

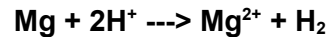
Kapitel 26: Konzentrationsabhängigkeit galvanischer Elemente, die Nernst-Gleichung und ihre Anwendungen

Inhalt

Kapitel 26: Konzentrationsabhängigkeit galvanischer Elemente, die Nernst-Gleichung und ihre Anwendungen.....	1
Inhalt.....	2
Verhalten von Metallen gegenüber Säuren.....	3
Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials.....	4
Berechnung der Spannungen bei Konzentrationselementen nach Nernst.....	5
a) Zwei Halbzellen des gleichen Elementes.....	5
Eselsbrücke für zwei Metallhalbzellen des gleichen Ions/Metalls.....	6
Berechnung der Spannung von zwei Halbzellen in einer Konzentrationskette.....	7
Ein Beispiel zur Anwendung.....	8
1. Reaktionsgleichung aufstellen und berechnen von ΔE :.....	8
2. Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:.....	8
3. Berechnung der EMK (=U).....	8
Herleitung der Nernst-Gleichung (mit Vorüberlegungen).....	9
a) Die Gibb'sche freie Enthalpie ΔG :.....	9
b) Anwendung auf die Elektrochemie.....	9
c) Die Beziehung von ΔG zu ΔE	10
d) Die Beziehung zwischen Standardpotentialen und den Gleichgewichtskonstanten.....	10
e) Konzentrationsabhängigkeit von ΔE	11
Und da ist die Nernstgleichung:.....	12
Negatives Vorzeichen.....	14
Überlegungen zur Berechnung der EMK.....	15
Aufgaben zur Nernst-Gleichung.....	16
Elektroden zweiter Art - Vertiefung (LK).....	21
Die freie Enthalpie für die Reaktion von Zink in Fe(II)Ionenlösung.....	22
Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentials.....	23
Zwei Beispielaufgaben: Berechnung der Spannung einer Dichromathalbzelle.....	24
Temperaturabhängigkeit des Nernstpotentials.....	25
Aufgaben zum pH-Wert und der Nernstgleichung.....	26
Lösungen:.....	27
Berechnung von Gleichgewichtskonstanten.....	30
Löslichkeitsprodukt.....	32
Praktische Anwendung der Nernstgleichung: Messung von pH-Werten.....	33
a) Berechnung des Elektrodenpotentials einer Wasserstoffhalbzelle unbekannter $[H_3O^+]$	33
b) Messung des pH-Werts mit einer Bezugselektrode.....	34
Die pH-Elektrode.....	35

Verhalten von Metallen gegenüber Säuren

Unedle Metalle reagieren leicht mit Säuren. Du kennst zum Beispiel die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure:

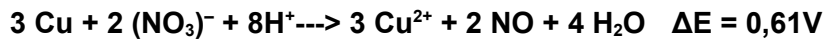
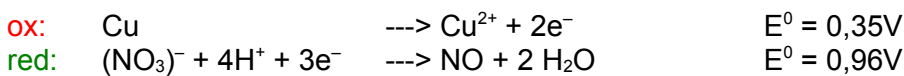


Ursache für die leichte Reaktion der unedlen Metalle ist das negative Standard-Elektrodenpotential! Edle Metalle hingegen haben ein positives Standard-Elektrodenpotential und lassen sich somit von Oxoniumionen nicht oxidieren. Kupfer, Silber und Gold reagieren z.B. nicht mit Säuren.

Wie kann man nun edle Metalle zur Reaktion bringen?

Um ein Metall mit hohem (positivem) Standard-Elektrodenpotential zur Reaktion zu bringen, um sie also zu oxidieren (!), muss der Reaktionspartner noch positiver sein!

Kupfer kann z.B. durch Salpetersäure oxidiert werden, da diese Nitrat enthält, welches zu Stickstoffmonoxid reduziert werden kann:



Kann man auch Gold und Silber oxidieren?

Nun, das möchte vermutlich niemand... aber gesetzt den Fall man möchte es, dann braucht man ein Oxidationsmittel, was noch „edler“ ist, denn Gold und Silber haben ihr Standard-Elektrodenpotential schon im sehr hohen positiven Bereich!

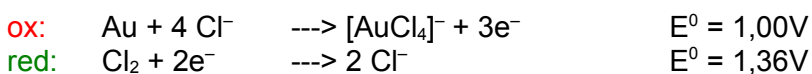
Salpetersäure kann beide Metalle zumindest nicht angreifen!

Eine Lösung verspricht im wahrsten Sinne des Wortes das Königswasser! Königswasser ist ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure (1:3 vermischt). Beide Säure reagieren miteinander und bilden dabei eines der stärksten Oxidationsmittel:

Nitrosylchlorid



Es reagieren nun v.a. Chlor als Oxidationsmittel für Gold:



Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

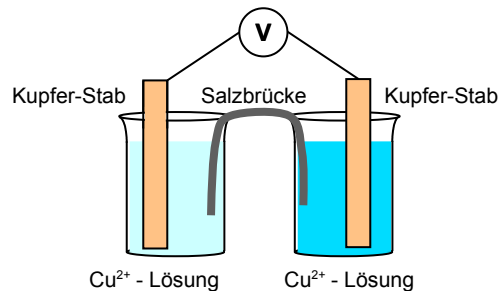
Eine galvanische Zelle, welche aus zwei identischen Halbzellen besteht, baut kein Potential auf. Was passiert aber, wenn man anstelle des Metalls, so wie bisher, nun die Flüssigkeiten verändert und z.B. unterschiedlich konzentrierte Lösungen verwendet?

V: Das Potential zweier Kupfersulfatlösungen mit dem Konzentrationsunterschied 1:10 soll gemessen werden. Dazu werden zwei identische Kupferstäbe verwendet.

Herstellung einer passenden Kupfersulfatlösung:

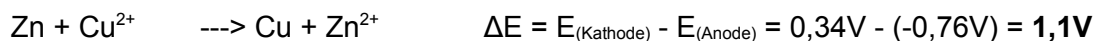
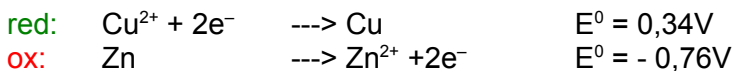
Lösung 1: 50ml Wasser werden zu 5g CuSO₄ gegeben.

Lösung 2: durch Verdünnen von 5ml der originalen Lösung mit 45 ml Wasser wird die zweite Lösung hergestellt. Die entspricht einem Anteil Originallösung und neun (!) Anteilen Wasser.



B: Obwohl gleiche Metalle und vom Ionentyp her identische Lösungen vorliegen, kann man ein schwaches Potential messen von ca. 0,03V¹ messen.

S: Es liegt hier ein sogenanntes Konzentrationselement vor. Man spricht auch von einer Konzentrationskette. Das Potential einer Halbzelle ist dabei von der Konzentration der Salzlösung abhängig. Das Zustandekommen des Potentials kann durch eine stärkere Lösungstension, also hier eine stärkere Kupferionenbildung, in der schwächer konzentrierten Lösung erklärt werden. Die schwächer konzentrierte Lösung ist also die unedlere und somit der negative Pol (Anode - Ort der Oxidation).



