

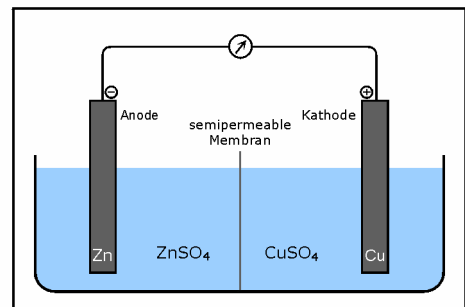
Elektromotorische Kraft

Grundlagen

Elektrochemische Zellen

Kann man eine Reaktion in zwei räumlich getrennte Teilreaktionen nämlich Oxidation und Reduktion aufspalten, kann man sie in Form einer **elektrochemischen Reaktion** in einer sogenannten **elektrochemischen Zelle** durchführen. Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei **Elektroden** (metallischer oder nichtmetallischer Leiter), die elektrisch leitend miteinander verbunden sind, und einer Elektrolytlösung, in welcher die Elektroden eintauchen.

Es gibt zwei Arten der elektrochemischen Zelle: die **galvanische Zelle** und die **Elektrolysezelle**. Das bekannteste Beispiel einer galvanischen Zelle ist das Daniell Element. Hier tauchen eine Zink und eine Kupferelektrode in ihre Salzlösungen ein, die durch eine semipermeable Membran (Diaphragma) getrennt sind. Durch diese poröse Trennwand können die kleinen Anionen, nicht jedoch die großen Kationen wandern und so einen Ladungsausgleich sicherstellen. Da Kupfer edler ist als Zink, wird Zink oxidiert und geht als Zn^{2+} in Lösung, durch die zurückbleibenden Elektronen ist die Zinkelektrode negativ. Das Kupfer wird reduziert, aus der Kupferlösung scheidet sich also festes Kupfer auf der Elektrode ab, dabei werden Elektronen verbraucht und die Kupferelektrode ist daher positiv im Vergleich zur Zinkelektrode. Per Definition ist die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet die Anode, diejenige an der die Reduktion stattfindet die Kathode. Die Kathode besitzt im Vergleich zur Anode eine positive Ladung, was einem höheren Potential entspricht.



Anstatt eines Diaphragmas wird häufig eine Salzbrücke (oder auch Stromschlüssel genannt) verwendet. Dies ist meist ein gebogenes Rohr, das mit einer konzentrierten Salzlösung in einem Gel gefüllt ist und so die beiden Elektrolysezellen leitend verbindet.

Bei der Elektrolysezelle existiert immer nur ein Elektrodenraum. An den Elektroden wird eine Spannung angelegt, die höher ist als die Potentialdifferenz der Zelle. Es wird Arbeit am System verrichtet, die endergonische Reaktion läuft ab. Ist die äußere Spannung kleiner, als die EMK der Zelle, so läuft die exergonische Reaktion ab, das System verrichtet Arbeit. Elektronen fließen im äußeren Stromkreis, im Elektrolyten erfolgt der Ladungstransport mit Hilfe der Ionen.

An der Anode werden Elektroden abgezogen, so dass das Elektrodenmaterial oxidiert wird und Kationen in Lösung gehen, während an der Kathode Elektronen zugeführt werden, die Kationen aus der Lösung reduzieren.

Elektrodentypen

Es gibt mehrere verschiedene Typen von Elektroden:

a) **Elektroden 1. Art**

Ein Metall oder ein Nichtmetall in fester Phase mit der Aktivität 1 steht mit einer Lösung seines Salzes in Kontakt. Das Elektrodenpotential ist nur von der Aktivität des Elektrolytens abhängig, da die Aktivität der festen Phase in der Nernst-Gleichung definitionsgemäß 1 ist.

b) **Elektroden 2. Art**

Ein Metall M ist von einer porösen Schicht eines unlöslichen Salzes MX umgeben und taucht in eine Lösung, die X^- -Ionen enthält, z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode. Die Silberionen werden durch das Chlorid ausgefällt und es bleibt nur eine geringe Menge an Kationen in Lösung. Die Menge an gelöstem Silber wird durch das Löslichkeitsprodukt (bei den jeweiligen Versuchsbedingungen konstant) und der Aktivität der Anionen bestimmt.

