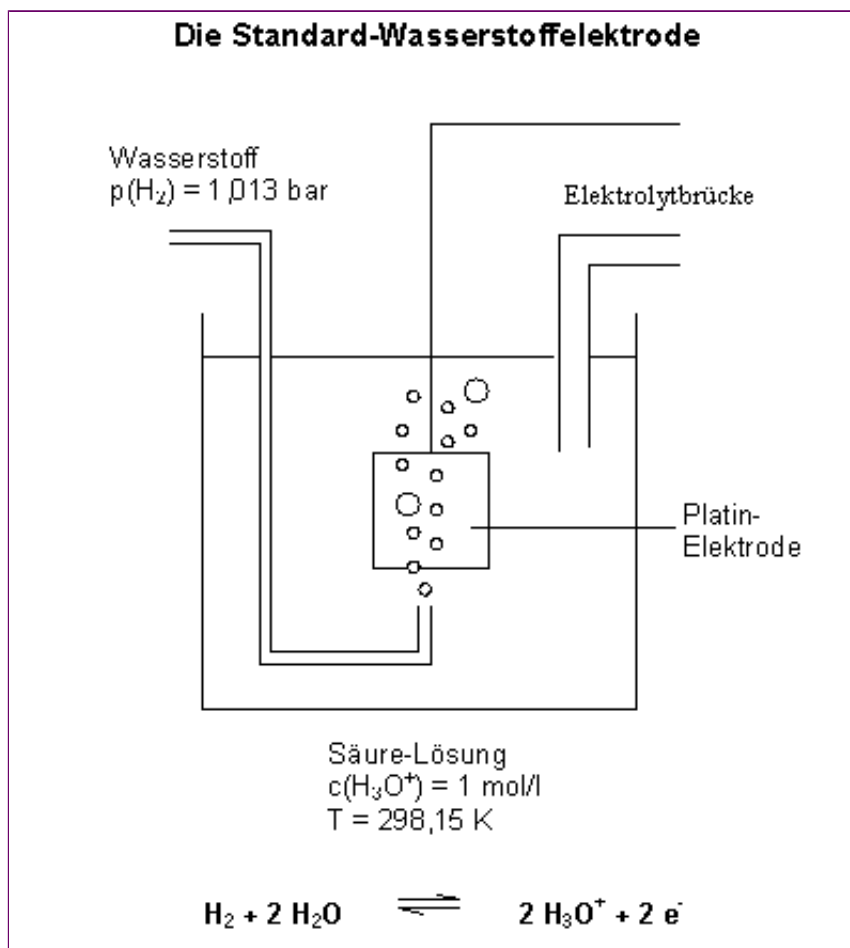


Abb. 3: Standard-Wasserstoffelektrode

$$E = 0 + \frac{0,059\text{V}}{2} \lg \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{p(\text{H}_2)}$$

$$E = 0 + 0,059\text{V} \lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$E = -0,059\text{V} \text{ pH}$$

Abb. 4: pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials der Wasserstoffelektrode

Die pH-Wert-Abhängigkeit des Redoxpotentials lässt sich in einem E/pH-Diagramm veranschaulichen.

Es gibt noch andere Redoxpaare, deren Redoxpotential vom pH-Wert abhängt.

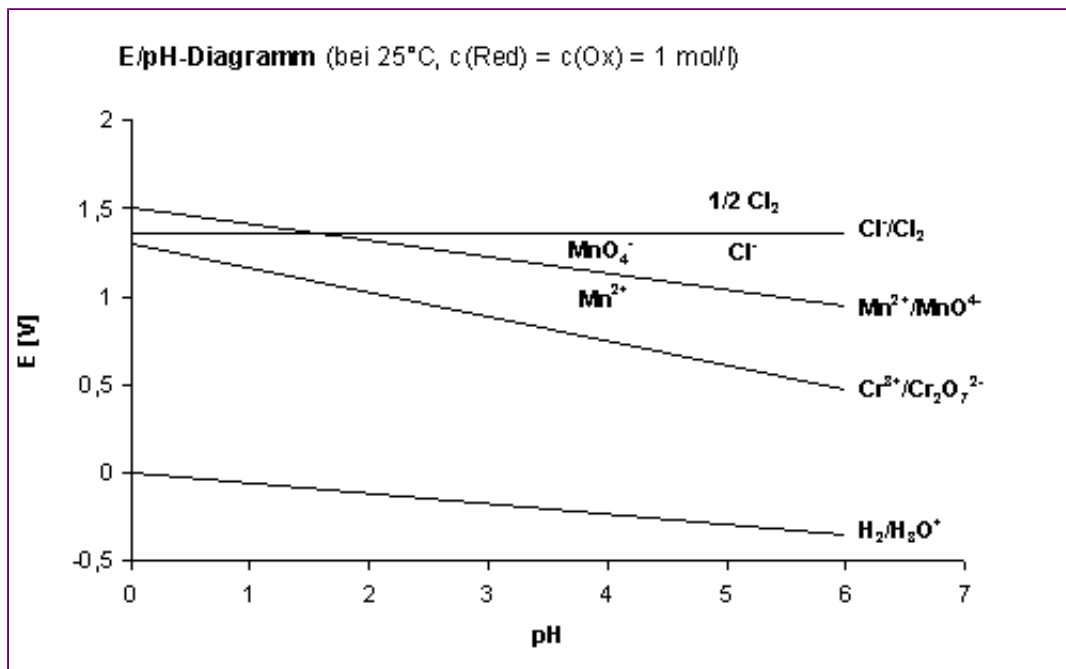


Abb. 5: Diagramm Redoxpotential E gegen pH

Aufgabe:

Kann man mit einer Lösung, die Permanganat- und Mangan(II)-ionen jeweils der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ enthält, bei $\text{pH} = 3$ Chlorid-Ionen ($c = 1 \text{ mol/l}$) zu Chlormolekülen oxidieren?

Lösung:

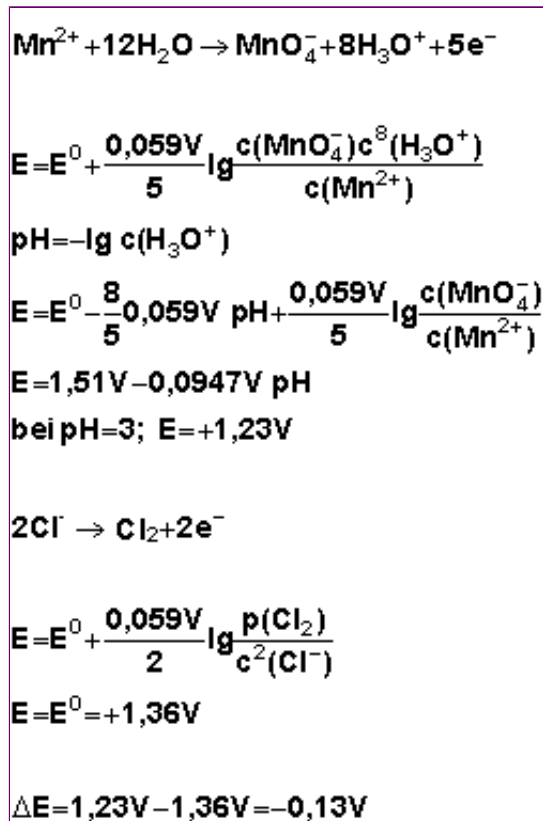


Abb. 6

Antwort: Die Reaktion läuft nicht ab. (s. Abb. 5)

3. Die pH-Wert-Messung

Die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials einiger Redoxpaare kann man zur Messung von pH-Werten ausnutzen.