Zwischen zwei Halbzellen, welche das gleiche Element und die gleiche Elektrolytlösung enthalten und sich nur in der Konzentration der Elektrolytlösung unterschieden, bildet sich Spannung. Diese beträgt pro Zehnerpotenz Unterschied 0,059V.

Ein solches galvanisches Element heißt Konzentrationselement (oder Konzentrationskette). Es muss bei Konzentrationselementen nicht zwangsweise immer das gleiche Metall verwendet werden.

Die ablaufende Redoxreaktion führt zu einem Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Halbzellen.

Beispiel für ein weiteres Konzentrationselement:

z.B. Ag/AgNO₃ (c₁ = 0,01 mol/l) // Ag/AgNO₃ (c₂ = 0,1 mol/l)

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung>

https://de.wikipedia.org/wiki/Walther_Hermann_Nernst

¹ Die Spannung liegt nicht bei 0,059V da ein Konzentrationsverhältnis von 1:10 vorliegt und 2 Elektron übertragen werden, da Kupfer zweiwertige Ionen bildet.

Berechnung der Spannungen bei Konzentrationselementen nach Nernst

a) Zwei Halbzellen des gleichen Elementes

Der Physiker und Chemiker Walther Hermann Nernst (1864 - 1941) war Mitbegründer der Physikalischen Chemie, welche neben der anorganischen und der organischen Chemie heute als dritte chemische Disziplin gilt.

Ihm fiel auf, dass bei Spannungsmessungen mit Halbzellen gleicher Elemente, welche jeweils einfach positiv oder einfach negativ (also X^+/X^-) geladen sind, eine Spannung von 0,059 V pro Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied zwischen den Halbzellen gemessen werden konnte. Sind die Ionen hingegen zweiwertig (also X^{2+}/X^{2-}), so ist die Spannung nur halb so groß (0,0295 V).

Es ist zu vermuten, dass ein logarithmischer Zusammenhang besteht, welcher von der Anzahl der auszutauschenden Elektronen abhängt. Eine vereinfachte Form zur Berechnung wäre die folgende Nernst'sche Gleichung. Sie gilt für Standardbedingungen:

$$\Delta E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$$

Hinweise:

- n = Wertigkeit des jeweiligen Ions (also wie viel Elektronen übertragen werden)
- statt $c(\text{ox})/c(\text{red})$ findet man auch häufig $c(\text{Anode})/c(\text{Kathode})$
- Der Faktor 0,059V ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher eigentlich temperaturabhängig ist und so nur für Standardtemperatur 298K (=25°C) gilt.
- Anstelle von ΔE wird in manchen Büchern auch ΔU (für Spannung) oder EMK verwendet.
- E steht übrigens nicht für Energie, sondern für elektrochemisches Potential.

Mithilfe dieser vereinfachten Form der Nernstgleichung, kann man nun das Potential jeder beliebig konzentrierten Halbzelle berechnen. Für einige Halbzellen kennt man auch weitere Vereinfachungen:

Für eine Metallhalbzelle gilt bei 25°C:

$$E_{(\text{Metallhalbzelle})} = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Me}^{n+})}{1 (\text{mol/l})} \quad (1, \text{ da die reduzierte Form das feste Metall ist})$$

Für die Wasserstoffhalbzelle gilt gleiches bei 25°C:

$$E_{(\text{Wasserstoffhalbzelle})} = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \lg \frac{c(\text{H}^+)}{1 (\text{mol/l})}$$

Bei **Nichtmetallen**, wie z.B. einer Chlor/Chloridhalbzelle, muss man nun beachten, dass in der Regel die reduzierte Form (und nicht die oxidierte wie bei den Metallen) das (An-)Ion bildet und in Lösung vorliegt. Der Minuspol wird in diesem Falle also von der konzentrierteren Halbzelle gebildet!

$$\begin{aligned} E_{(\text{Nichtmetallhalbzelle})} &= E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{1 (\text{mol/l})}{c(\text{Anion}^{n-})} \\ &= E^0 - \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Anion}^{n-})}{1 (\text{mol/l})} \end{aligned}$$

Die hier vorgestellte Gleichung ist ein häufig (vor allem in Schulen und Abituraufgaben *g*) anzutreffender Spezialfall (für 25°C und Standardbedingungen) der folgenden allgemeinen Nernst-Gleichung:

$$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$$

R = universelle Gaskonstante (8,314 J/(K · mol))

F = Faradaykonstante (96500 C/mol)

n = Anzahl der übertragenen e⁻

Mit dieser Gleichung können nicht nur Elektrodenpotentiale für beliebige Konzentrationen berechnet werden, sondern auch Löslichkeitsprodukte und pH-Werte. Außerdem kann man damit herausfinden, welcher Stoff sich bei Elektrolysen zuerst abscheidet.

Eselsbrücke für zwei Metallhalbzellen des gleichen Ions/Metalls

$$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{verdünnte Lösung}]}{[\text{konzentrierte Lösung}]}$$

Die verdünnte Lösung ist immer die Anode und somit die oxidierte (also unedlere) Form! Die konzentrierte Lösung ist Kathode, also die reduzierte, edlere Form!

Berechnung der Spannung von zwei Halbzellen in einer Konzentrationskette

Die Spannung lässt sich wie gewohnt berechnen durch:

$$\Delta E = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$$

Stellt man also jeweils eine Gleichung für jede Halbzelle auf, so kann man die Spannungsdifferenz ΔE berechnen. Einfacher geht es durch ein Zusammenfassen der beiden Gleichungen:

$$E_{(\text{Kat})} = E^0_{(\text{Red})} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})_{\text{Kat}}}{c(\text{red})_{\text{Kat}}} = \text{Zwischenergebnis 1}$$

$$E_{(\text{An})} = E^0_{(\text{Ox})} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})_{\text{An}}}{c(\text{red})_{\text{An}}} = \text{Zwischenergebnis 2}$$

$$\Delta E = \text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$$

Beachte: $c(\text{red})_{\text{An}}$ und $c(\text{red})_{\text{Kat}}$ sind in der Regel Metalle (elementare Form) und werden vereinfacht jeweils = 1 gesetzt!

Ein Beispiel für das allseitgeschätzte Daniell-Element:

Kupfer ist in der Spannungsreihe höher und somit edler. Die Kupferhalbzelle bildet die Kathode, die Zinkhalbzelle die Anode.

$$E_{(\text{Kat})} = 0,34\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad (\text{für die Kupferhalbzelle})$$

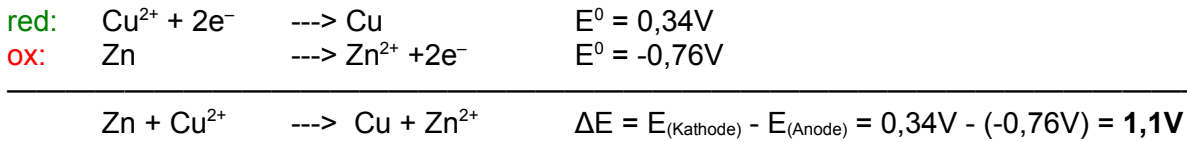
$$E_{(\text{An})} = 0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad (\text{für die Zinkhalbzelle})$$

Beachte: Für die Kupfer und Zinkstäbe wird die Konzentration = 1 gesetzt!