$$E = E_{Ag}^0 + 0.059 \lg a_{Ag^+}$$

Mit dem Löslichkeitsprodukt $L = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}$ folgt dann

$$E = E_{Ag}^0 + 0.059 \lg \frac{L}{c_{Cl^-}}$$

Ein weiteres Beispiel ist die Kalomelektrode. Quecksilber fällt bei Zugabe von Chlorid als Kalomel Hg_2Cl_2 .

c) Gaselektrode

Ein Gas befindet sich im Gleichgewicht mit einer Lösung seiner Ionen. Ein Metall dient als Katalysator und Elektronenleiter. Die **Normalwasserstoffelektrode** (NWE) besteht aus einer von H_2 umspülten platinieren Platinelektrode, die in eine Salzsäurelösung definierter Konzentration eintaucht (1.153 molar, dann ist die Aktivität gleich 1 mit $f_{\pm} = 0.867$). Sie dient als **Bezugselektrode** für Potentialmessungen, weshalb ihr Einzelpotential willkürlich null gesetzt wurde. Bestimmt man die Potentiale verschiedener Halbzellen mit Hilfe der NWE, so sind sie untereinander komparabel und ermöglichen die Aufstellung einer **Spannungsreihe**.

d) Redoxelektrode

Ein Element liegt in zwei Oxidationsstufen in einer Lösung vor. Ein inerter metallischer Leiter stellt den elektrischen Kontakt zur Lösung her.

Elektromotorische Kraft

Will man die EMK messen, so darf kein Strom fließen und keine Reaktion ablaufen, die Zelle muss sich also im elektrochemischen Gleichgewicht befinden. Somit ist die Bedingung für reversible Prozessführung gegeben. Unter idealen Bedingungen wird die chemische Energie vollständig in elektrische Arbeit verwandelt, weshalb aufgrund der Energieerhaltung gilt:

$$\Delta G + W_{\text{el}} = 0$$

ΔG = freie Reaktionsenthalpie der Zelle

W_{el} = maximal nutzbare, reversible elektrische Arbeit

und daraus:

$$\Delta G = -W_{\text{el}}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

ΔE = EMK

n = Anzahl der pro Teilchen transportierten Elektronen

F = Faraday – Konstante

Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie folgt:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{Produkte})}{\prod a_i^{v_i} (\text{Edukte})} \quad \Pi = \text{Produktoperator}$$

woraus man durch Division mit $(-n \cdot F)$ die **Nernst'sche Gleichung** erhält:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{Produkte})}{\prod a_i^{v_i} (\text{Edukte})}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{Produkte})}{\prod a_i^{v_i} (\text{Edukte})}$$

Hierbei ist a die Aktivität und v der Stöchiometriefaktor. Der Produktoperator Π ist äquivalent zum Summenzeichen Σ , nur dass die Faktoren multipliziert werden. Die mittlere Aktivität hängt mit der Konzentration wie folgt zusammen:

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c \quad f_{\pm} = \text{Aktivitätskoeffizient}$$

Der Aktivitätskoeffizient lässt sich mit Hilfe des **Debye-Hückel-Grenzgesetzes** berechnen:

$$\lg f_{\pm} = -0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}$$

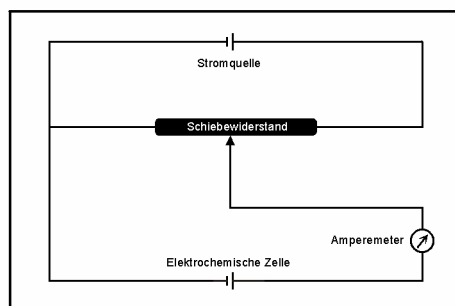
Mit z_+ und z_- als Wertigkeit der Kationen und Anionen des Ions i und I als Ionenstärke, die folgendermaßen definiert ist:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Es folgt also:

$$\lg f_{\pm} = -0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2}$$

Da das Grenzgesetz nur für unendliche Verdünnung exakt gilt, muss die Bestimmung von ΔE^0 mit Hilfe einer Extrapolation durchgeführt werden.



Anhand der Nernst'schen Gleichung lassen sich bei Kenntnis der übrigen Größen auch die Aktivitäten und Konzentrationen bestimmen.