3.1. Die Messkette

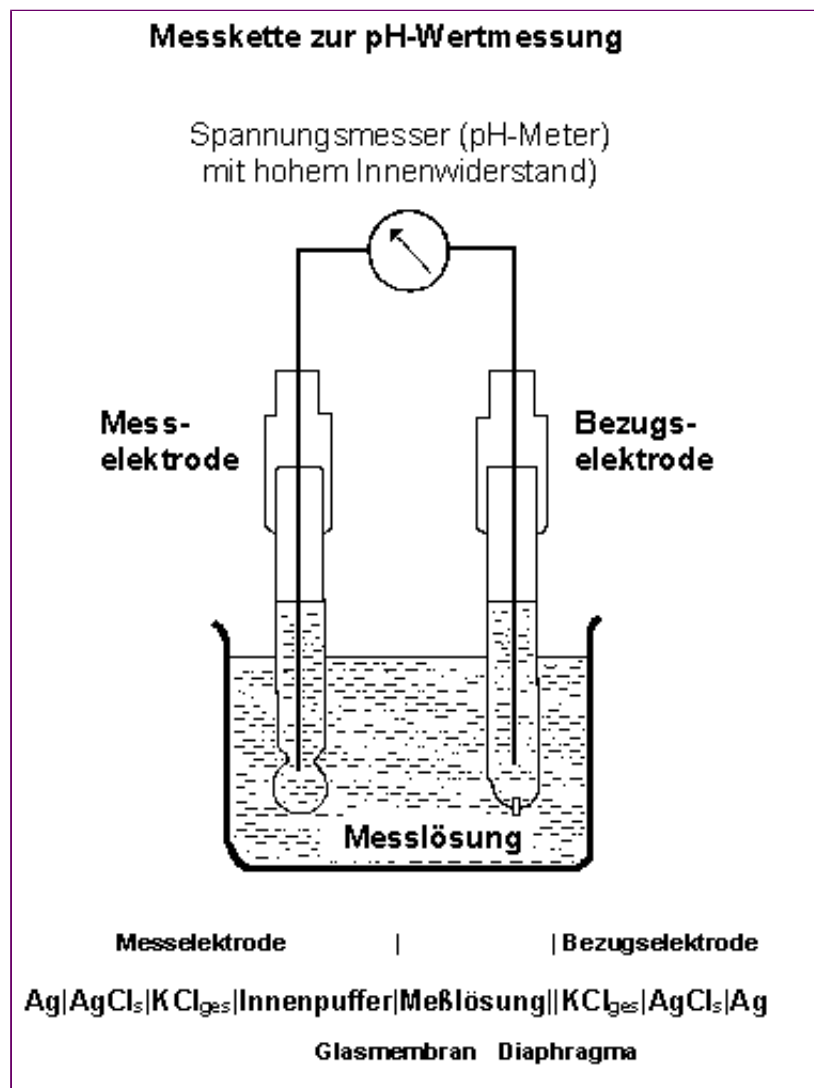


Abb. 7: Messkette

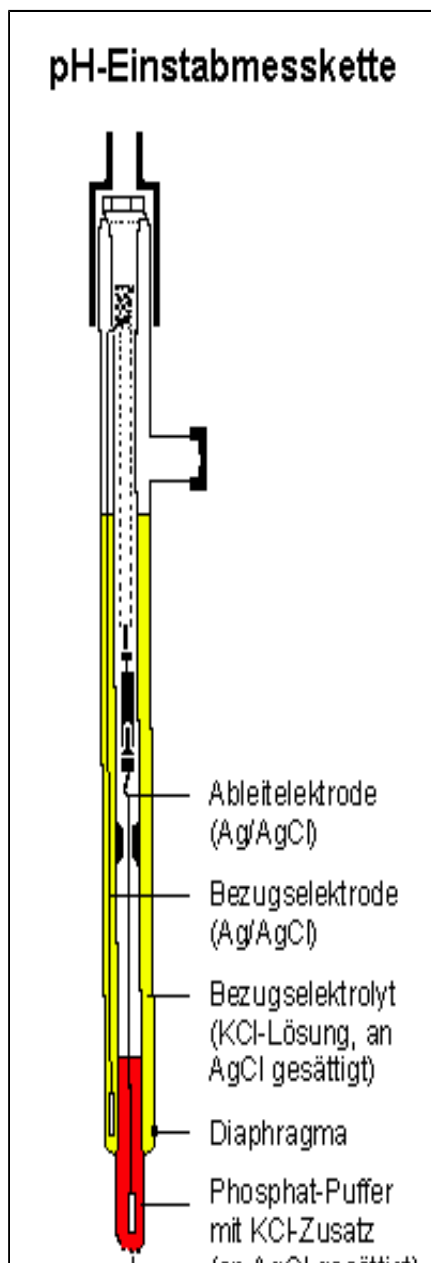
Für die pH-Wert-Messung wird eine Messelektrode (eine Halbzelle, deren Redoxpotential vom pH-Wert abhängt) und eine Bezugselektrode (eine Halbzelle, deren Redoxpotential vom pH-Wert unabhängig ist) benötigt.

Man könnte eine Standard-Wasserstoffelektrode (als Bezugselektrode) mit einer

Wasserstoffelektrode (als Messelektrode) kombinieren, die in eine Messlösung unbekannter Oxonium-Ionen-Konzentration taucht. Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung könnte über die gemessene Spannung der pH-Wert der Messlösung berechnet werden. Die Anordnung von zwei Wasserstoffelektroden ist jedoch sehr aufwendig und äußerst unhandlich. In der Praxis werden daher andere Halbzellen verwendet.

Als Bezugselektrode dient meistens eine Silber/Silberchlorid-Elektrode oder eine Kalomel-Elektrode. Die Silber/ Silberchlorid-Elektrode besteht aus einem mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht, der in eine an Silberchlorid gesättigte Kaliumchlorid-Lösung bekannter Konzentration eintaucht. Als Messelektrode wird vor allem die Glaselektrode verwendet. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass sich zwischen einer Lösung mit konstanter Oxonium-Ionen-Konzentration (Puffer) im Inneren der Elektrode und der Messlösung ein Redoxpotential ausbildet, das vom pH-Wert der Messlösung abhängt. Getrennt sind beide Lösungen durch eine dünne Glasmembran. Der pH-Wert lässt sich mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnen.

3.2. Die Einstabmesskette



Bei dem am Anfang vorgeführten pH-Messgerät sind die Mess- und die Bezugselektrode zu einem Bauteil vereint. Eine solche Anordnung bezeichnet man als Einstabmesskette.

Einstabmessketten werden häufig so hergestellt, dass bei $\text{pH} = 7$ die Spannung des Elements $D E = 0 \text{ V}$ beträgt. Zudem wird die Skala des pH-Messgerätes so geeicht, dass ohne Umrechnung direkt der pH-Wert abgelesen werden kann.

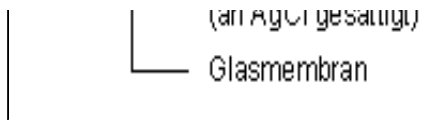


Abb. 8: pH-Einstabmesskette

Literatur:

- [1] - Holleman Wiberg: Lehrbuch der anorg. Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, New York, 1995.
- [2] - Riedel: Anorganische Chemie, 3. Auflage, Walter de Gruyter, New York, 1994.
- [3] - Schulbuch: Elemente der Chemie - Bayern 11, Klett, 1994.
- [4] - Wedler: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Aufl., 1987.
- [5] - R. Stern: Redoxreaktionen und Elektrochemie, Klett, 1994.

[Didaktik der Chemie](#)



[Universität Bayreuth](#)