Ein Beispiel zur Anwendung

Es liegt ein Daniell-Element vor. Die Konzentration der Zinkionen beträgt $c = 0,4 \text{ mol/l}$, die der Kupferionen $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Welche Spannung kann nun noch gemessen werden?

1. Reaktionsgleichung aufstellen und berechnen von ΔE :



2. Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:

$$E_{\text{Kat}} = E^0_{\text{Kat}} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} = 0,34\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} = \mathbf{0,25\text{V}}$$

$[\text{Cu}] = 1$, da es ein Feststoff ist

$$E_{\text{An}} = E^0_{\text{An}} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} = -0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = \mathbf{-0,77\text{V}}$$

$[\text{Zn}] = 1$, da es ein Feststoff ist

Man kann nun direkt die Werte für die Konzentrationen der Lösungen einsetzen und dann abschließend mit $\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$ die Gesamt-EMK berechnen.

3. Berechnung der EMK (=U)

$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = \mathbf{0,25\text{V} - (-0,77\text{V}) = \underline{\underline{1,02\text{V}}}$$

Herleitung der Nernst-Gleichung (mit Vorüberlegungen)

(nur für Checker *g*)

a) Die Gibb'sche freie Enthalpie ΔG :

Aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔH = Reaktionsenthalpie [kJ/mol]: Energie, die bei einer Reaktion frei oder benötigt wird.

T = Temperatur in K ($0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$, $0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$)

Bei Standardbedingungen entsprechen 25°C also $298,15\text{K}$.

ΔS = Entropie, thermodynamische Größe, welche u.a. die Volumenausdehnung von Gasen beschreibt.

Vereinfacht wird sie oft als Maß für „Unordnung“ verwendet. Gehen also Teilchen vom festen in den gasförmigen Zustand über, so benötigen sie mehr Volumen und ihre vorherige Anordnung im Feststoff wird aufgehoben, dadurch steigt der Grad der Unordnung.

ΔG = ist ein thermodynamisches Potential, kann als Energie betrachtet werden. Die Einheit ist kJ/mol. Sie ermöglicht eine Aussage über die Freiwilligkeit von chemischen Reaktionen.

Dabei gilt:

$\Delta G > 0$ - die Reaktion läuft nicht freiwillig ab (endergonisch)

$\Delta G = 0$ - die Reaktion ist im Gleichgewicht

$\Delta G < 0$ - die Reaktion kann freiwillig ablaufen (exergonisch), allerdings muss es nicht so sein, da weitere Faktoren die Reaktion verhindern können.

Achtung nicht verwechseln, die Ausdrücke exotherm und endotherm gehören zur Reaktionsenthalpie ΔH . Sie beschreiben lediglich, ob Energie frei oder benötigt wird und machen keine Aussage über das Abflauen einer Reaktion!

b) Anwendung auf die Elektrochemie

Da die Reaktion bei galvanischen Elementen freiwillig abläuft, kann über die Faradaykonstante eine Beziehung zwischen Elektromotorischer Kraft (ΔE) und der freien Enthalpie (ΔG) hergestellt werden:

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

n = Stoffmenge der Elektronen (!) [mol Elektronen]

In der Elektrochemie ist n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen!

F = Faradaykonstante 96480 As/mol

ΔE = Zellspannung, EMK - Einheit im Grunde: [$\text{As} \cdot \text{V} = \text{J}$] => vereinfacht immer [V]

Da für eine freiwillig ablaufende Reaktion im Galvanischen Element gilt: $\Delta G < 0$ und $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ gilt, muss also zum Abflauen der Reaktion ΔE positiv sein!

Es gilt:**Galvanische Zellen:**

$\Delta E > 0$ (also positiv) => $\Delta G < 0$ (also negativ) => die Reaktion läuft freiwillig ab.

Elektrolyse Zellen:

$\Delta E < 0$ (also negativ) => $\Delta G > 0$ (also positiv) => die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Zum Abflauen muss eine Spannung angelegt werden.

c) Die Beziehung von ΔG zu ΔE

Wie man also in b) sieht, besteht ein Zusammenhang zwischen ΔG und ΔE . Mithilfe der Normalpotentiale aus der Spannungsreihe der Elemente kann man also ΔG berechnen.

Verbindet man die Gleichung aus a) mit der aus b) gilt:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = - n \cdot F \cdot \Delta E$$

Also können auch Reaktionsenthalpien und Entropien elektrisch über ΔE bestimmt werden. Dabei gilt in der Elektrochemie, dass die Reaktionsenthalpie, welche bei einer Reaktion frei wird, immer als elektrische Energie (und nicht, wie sonst bei Redoxreaktionen üblich als Wärme und Licht).

d) Die Beziehung zwischen Standardpotentialen und den Gleichgewichtskonstanten

Es gilt für den natürlichen Logarithmus (ln) zur Basis e (= 2,7182...):

$$\Delta G = - R \cdot T \ln K$$

Umgerechnet auf den Logarithmus zur Basis 10 (lg)

$$\Delta G = - 2,303 R \cdot T \lg K$$

R = universelle Gaskonstante:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = 8,314472 \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$$

Also gilt aus b)

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E = - 2,303 R \cdot T \lg K$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg K$$

Da in der Elektrochemie immer von Standardbedingungen ausgegangen wird (u.a. $25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$), kann man diesen Wert (sowie die Konstanten R und F) einsetzen:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg K$$

(n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen)

Für K kann man nun natürlich auch das MWG einsetzen:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

e) Konzentrationsabhängigkeit von ΔE

Für Gleichgewichte gilt ebenfalls folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Dabei gibt Q die Aktivitäten der Stoffe im Gleichgewicht an

$$Q = \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^A(A) \cdot a^B(B)}$$

a = Aktivität

Gleichgewichte werden also ursprünglich nicht mit Konzentrationen aufgestellt, sondern mit den Aktivitäten (a) der Stoffe.

Dabei gilt für Lösungen:

a = f · c (c = Konzentration),

f ≤ 1

=> für verdünnte Lösungen f ≈ 1 => a ≈ c

Dabei gilt für Gase:

$$a = \frac{f}{101,3 \text{ kPa}} \cdot p \quad (p = \text{Druck in [kPa]})$$

=> für ideale Gase: f = 1 => a = c

Setzt man in die obige Gleichung für ΔG nun $-n \cdot F \cdot \Delta E$ ein und für $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$, dann erhält man folgende Gleichung:

$$-n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Umgerechnet auf den dekadischen Logarithmus:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg Q$$

Die Konstanten R, T und F für 25°C eingesetzt:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \cdot \lg Q$$

Aus praktischen Gründen verwendet man allerdings in der Regel anstelle der Aktivitäten die Konzentrationen der beteiligten Stoffe (ist auch okay, da im Gleichgewicht $Q = k$ ist).