Sämtliche Messmethoden müssen die oben genannte Bedingung erfüllen, dass kein Strom fließen darf. Diese Voraussetzung lässt sich mit der **Poggendorff'schen Kompensationsmethode** realisieren. Es wird der Zelle eine Spannung U_a

entgegengeschaltet, so dass kein Strom mehr fließt. Daraus folgt, dass die EMK der Zelle gleich der angelegten Spannung sein muss.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich relativ fehlerfreie EMK-Werte bestimmen.

Auch die Verwendung eines hochohmigen Voltmeters eignet sich für dieses Problem. Folgende Gleichungen sind hierbei relevant:

$$U = I \cdot R_a$$

$$\Delta E = I \cdot (R_a + R_i)$$

mit R_a = Innenwiderstand des Voltmeters, Außenwiderstand der Zelle,
 R_i = Innenwiderstand der Zelle.

Aus diesem Zusammenhang folgt:

$$\frac{U}{\Delta E} = \frac{I \cdot R_a}{I \cdot (R_a + R_i)} = \frac{R_a}{R_a + R_i}$$

Und mit $R_i \ll R_a$:

$$U \approx \Delta E$$

Sicherheit**Ammoniumnitrat**

- R 8** Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
- S 15** Vor Hitze schützen
S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- O** Brandfördernd

Silbernitrat

- R 34** Verursacht Verätzungen
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- S 26** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- C** Ätzend
N Umweltgefährlich

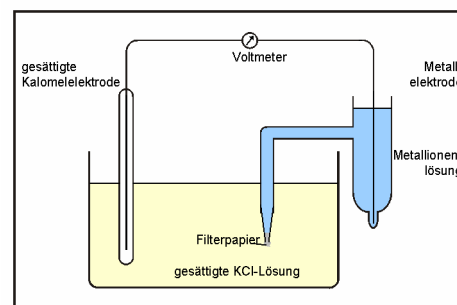
Zinksulfat

- R 36/38** Reizt die Augen und die Haut
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- S 22** Staub nicht einatmen
S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- Xi** Reizend
Xn Gesundheitsschädlich / Mindergiftig

Kupfersulfat	CuSO_4	
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken	
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut	
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben	
S 22	Staub nicht einatmen	
S 60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen	
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen	
Xn	Gesundheitsschädlich / Mildgiftig	
N	Umweltgefährlich	

Versuchsdurchführung

Im ersten Versuchsteil werden die ausstehenden Stammlösungen von Kupfersulfat, Silbernitrat und Zinksulfat verdünnt, so dass je sieben Lösungen unterschiedlicher Konzentration erhalten werden. Um die Messfehler durch Konzentrationsungenauigkeiten zu minimieren, wird mit der am geringst konzentrierten Lösung begonnen und das Elektrodengefäß mit ihr gespült und schließlich aufgefüllt. Das Stromschlüsselröhrchen, das in ein Becherglas mit gesättigter KCl-Lösung eintaucht, wird mit Filterpapier verschlossen. Für die Bestimmung der Silberhalbzelle wird ein Stromschlüssel mit Ammoniumnitrat verwendet, da Silber als Silberchlorid ausfallen würde.



Nun wird die entsprechende Elektrode in die Salzlösung eingetaucht und die EMK bezüglich einer Kalomel-Elektrode gemessen.

Im zweiten Teil des Versuches wird aus 50 ml 0.1 molarer $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ und 50 ml 0.1 molarer FeCl_3 eine Lösung hergestellt, die jeweils 0.05 molar an Fe^{2+} und Fe^{3+} ist. Mit einer Platinelektrode und einem Stromschlüssel mit gesättigter Kaliumchloridlösung wird die EMK dieses RedOx-Systems gemessen.

Schließlich wird das Elektrodengefäß mit 0.01 molarer Kaliumchloridlösung befüllt und ein Körnchen Silberchlorid hinzugegeben. Als Stromschlüssel wird gesättigte Ammoniumnitratlösung verwendet und mit einer Silber/Silberchloridelektrode die EMK des Systems gemessen.

Messergebnisse

Da die EMK der Metallelektroden mit Hilfe einer Kalomelelektrode bestimmt wurden, muss bei dem gemessenen Wert das Potential der Kalomelelektrode berücksichtigt werden. Eine Kalomelelektrode besitzt gegenüber der Normalwasserstoffelektrode ein Potential von + 0.252 V. Dieser Wert wird von der gemessenen EMK abgezogen.

c (ZnSO ₄)	EMK bzgl. Hg ₂ Cl ₂	EMK (Zn/Zn ²⁺)
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	- 1.0000	- 0.7480
0.0020	- 1.0100	- 0.7580
0.0040	- 1.0200	- 0.7680
0.0050	- 1.0200	- 0.7680
0.0060	- 1.0200	- 0.7680
0.0080	- 1.0300	- 0.7780
0.0100	- 1.0400	- 0.7880

c (CuSO ₄)	EMK bzgl. Hg ₂ Cl ₂	EMK Cu/Cu ²⁺
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	0.0320	0.2840
0.0020	0.0440	0.2960
0.0040	0.0430	0.2950
0.0050	0.0470	0.2990
0.0060	0.0470	0.2990
0.0080	0.0420	0.2940
0.0100	0.0460	0.2980

c (AgNO ₃)	EMK bzgl. Hg ₂ Cl ₂	EMK Ag/Ag ⁺
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	0.4100	0.6620
0.0020	0.4100	0.6620
0.0040	0.4300	0.6820
0.0050	0.4350	0.6870
0.0060	0.4400	0.6920
0.0080	0.4500	0.7020
0.0100	0.4600	0.7120

$c(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+})$	EMK $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	V
0.05	0.395

EMK Ag/Ag^+ bzgl. Hg_2Cl_2	EMK Ag/Ag^+
V	V
0.121	- 0.131

Auswertung

Leiter 1. Art

Die sieben erhaltenen Werte jeder der drei Elektroden werden jeweils in ein Diagramm eingetragen und die Standard-EMK durch die Bestimmung des Achsenabschnitts erhalten. Die Gleichungen für die Auftragung leiten sich aus der Nernst-Gleichung und dem Debye-Hückel'schen Grenzesetz ab. Wird bezüglich einer Kalomelektrode gemessen lautet die Geradengleichung:

$$\Delta E = E_M^0 - \Delta E_{\text{ges. Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c_{\text{M}^{n+}} - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot 0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}$$

beziehungsweise umgeformt :

$$\Delta E + \Delta E_{\text{ges. Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c_{\text{M}^{n+}} = - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot 0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} + E_M^0$$

$$\Delta E + \Delta E_{\text{ges. Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c_{\text{M}^{n+}} = - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot 0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2} + \Delta E_M^0$$

Dies entspricht einer Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + b$ mit

$$x = \sqrt{I} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2}$$

$$y = \Delta E + \Delta E_{\text{ges. Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c_{\text{M}^{n+}}$$

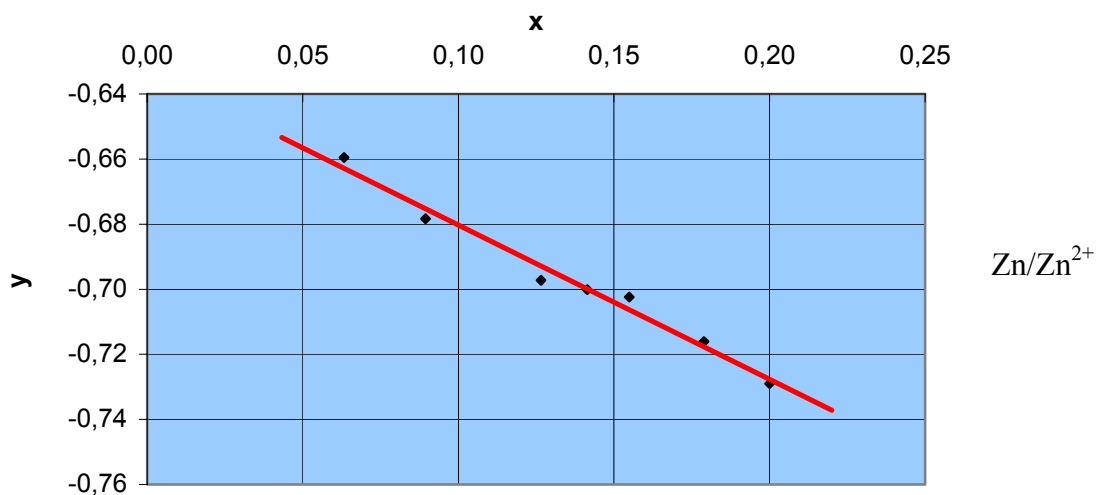
Der Achsenabschnitt $b = E_{\text{M}^{n+}}^0$ kann somit aus dem Graphen bestimmt werden.