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \cdot \lg k$$

Üblicher ist die Version mit positivem Vorzeichen:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{1}{k}$$

k ist die bekannte Gleichgewichtskonstante des MWG

Und da ist die Nernstgleichung:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Dabei ist n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Energie>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Entropie>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsenthalpie>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kelvin>

https://de.wikipedia.org/wiki/Universelle_Gaskonstante

https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#Allgemeine_Nernst-Gleichung_.28Herleitung.29

Negatives Vorzeichen

Ein negatives bedeutet, dass keine freiwillige Reaktion mehr vorliegt. Dies kann passieren, wenn zum Beispiel die Lösung der Kathode zu stark verdünnt wird.

Ein Verdünnen führt zum Erliegen der Reaktion (eigentlich tritt sogar die Umkehrreaktion ein!), nur eine Elektrolyse kann dann noch retten! ;-)

Überlegungen zur Berechnung der EMK

Es ergeben sich drei Ergebnis-Möglichkeiten bei einer EMK-Berechnung:

1. Die EMK ist positiv => galvanisches Element - der Strom fließt, die Reaktion läuft freiwillig ab. (z.B. Eine Batterie/ Akku bei der Entladung).
2. Die EMK ist negativ => Die Reaktion läuft nicht ab - es fließt kein Strom. Die Reaktion kann aber durch eine Elektrolyse erzwungen werden (z.B.: Ein Akku bei der Aufladung).
3. Die EMK = 0 => es liegt ein Sonderfall eines chemischen Gleichgewichts vor. Dazu müssen die Halbzellen völlig symmetrisch aufgebaut sein.

Aufgaben zur Nernst-Gleichung

1. Ein normales Daniell-Element zeigt bei gleich konzentrierten Lösungen eine EMK von 1,1 V. Nachdem ein solches Daniell-Element nun einige Zeit lief, hat sich die Kupferionenkonzentration auf 10^{-3} mol/l verringert. Die der Zinkionen ist um $c = 0,4$ mol/l angestiegen. Welche Spannung kann nun noch gemessen werden?
2. Welche EMK (ΔE) hat die folgende galvanische Zelle: $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} (0,01\text{mol/l})//\text{Cl}^- (0,2\text{mol/l})/\text{Cl}_2/\text{Pt}$?
3. Welche EMK (ΔE) hat die folgende galvanische Zelle: $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} (1,0\text{mol/l})//\text{Pb}^{2+} (0,001\text{mol/l})/\text{Pb}$. Welche Besonderheit liegt hier vor? Läuft die Reaktion tatsächlich ab? Wie kann man das Problem lösen?
4. Zwei Wasserstoffhalbzellen mit $c_1 (1,0\text{mol/l})$ und $c_2 (0,001\text{mol/l})$ werden zu einem galvanischem Element verbunden.
 - a) Welche Spannung stellt sich ein?
 - b) Welche pH-Werte würde man in den Halbzellen messen?
5. Eine unbekannte Zelle wird gegenüber einer Standardwasserstoffhalbzelle gemessen. Gibt man zu der unbekanntes Halbzelle die 9 fache Menge Wasser hinzu, so steigt die EMK an. Das Potential wird also größer. Handelt es bei der unbekanntes Halbzelle sich um eine
 - a) Zn/Zn^{2+} - Halbzelle?
 - b) Cu/Cu^{2+} - Halbzelle?
 - c) Cl_2/Cl^- - Halbzelle?
6. Zwei Silberhalbzellen mit $c_1 = 0,1\text{mol/l}$ und $c_2 = 0,001\text{mol/l}$ werden leitend verbunden.
 - a) Fertige sowohl eine beschriftete Versuchsskizze und die Kurzschreibweise an.
 - b) Stelle die Teilgleichungen und die Reaktionsgleichung auf. Ordne die Begriffe „Kathode“ und „Anode“ sowie die Standardpotentiale zu.
 - c) Berechne die EMK für 298K.
7. Eine Zinkhalbzelle mit dem Standardpotential von $-0,76\text{V}$. wird um den Faktor 1000 verdünnt. Berechne den Spannungsabfall.

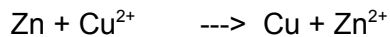
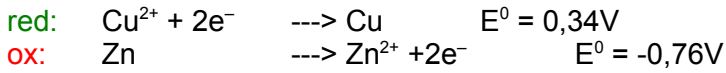
Musterlösungen:

1.

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,4 \text{ mol/l,}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Reaktionsgleichung:



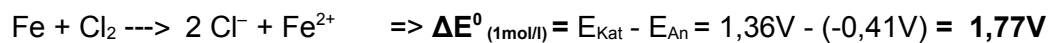
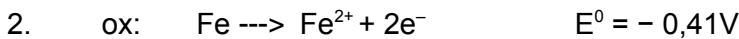
Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:

$$E_{\text{Kat}} = 0,34\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{0,001\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} = \mathbf{0,25\text{V}}$$

$$E_{\text{An}} = 0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{1,4\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} = \mathbf{-0,76\text{V}}$$

Berechnung der EMK:

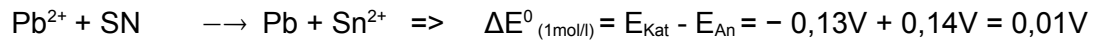
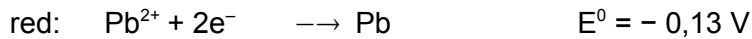
$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = \mathbf{1,006\text{V}}$$



Aber, da ja nicht 1 molare Lösungen vorliegen, muss mithilfe der Nernstgleichung die Spannung bestimmt werden:

EMK = E_{Kat} (hier die Chlorhalbzelle) - E_{An} (hier die Eisenhalbzelle)

$$\text{EMK} = \left[1,36\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{1\text{mol/l}}{(0,2\text{mol/l})^2} \right] - \left[-0,41 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{0,01 \text{ mol/l}}{1\text{mol/l}} \right] = 1,4\text{V} + 0,469\text{V} = \mathbf{1,87\text{V}}$$

3. Sn/Sn²⁺(1 mol/l) // Pb²⁺(0.001 mol/l)/Pb

Einsetzen in die Nernstgleichung:

$$\Delta E = \left[-0,13\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{1\text{mol/l}}{0,001\text{mol/l}} \right] - \left[-0,14 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{1\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} \right] = 0,0415\text{V} - (-0,14\text{V}) = \underline{\underline{0,0985\text{V}}}$$

4.