Zinkelektrode in Zinksulfat

c (ZnSO ₄)	x (Zn)	y (Zn)
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	0.0632	- 0.6595
0.0020	0.0894	- 0.6784
0.0040	0.1265	- 0.6973
0.0050	0.1414	- 0.7001
0.0060	0.1549	- 0.7025
0.0080	0.1789	- 0.7161
0.0100	0.2000	- 0.7290

Die erhaltenen Werte werden in ein Diagramm eingetragen. Die zugehörige Funktion lautet:

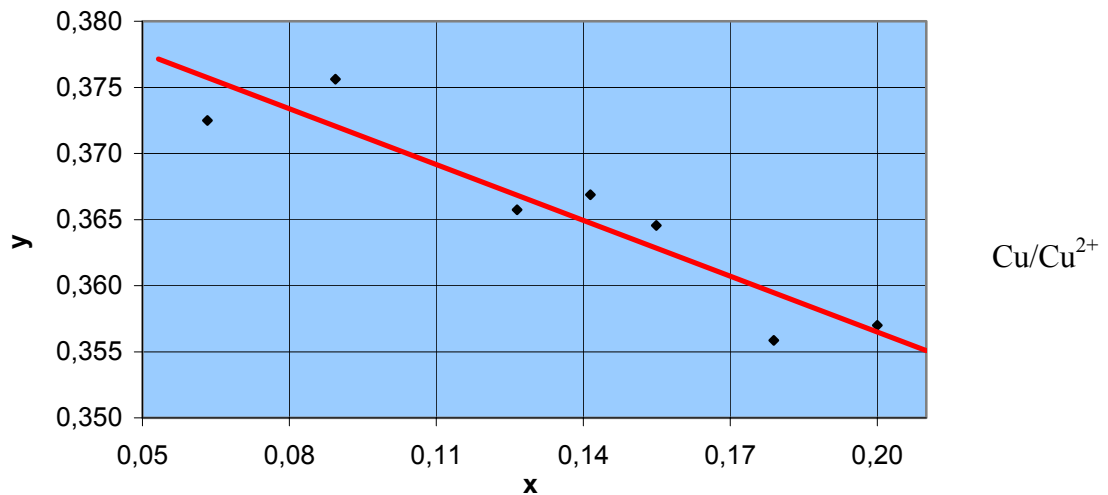
$$y = -0.6329 - 0.4743 \cdot x \Rightarrow \text{EMK}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.63 \text{ V}$$

**Kupferelektrode in Kupfersulfat**

c (CuSO ₄)	x (Cu)	y (Cu)
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	0.0632	0.3725
0.0020	0.0894	0.3756
0.0040	0.1265	0.3657
0.0050	0.1414	0.3669
0.0060	0.1549	0.3645
0.0080	0.1789	0.3559
0.0100	0.2000	0.3570

Die erhaltenen Werte werden in ein Diagramm eingetragen. Die zugehörige Funktion lautet:

$$y = -0.3846 - 0.1406 \cdot x \quad \Rightarrow \quad \text{EMK}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.38 \text{ V}$$

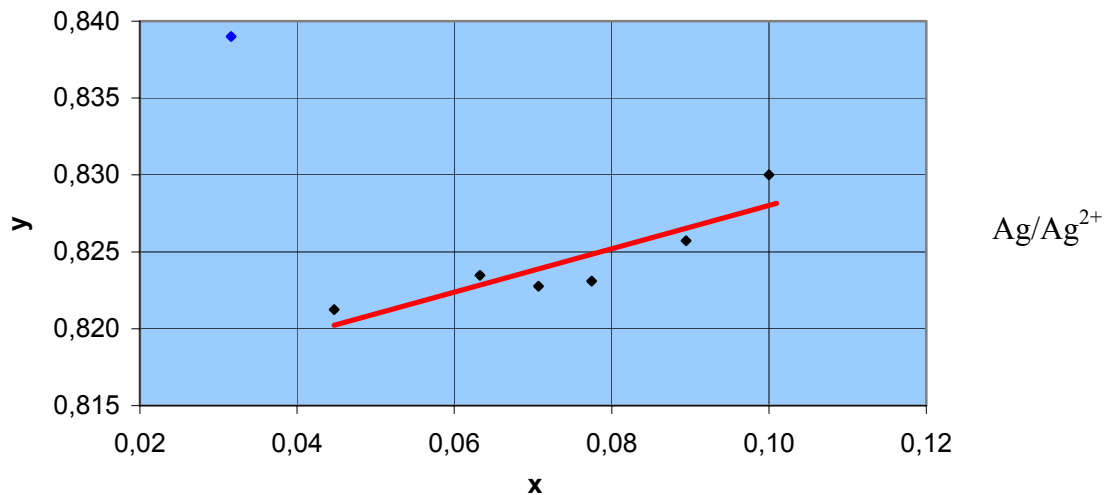


Silberelektrode in Silbernitrat

c (AgNO ₃)	x (Ag)	y (Ag)
mol · l ⁻¹	V	V
0.0010	0.0316	0.8390
0.0020	0.0447	0.8212
0.0040	0.0632	0.8235
0.0050	0.0707	0.8228
0.0060	0.0775	0.8231
0.0080	0.0894	0.8257
0.0100	0.1000	0.8300

Die erhaltenen Werte werden in ein Diagramm eingetragen. Der erste Wert (im Diagramm blau dargestellt) weicht so stark von den anderen Werten ab, dass er nicht in die Berechnung der Gerade einbezogen wurde. Die zugehörige Funktion lautet:

$$y = 0.8139 - 0.1410 \cdot x \quad \Rightarrow \quad \text{EMK}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.81 \text{ V}$$



Redox-Elektrode

Wird die EMK einer Kette aus einer Fe³⁺/Fe²⁺-Redoxelektrode bezüglich einer gesättigten Kalomelektrode gemessen, so gilt:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

Für die Aktivität a gilt $a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c$ und die Gleichung lautet daher:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{3+}} - 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{2+}}$$

Für die mittlere Ionenstärke ergibt sich:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{NH}_4^+} \cdot z_{\text{NH}_4^+}^2 + c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot z_{\text{Fe}^{2+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot z_{\text{Fe}^{3+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (0.1 \cdot 1 + 0.05 \cdot 4 + 0.1 \cdot 4 + 0.05 \cdot 9 + 0.15 \cdot 1)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 1.3 = 0.65$$

Aus dem Debye-Hückel-Grenzgesetz kann nun f_{\pm} berechnet werden:

$$\lg f_{\text{Fe}^{2+}} = -0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} = -0.5091 \cdot |1 \cdot 2 \cdot (-2)| \cdot \sqrt{0.65} = -1.642$$

$$f_{\text{Fe}^{2+}} = 0.023$$

$$\lg f_{\text{Fe}^{3+}} = -0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} = -0.5091 \cdot |3 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{0.65} = -1.231$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = 0.059$$

Für die EMK folgt damit:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{3+}} - 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \Delta E + \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0.059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} - 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{3+}} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg f_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.395 \text{ V} + 0.252 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \cdot 0 - 0.059 \text{ V} \cdot \lg 0.059 + 0.059 \text{ V} \cdot \lg 0.023$$

$$\Delta E_{\text{Pt/Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.623 \text{ V}$$

Leiter 2. Art

Für die EMK der Silber/Silberchloridelektrode in der Lösung gilt:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

bzw.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0.059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

Die im Elektrolyten vorhandenen Silberkationen sind durch das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid, bzw. die Konzentration der Chloridionen in der Lösung bestimmt.

Da $a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c$ und $L = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ verändert sich die Nernst-Gleichung zu

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{L}{f_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-}} - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

Der Aktivitätskoeffizient errechnet sich zu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Ag}^+} \cdot z_{\text{Ag}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot (0 \cdot 1 + 0.01 \cdot 1) = 0.005$$

$$\lg f_{\pm} = -0.5091 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}$$

$$\lg f_{\pm} = -0.5091 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{0.005}$$

$$\lg f_{\pm} = -0.0360$$

$$f_{\pm} = 0.9205$$

Bei $T = 298 \text{ K}$ kann nach dem Löslichkeitsprodukt folgendermaßen aufgelöst werden:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{L}{f_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-}}$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0.059 \cdot \lg f_{\text{Cl}^-} + 0.059 \cdot \lg L - 0.059 \cdot \lg c_{\text{Cl}^-}$$

$$0.059 \cdot \lg L = \Delta E + \Delta E_{\text{ges Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \Delta E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0.059 \cdot \lg f_{\text{Cl}^-} + 0.059 \cdot \lg c_{\text{Cl}^-}$$