Tipp: Die geringer konzentrierte Halbzelle ist die Anode (sie wird oxidiert!).

a) Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:

$$E_{\text{Kat}} = 0\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{(1\text{mol/l})^2}{1\text{mol/l}} = \mathbf{0\text{V}}$$

$$E_{\text{An}} = 0\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{(0,001\text{mol/l})^2}{1\text{mol/l}} = \mathbf{-0,177\text{V}}$$

b) Berechnung der EMK:

$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = \underline{\underline{0,177\text{V}}}$$

Berechnung des pH-Werts:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{pH-Wert} \quad \text{Anode: } c = 0,001 \text{ mol/l} &\Rightarrow \text{pH} = 3 \\ \quad \quad \quad \text{Kathode: } c = 1 \text{ mol/l} &\Rightarrow \text{pH} = 0 \end{aligned}$$

5.

Da nur Zn unedler als die Wasserstoffhalbzelle ist, muss es die Anode sein.

=> Die Wasserstoffhalbzelle ist also $E_{\text{Kat}} = 0\text{V}$.

$$\Rightarrow \text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = 0\text{V} - E_{(\text{Anode})}$$

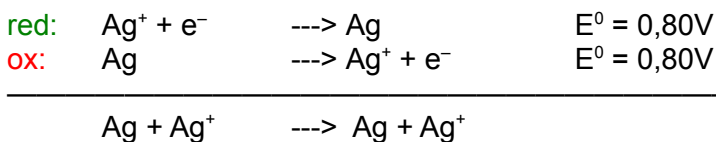
Achtung! Damit die EMK/ ΔE positiv ist, muss $E_{(\text{Anode})}$ nun negativ sein, dass kann nur bei Zink der Fall sein!

Je größer der $\lg(\text{ox/red})$, desto größer wird die EMK
 \Rightarrow Wenn [Red] klein ist, dann ist die EMK größer!
 \Rightarrow [Red] muss kleiner werden, wenn die EMK steigen soll.

Da Zn unedler als die H_2 -Halbzelle ist, kommt es als Lösung in Betracht (a).

6. Konz. Lösung 1: 0,1 mol/l
 Konz. Lösung 2: 0,001 mol/l (z . B. edler Anode)

Reaktionsgleichung:



Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:

$$E_{\text{Kat}} = 0,80\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \lg \frac{0,1\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} = \mathbf{0,741\text{V}}$$

$$E_{\text{An}} = 0,80\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \lg \frac{0,001\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} = \mathbf{0,623\text{V}}$$

Berechnung der EMK:

$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = \mathbf{0,118\text{V}}$$

$$7. \quad E_{\text{Zn}} = -0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{0,001\text{mol/l}}{1} = -0,849\text{V}$$

Elektroden zweiter Art - Vertiefung (LK)

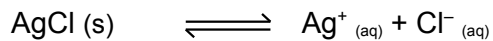
Man unterscheidet bei Elektroden in Galvanischen Elementen zwischen Elektroden 1. und 2. Art.

Elektroden erster Art sind die, die Du bereits kennst. Es liegt eine Halbzelle mit Metall oder Nichtmetall und einer Lösung vor.

Bei Elektroden 2. Art wird die Aktivität einer an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionensorte durch die Aktivität einer anderen, im Elektrolyten enthaltenen Ionensorte, bestimmt.

Ursache ist das Vorliegen einer schwerlöslichen Verbindung als Bodenkörper!

Um nun mit der Nernst-Gleichung z.B. die Spannung für eine Ag/Ag⁺-Elektrode zu bestimmen, muss das Löslichkeitsgleichgewicht von AgCl beachtet werden!



$$\Rightarrow K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ bei } 298 \text{ K}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{EMK}_{\text{Ag/AgCl}} = \Delta E^0_{\text{(Ag/Ag+)}} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg K_L - \frac{0,059\text{V}}{n} \lg [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow \text{EMK}_{\text{Ag/AgCl}} = \Delta E^0_{\text{(Ag/Ag+)}} - \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg [\text{Cl}^-]$$

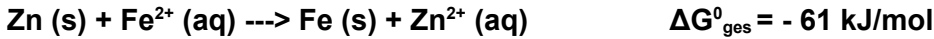
=> für 298K und ideales Verhalten der Chloridionen gilt:

$$\lg [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,059\text{V} \cdot \lg [\text{Cl}^-]$$

Die freie Enthalpie für die Reaktion von Zink in Fe(II)Ionenlösung

Betrachtet man die Reaktion von Eisenionen mit Zink, so sieht man, dass es zu einer Reaktion kommt. Aber Zinkionen reagieren nicht nennenswert mit Eisen. Hintergrund sind natürlich die jeweiligen Standard-Elektrodenpotentiale.

Diese haben ihren Ursprung aber auch in der jeweiligen freien Gibb'schen Enthalpie:

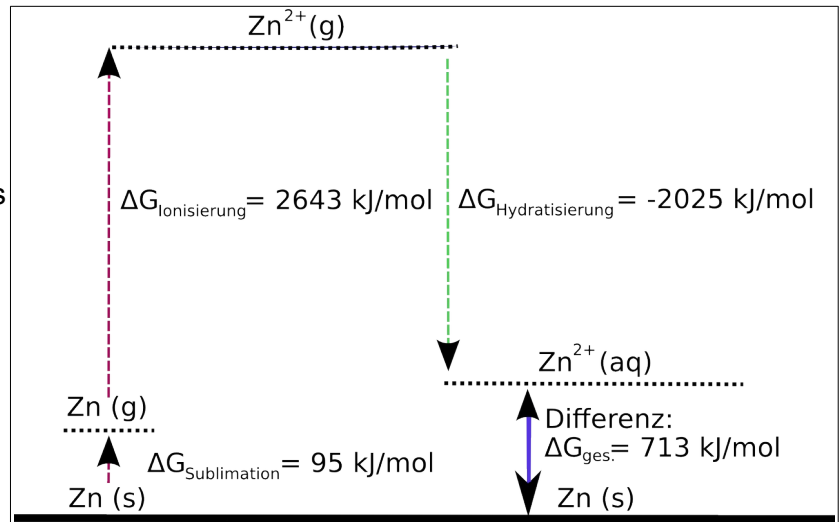


Erinnere Dich: Nur bei einer negativen freien Gibb'schen Enthalpie laufen Reaktionen freiwillig ab (exergonisch).

1. Bestimmung von ΔG_{Zn}^0 :

Damit aus Zink Ionen werden, müssen auf atomarem Niveau mehrere für das Auge unsichtbare Schritte stattfinden: Zink muss sublimieren und gasförmig werden. Im gasförmigen Zustand wird es durch Abgabe von zwei Elektronen ionisiert. Beide Schritte benötigen Energie. Die anschließende Bildung der Hydrathülle (Wassermoleküle ordnen sich um das Ion an) hingegen setzt Energie frei.

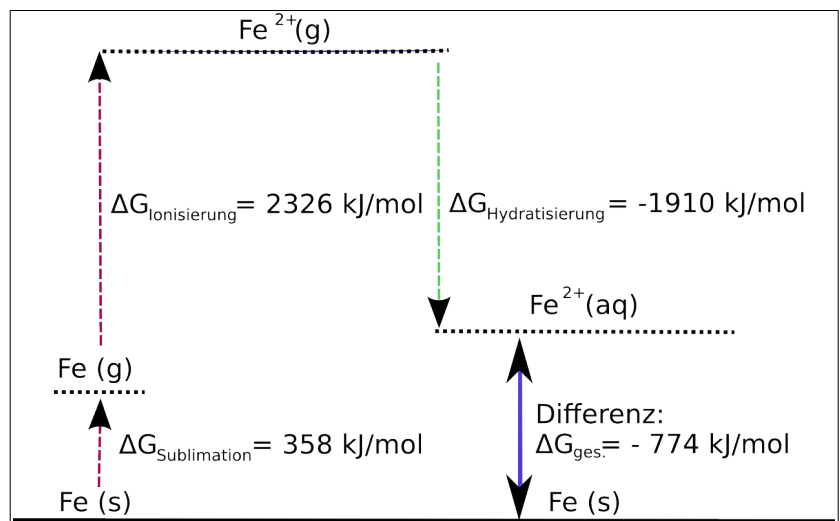
Beim Zink ist der Betrag der Hydratisierung aber geringer, als die vorher aufgewendete Energie, sodass ein Defizit von 713 kJ/mol bleibt.



2. Bestimmung von ΔG_{Fe}^0 :

Beim Eisen laufen zur Ionenbildung die gleichen Schritte ab. Auch hier liegt ein Defizit vor.

Allerdings liegen die Ionen zu Versuchsbeginn ja schon vor, sodass das man also tatsächlich einen Überschuss von -774 kJ/mol hat.



Es werden also -774 kJ/mol freigesetzt und 713 kJ/mol benötigt. Die Reaktion kann also ablaufen, da ΔG_{ges}^0 mit -61 kJ/mol negativ ist!

Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

Die meisten chemischen Reaktionen (vor allem in der Schule) finden in wässrigen Systemen statt. Dort liegen immer auch H^+ und OH^- Ionen vor. Diese spielen zwar bei vielen metallischen Halbzellen oft keine Rolle, aber bei Redoxreaktionen, wie Du Dich sicherlich erinnerst, benötigt man zum Ablaufen hin und wieder ein saures oder basisches Milieu (beim Aufstellen der Redoxreaktionen wird dann mit OH^- und H_3O^+ bzw. H^+ ausgeglichen). Bei genau solchen Reaktionen hat die Konzentration an H^+ / OH^- (also der pH-Wert) einen Einfluss.

Erinnere Dich:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Eine typische Reaktion, welche pH-Wert abhängig ist, ist die Reaktion von Dichromationen. (Siehe auch Kapitel 15). Hier ist sie mal ohne Reaktionspartner, nur als Teilgleichung dargestellt:



Der hintere Bruch der Nernstgleichung wird durch das Massenwirkungsgesetz gebildet. Dabei gilt für eine Halbzelle:

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Die oxidierte Form ist diesem Fall die Eduktseite (Ausgangsstoffe), da sie ja noch reduziert werden muss. In diesem Fall muss also auch die Protonenkonzentration aufgenommen werden, da diese zum kompletten MWG dazugehört.

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Red}]}$$

$$= E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Red}]}$$

(Wer statt H_3O^+ nur H^+ verwendet, nimmt diese Form)

Alles eingesetzt (Exponenten beachten!):

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{6} \cdot \lg \frac{[(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Die Wasserkonzentration wird wie üblich vernachlässigt (=1).

Die Spannungsreihe gibt bei Standardbedingungen $E^0 = 1,33\text{V}$ vor.

Zwei Beispielaufgaben: Berechnung der Spannung einer Dichromathalbzelle

1. Eine 1 molare (=1 mol/l) Dichromathalbzelle hat einen pH-Wert = 0. Die Konzentration an gebildeten Chromionen beträgt 10^{-4} mol/l. Wie groß ist die zu erwartende Spannung der Halbzelle?

$$\Rightarrow E = 1,33V + \frac{0,059 V}{6} \cdot \lg \frac{[1 \text{ mol/l}] \cdot [10^0 \text{ mol/l}]^{14}}{[10^{-4} \text{ mol/l}]^2} = \underline{1,41V}$$

Mal eine philosophische Randbemerkung:

Durch den pH-Wert geht hier in dieser Reaktion die H_3O^+ - Ionenkonzentration in 14ter Potenz ein! Der Einfluss des pH-Wertes auf manche chemische Reaktion ist also gewaltig!

Wichtige Überlegung:

Wäre der Partner der anderen Halbzelle z.B. Chlorid, welches zu Chlor reagieren möchte ($E^0 = 1,36V$), so wäre dies möglich, da $\Delta E = E_{(\text{Kat})} - E_{(\text{An})} = 1,40V - 1,36V = 0,04V$ ein Ergebnis > 0 liefert. Erinnerung Dich, solange $\Delta E > 0$ kann eine Reaktion freiwillig ablaufen (muss sie aber nicht!)

2. Eine 1 molare (=1 mol/l) Dichromathalbzelle hat einen pH-Wert = 2. Die Konzentration an gebildetem Chromionen beträgt 10^{-3} mol/l.

a) Wie groß ist die zu erwartende Spannung der Halbzelle?

b) Wenn in der zweiten Halbzelle Chlorid der Partner ist, kann bei pH-Wert 2 eine Reaktion stattfinden?

Lösung:

a)

$$\Rightarrow E = 1,33V + \frac{0,059 V}{6} \cdot \lg \frac{[1 \text{ mol/l}] \cdot [10^{-2} \text{ mol/l}]^{14}}{[10^{-3} \text{ mol/l}]^2} = \underline{1,114V}$$

b) Die Reaktionen mit Chlorid als Partner kann pH-Wert 2 nicht mehr ablaufen (da das Ergebnis < 0 ist).

Temperaturabhängigkeit des Nernstpotentials

Vergleicht man die gemessene Spannung einer Ag/AgCl-Halbzelle (hier im Beispiel mit einer Konzentration von 10^{-5} mol/l) bei verschiedenen Temperaturen so stellt man deutliche Unterschiede fest.

Temperatur [°C]	Spannung [V]
25	0,51
60	0,47
100	?

Die Ursache lässt sich mathematisch leicht aus der allgemeinen Nernstgleichung herauslesen:

$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$	<p>R = universelle Gaskonstante (8,314 J/(K · mol)) F = Faradaykonstante (96500 C/mol) n = Anzahl der übertragenen e⁻</p>
--	--

Wie man deutlich erkennt, ist die Temperatur ein Bestandteil der Nernstgleichung.

Aufgaben:

1. Berechne den Wert für 100°C

Aufgaben zum pH-Wert und der Nernstgleichung

Tipp: Potentiale für beide Halbzellen einzeln ausrechnen und dann mit $\Delta E = E_{(\text{Kat})} - E_{(\text{An})}$ ausrechnen.