$$0.059 \cdot \lg L = 0.121 \text{ V} + 0.252 \text{ V} - 0.81 \text{ V} + 0.059 \cdot \lg 0.9205 + 0.059 \cdot \lg 0.01$$

$$0.059 \cdot \lg L = -0.5571$$

$$\lg L = -9.4428$$

$$L(\text{AgCl}) = 3.61 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

Fehlerbetrachtung

Als unvermeidbare Fehler traten Ungenauigkeiten sowohl beim Abmessen der Volumina als auch beim Abwiegen der Substanzen auf. Hinzu kamen Fehler beim Auffüllen der Elektrolysekammern, wenn Flüssigkeitsreste einer anderen Konzentration zurückgeblieben waren. Den weitaus größten Fehler scheinen jedoch die Voltmeter mit eingebracht zu haben, wie sich vor allem im letzten Versuch zeigt. Sie waren nur schwer genau abzulesen, außerdem schwankte die Spannung oft um mehrere mV.

	Messung	Literatur	Abweichung
	V	V	%
$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$	- 0.63	- 0.76	17.1
$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0$	0.38	0.34	11.8
$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^{2+}}^0$	0.81	0.8	1.3
$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$	0.623	0.77	19.1

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid wird in der Literatur mit $K_L(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$. Der gemessene Wert von $K_L(\text{AgCl}) = 3.61 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ hat daher eine Abweichung von 125.7 %.

Gesamtdiskussion

Der Versuch zeigt die Vorgehensweise bei der Messung von Elektrodenpotentialen. Da nur wenige Geräte vorhanden waren, die beim Verdünnen aus Zeitgründen nur unzureichend getrocknet werden konnten, kam es leider zu sehr starken Verdünnungsproblemen. Daraus resultieren wohl die großen Abweichungen. Beim Versuch mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode konnte in Bezug auf das Verdünnungsproblem recht genau gearbeitet werden, so dass ein Großteil der Abweichung, die jenseits von Gut und Böse liegt, auf das Voltmeter geschoben werden kann.

ÜbungenAufgabe 1

Berechnen Sie das Elektrodenpotential für das Redoxpaar Zn/Zn^{2+} bei einer Konzentration der Zn^{2+} -Ionen von $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

$$\Delta E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Zn})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$

$$\Delta E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0.01$$

$$\Delta E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0.819 \text{ V}$$

Aufgabe 2

Berechnen Sie die Zellenspannung für ein galvanisches Element aus den Halbzellen Cu/Cu^{2+} und Zn/Zn^{2+} , wobei die Konzentration an Cu^{2+} -Ionen $1.0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und die Konzentration an Zn^{2+} -Ionen $0.001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt.

$$\Delta E_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+})$$

$$\Delta E_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}} = 0.35 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 1 = 0.35 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0.001 = -0.849 \text{ V}$$

Die Zinkelektrode stellt die Anode, die Kupferelektrode die Kathode dar. Daher folgt für die EMK der Zelle:

$$\text{EMK} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = 0.35 \text{ V} - (-0.849 \text{ V}) = 1.199 \text{ V}$$

Aufgabe 3

Ein galvanisches Element besteht aus dem Redoxpaar Zn/Zn^{2+} . Die Konzentration an Zn^{2+} -Ionen beträgt in der einen Halbzelle $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, in der anderen Halbzelle $0.001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Berechnen Sie die Zellenspannung. Welche Konzentrationszelle stellt den Minuspol dar?

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0.001 = -0.849 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 1 = -0.76 \text{ V}$$

Es gehen in derjenigen Zelle Zn^{2+} -Ionen in Lösung, in der die geringere Konzentration dieser Ionen vorliegt und die damit deren weiteren Lösung einen geringeren Widerstand entgegensetzt. Dies ist auch durch die negativere EMK der Zelle ersichtlich. In der Zelle mit der geringeren Zinkionenkonzentration gehen Ionen in Lösung, Elektronen bleiben in der Elektrode zurück und bilden den Minuspol. Da hier Teilchen oxidiert werden, ist es die Anode.

Die EMK der Gesamtzelle ist dann:

$$\text{EMK} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = -0.76 \text{ V} - (-0.849 \text{ V}) = 0.089 \text{ V}$$

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.