1. Eine 0,1 molare Dichromatlösung liegt vermischt mit Chrom(III)ionen ($c = 0,001 \text{ mol/l}$) vor. Berechne das Redoxpotential für pH-Wert 0,1,2 und 7.
2. Permanganationen (MnO_4^-) reagieren mit Säure zu Mangan(II)ionen. Eine 0,1 molare Permanganatlösung, welche eine Konzentration an Mn^{2+} von 10^{-4} mol/l enthält, soll Chloridionen ($c=1 \text{ mol/l}$) zu Chlor oxidieren. Dazu ist eine Spannung von mindestens 1,36V notwendig.
 - a) Kann eine Permanganatlösung mit dem pH-Wert 1 dies?
 - b) Bis zu welchem pH-Wert ist eine Reaktion möglich? Begründe.
3. Berechne das Redoxpotential von Wasserstoff in reinem Wasser.
4. Begründe, warum nur die Metalle der Redoxreihe von Kalium bis Eisen Wasserstoff aus Wasser freisetzen können.
5. Schwer: Damit die Chlorgewinnung aus Chlorid mit Permanganationen abläuft (Du erinnerst Dich an die Horrorredoxgleichung?) muss ein saures Milieu vorliegen. Welcher pH-Wert ist mindestens erforderlich?
6. Schwer: Löst sich der Feststoff Blei in einer elektrochemischen Reaktion zu Pb^{2+} und H_2 , wenn ein saures Milieu mit einem pH-Wert von mindestens $\text{pH} = 3$ vorliegt?
7. Skizziere eine Wasserstoffelektrode (mit Beschriftung) und Angabe aller relevanter Parameter.
8. Berechne die EMK einer Wasserstoffelektrode bei 25°C , Standarddruck und einem pH-Wert von 2,3.
9. Wenn man zwei Wasserstoffelektroden zu einem Konzentrationselement verbindet und die H_3O^+ -Konzentrationen $1,0 \text{ mol/l}$ sowie $0,2 \text{ mol/l}$ betragen fließt dann ein elektrischer Strom? Berechne die EMK.
10. Berechne die EMK der folgenden Halbzellen im Vergleich zur Standardwasserstoffhalbzelle:
 - a) $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$
 - b) $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$
 - c) $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$
 - d) $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$
 - e) $\text{Al} / \text{Al}^{3+} (c = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$
11. Berechnen Sie die Zellenspannungen folgender galvanischer Elemente:
 - a) $\text{Ag}/\text{Ag}^+(c=0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}) // \text{Au}^{3+}(c=0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})/\text{Au}$
 - b) $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(c = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}) // \text{Cu}^{2+} (c = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})/\text{Cu}$

Lösungen:

1)

$$\text{für pH = 1: } \text{EMK} = 1,33\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{6} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (0,1 \text{ mol/l})^{14}}{(0,001 \text{ mol/l})^2} = 1,39\text{V}$$

$$\text{für pH = 2: } \text{EMK} = 1,33\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{6} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (0,01 \text{ mol/l})^{14}}{(0,001 \text{ mol/l})^2} = 1,10\text{V}$$

$$\text{für pH = 7: } \text{EMK} = 1,33\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{6} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (0,0000001 \text{ mol/l})^{14}}{(0,001 \text{ mol/l})^2} = 0,41\text{V}$$

2) a) 1,451V

2b) Es muss gelten: $E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} > 0$

$$\Rightarrow E_{\text{Kat}} > E_{\text{AN}} \Leftrightarrow E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left[\frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} \right] > E_{\text{AN}}$$

Tipp: $(10^{-\text{pH}})^8 = 10^{-8\text{pH}}$

$$\Leftrightarrow E_{\text{Kat}} > E_{\text{AN}} \Leftrightarrow 1,51\text{V} + 0,0118\text{V} \cdot \lg \left[\frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} \right] > 1,36\text{V} \quad \left| - 1,51\text{V} \right.$$

$$\Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot \lg \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} > - 0,15\text{V} \quad \left| \text{Klammer auflösen} \right.$$

$$\Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot (\lg 0,1 + (-8 \cdot \text{pH}) - \lg 10^{-4}) > - 0,15\text{V}$$

$$\Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot (-1 - 8 \cdot \text{pH} + 4) > - 0,15\text{V} \quad \left| : 0,0118\text{V} \right.$$

$$\Leftrightarrow -1 - 8 \cdot \text{pH} + 4 > - 12,711$$

$$\Leftrightarrow 3 - 8 \cdot \text{pH} > - 12,711 \quad \left| -3 \right.$$

$$\Leftrightarrow -8 \cdot \text{pH} > - 15,711 \quad \left| : -8 \right.$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} \leq \underline{\underline{1,96}}$$

(Tipp für alle mit Matheschwäche: Da man im letzten Schritt eine Division hat (: -8), muss sich das Größerzeichen in der Richtung ändern!)

Alternative Lösung zu 2b):

$$1,51\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (\text{X})^8}{(0,0001 \text{ mol/l})} \geq 1,36\text{V}$$

$$\Leftrightarrow + \frac{0,059\text{V}}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot (\text{X})^8}{(0,0001 \text{ mol/l})} \geq -0,15\text{V}$$

$$\Leftrightarrow \lg \frac{0,1 \cdot (\text{X})^8}{(0,0001 \text{ mol/l})} \geq -12,70\text{V}$$

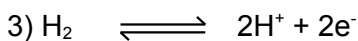
$$\Leftrightarrow \frac{0,1 \cdot (\text{X})^8}{(0,0001 \text{ mol/l})} \geq 10^{-12,70} \text{ V}$$

$$\Leftrightarrow 0,1 \cdot (\text{X})^8 \geq 1,995 \cdot 10^{-17} \text{ V}$$

$$\Leftrightarrow (\text{X})^8 \geq 1,995 \cdot 10^{-16} \text{ V}$$

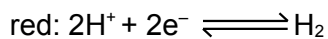
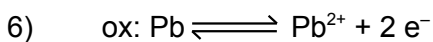
$$\Leftrightarrow \text{X} \geq \sqrt[8]{1,995 \cdot 10^{-16} \text{ V}}$$

$$\text{X} \geq 0,0109 \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} \leq -\lg 0,0109 \leq 1,963}}$$



$$\text{EMK} = E^0 + 0,059\text{V}/2 \cdot \log (\text{H}^+)^2 = 0\text{V} + 0,059\text{V}/2 \cdot \log (10^{-7})^2 = -0,41 \text{ V}$$

5) pH < 2



$$\text{EMK} = 0\text{V} + 0,059\text{V}/2 \cdot \log c(\text{H}^+)^2 = -0,059\text{V} \cdot \text{pH} = -0,177\text{V}$$

Nur die Metalle werden oxidiert, deren Standard-Elektrodenpotential negativer als das der Essigsäure ist. Bei Blei -0,13 V ist dies der Fall, also kommt es nicht zu einer Reaktion.

- 10.
- a) EMK = 0,62V
 - b) EMK = 0,74V
 - c) EMK = 0,28 V
 - d) EMK = -1,72 V
11. Man berechnet die Elektrochemischen Potentiale der beiden Halbzellen entsprechend dem Verfahren aus Aufgabe 1 und daraus die Spannungen (Potentialdifferenz!) der galvanischen Elemente.

a)

$$E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = 0,68 \text{ V}$$
$$E_{(\text{Au}^{3+}/\text{Au})} = 1,36 \text{ V}$$
$$\text{EMK} = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} = 1,36 \text{ V} - 0,68 \text{ V} = 0,68 \text{ V}$$

b)

$$E_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,75 \text{ V}$$
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,35 \text{ V}$$
$$\text{EMK} = 1,10 \text{ V}$$

Berechnung von Gleichgewichtskonstanten

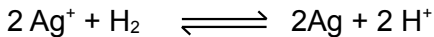
Das Berechnen einer Spannung über die Nernstgleichung (EMK / U) kann man nicht nur für das Berechnen von Batteriespannungen verwenden.

Man kann damit natürlich auch die Reaktionsrichtung einer Gleichgewichtsreaktion voraussagen. Ist die EMK positiv, läuft die Reaktion freiwillig ab.

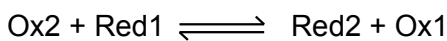
Eine weitere Anwendung ist das Berechnen der Gleichgewichtskonstanten k.

Am folgenden Beispiel soll dies gezeigt werden:

Es liegt das Redoxpaare Ag/ Ag⁺ und H⁺/H₂ vor:



Zur genauen Zuordnung gilt Folgendes:



Dann gilt:

$$k = \frac{[\text{Ox1}] \cdot [\text{Red2}]}{[\text{Ox2}] \cdot [\text{Red1}]}$$

Eine Reaktion kann natürlich nur ablaufen, wenn E2 positiver als E1 ist!

Im Gleichgewicht gilt dann: E2 = E1 => **E2 - E1 = 0**

Setzt man dies in die Nernstgleichung ein, erhält man folgenden Therm:

$$\Rightarrow E_2^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox2}]}{[\text{Red2}]} - \left(E_1^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox1}]}{[\text{Red1}]} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox1}]}{[\text{Red1}]} - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox2}]}{[\text{Red2}]}$$

$$\Leftrightarrow = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox1}] \cdot [\text{Red2}]}{[\text{Red1}] \cdot [\text{Ox2}]} = \lg k$$

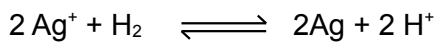
Für den Fall, dass $E_2^0 > E_1^0$ gilt also:

$$\frac{(E_2^0 - E_1^0) \cdot n}{0,059 \text{ V}} = \lg k$$

oder in der allgemeinen Form:

$$\frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \cdot n}{0,059 \text{ V}} = \lg k$$

Für unser Beispiel gilt dann eingesetzt:



$$\frac{(0,80 \text{ V} - 0,00 \text{ V}) \cdot 1}{0,059 \text{ V}} = 13,5 \quad \Rightarrow k = 3,4 \cdot 10^{-13}$$

Löslichkeitsprodukt

Eine galvanische Zelle mit Blei und Bleisulfatlösung wird mit einer Spannung von 0,06V gemessen. Berechne das Löslichkeitsprodukt.

$$EMK = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Praktische Anwendung der Nernstgleichung: Messung von pH-Werten

Die Nernstgleichung ist ebenfalls gut geeignet, im Labor unbekannte Ionenkonzentrationen zu messen. Am einfachsten geht dies durch eine elektrochemische Messung der H_3O^+ Ionenkonzentration, also des pH-Werts.

Zur Erinnerung, der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der H_3O^+ - Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

a) Berechnung des Elektrodenpotentials einer Wasserstoffhalbzelle unbekannter $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Das betreffende galvanische Element ist also das $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$ bzw. H^+ / H_2 - Element. Es gilt folgende Nernstgleichung:

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \Delta E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Es werden zwei Elektronen übertragen: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$
 $\Rightarrow n = 2$

Weitere Überlegungen zum Aufstellen der Nernstgleichung:

- Die H^+ Ionenkonzentration ist nach dem MWG demzufolge: $[\text{H}^+]^2$
- Die reduzierte Form, das Element Wasserstoff, wird es wie üblich gleich 1 gesetzt,
- $\Delta E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ist das Standardpotential und ist mit 0 definiert.

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{1}$$

nach den Logarithmenregeln ist folgender Schritt zulässig:

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot 2 \lg \frac{[\text{H}^+]}{1}$$

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{H}^+]$$

Der letzte Abschnitt $\lg [\text{H}^+]$ entspricht ja schon bis auf das Vorzeichen dem pH-Wert.

$$\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$$

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \text{ V} \cdot (-\text{pH})$$

$$\text{bzw: } \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

b) Messung des pH-Werts mit einer Bezugselektrode

Diese Abhängigkeit des Elektrodenpotentials der Wasserstoffhalbzelle wird mithilfe einer speziellen pH-Elektrode gemessen. Als zweite Bezugselektrode wird eine zweite Wasserstoffhalbzelle, dieses Mal unter Standardbedingungen verwendet:

$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V} - (-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}) = 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{EMK}}{0,059 \text{ V}}$$

Eine Beispielaufgabe dazu:

Es liegt eine Standardwasserstoffzelle und eine Wasserstoffhalbzelle einer unbestimmten Oxoniumionenkonzentration vor. Es wird eine Spannung von 0,531V (bzw. in weiteren Versuchen von 0,708V bzw. 0,455V) gemessen. Berechne den pH-Wert.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glaselektrode>

<https://de.wikipedia.org/wiki/PH-Elektrode>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffelektrode>

https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glaselektrode_Schematischer_Aufbau.png

https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-_en_PH-glaselektrode_dichtbij.jpg

https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-_en_PH-glaselektrode.jpg

https://commons.wikimedia.org/wiki/Glass_electrode

Die pH-Elektrode

Zur Messung von pH-Werten dient eine spezielle pH-Elektrode. Sie enthält eine genau geeichte Pufferlösung - in der Regel ein Silberionenpuffer. Damit die untere Messmembran nicht austrocknet und die pH-Elektrode unwirksam wird, muss sie immer feucht in einer Pufferlösung stehen.

Vor der pH-Messung muss die pH-Elektrode geeicht werden. Dazu stehen in der Regel drei verschiedene Pufferlösungen mit fest definierten pH-Wert-Bereich zur Verfügung.

1. Koaxialkabel mit dem Messkabel
2. Referenzelektrode (oft Ag/AgCl-Elektrode)
3. Einfüllstutzen am Außenmantel für die Elektrolytlösung (z.B. HCl, selten auch KCl)
4. Elektrolytlösung (HCl oder KCl)
5. Innenmantel der internen Elektrode (oft Ag/AgCl-Elektrode).
Die Membran besteht aus Glas oder Kunststoff
6. Pufferlösung (oft Ag/AgCl)
7. Selektiv permeable Membran/Diaphragma
8. Messmembran

