

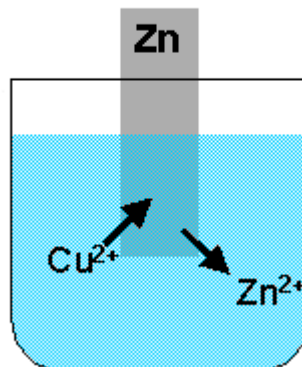
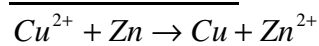
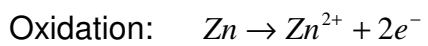
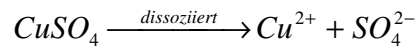
Versuch:

- 1) Beschreibung: Ein Zinkstab wird in eine CuSO_4 -Lösung getaucht

Beobachtung: Nach einiger Zeit bildet sich am Zinkstab ein rot-brauner Überzug \Rightarrow metallisches Kupfer

- 2) Beschreibung: Ein Kupferblech wird in ZnCl_2 -Lösung getaucht

Beobachtung: %

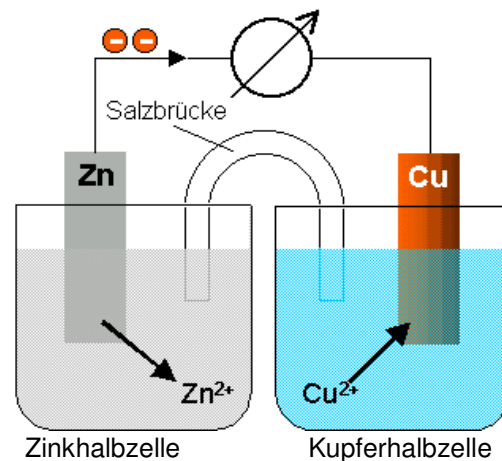
Definition:

Metalle haben einen unterschiedlich großen Drang, ihre Valenzelektronen abzugeben und als Ionen in Lösung zu gehen. Man spricht von der **Lösungstension**. Metalle mit höherer Lösungstension (wie hier Zink) verdrängen solche mit niedrigerer Lösungstension (wie hier Kupfer) aus wässrigen Lösungen.

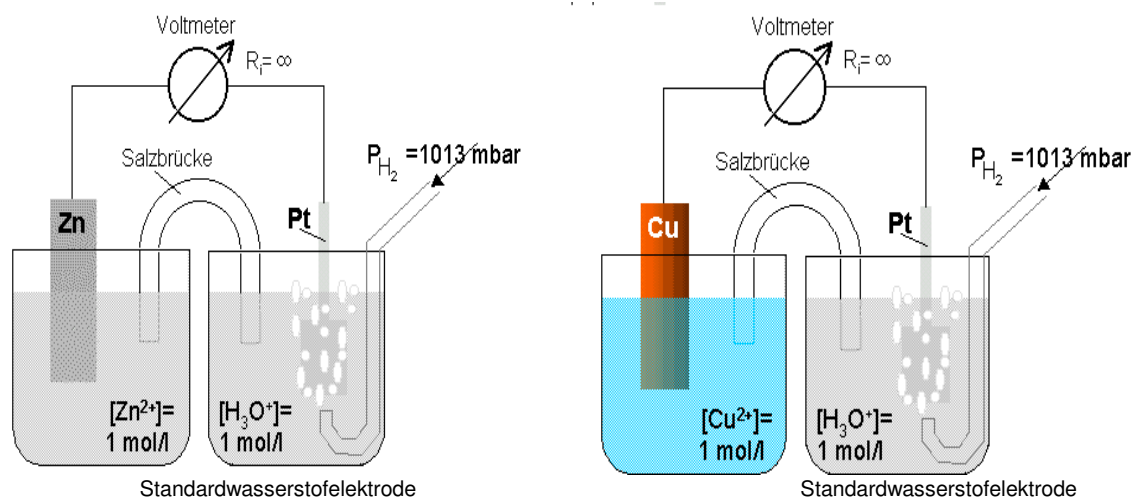
Elektrochemische Spannungsreihe

Halbreaktionen					E^0 [V]	L.plan
reduzierte Form		oxidierte Form	+	z·e		
Li (s)	\rightleftharpoons	Li ⁺ (aq)	+	e ⁻	- 3,04	
K (s)	\rightleftharpoons	K ⁺ (aq)	+	e ⁻	- 2,92	
Ca (s)	\rightleftharpoons	Ca ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	-2,87	
Na (s)	\rightleftharpoons	Na ⁺ (aq)	+	e ⁻	- 2,71	!
Mg (s)	\rightleftharpoons	Mg ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 2,37	!
Al (s)	\rightleftharpoons	Al ³⁺ (aq)	+	3·e ⁻	- 1,68	
Mn (s)	\rightleftharpoons	Mn ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 1,19	
Zn (s)	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 0,76	!
S ²⁻ (aq)	\rightleftharpoons	S (s)	+	2·e ⁻	- 0,48	
Fe (s)	\rightleftharpoons	Fe ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 0,41	!
Cd (s)	\rightleftharpoons	Cd ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 0,40	
Sn (s)	\rightleftharpoons	Sn ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 0,14	
Pb (s)	\rightleftharpoons	Pb ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	- 0,13	!
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+	2·e ⁻	0,00	!
Sn ²⁺ (aq)	\rightleftharpoons	Sn ⁴⁺ (aq)	+	2·e ⁻	+ 0,15	
Cu (s)	\rightleftharpoons	Cu ²⁺ (aq)	+	2·e ⁻	+ 0,34	!
2 J ⁻ (aq)	\rightleftharpoons	J ₂ (s)	+	2·e ⁻	+ 0,54	
Fe ²⁺ (aq)	\rightleftharpoons	Fe ³⁺ (aq)	+	e ⁻	+ 0,77	
Ag (s)	\rightleftharpoons	Ag ⁺ (aq)	+	e ⁻	+ 0,80	!
NO + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	3·e ⁻	+ 0,96	
2 Br ⁻ (aq)	\rightleftharpoons	Br ₂	+	3·e ⁻	+ 1,07	
6 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ (g) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	4·e ⁻	+ 1,23	
2 Cr ³⁺ (aq) + 21 H ₂ O	\rightleftharpoons	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺ (aq)	+	4·e ⁻	+ 1,33	
2 Cl ⁻ (aq)	\rightleftharpoons	Cl ₂	+	2·e ⁻	+ 1,36	
Pb ²⁺ (aq) + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	PbO ₂ (s) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	2·e ⁻	+ 1,46	
Au (s)	\rightleftharpoons	Au ³⁺ (aq)	+	3·e ⁻	+1,50	
Mn ²⁺ (aq) + 12 H ₂ O	\rightleftharpoons	MnO ₄ ⁻ (aq) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	5·e ⁻	+ 1,51	
2F ⁻ (aq)	\rightleftharpoons	F ₂ (g)	+	2·e ⁻	+ 2,87	

Ermittlung des Standardpotenzials



Trennt man die beiden Reaktionspartner und lässt die auszutauschenden Elektronen durch ein Messgerät fließen, so stellt sich eine elektrische Spannung ein. Man bezeichnet die Kombination eines Metalls mit der Lösung seiner Ionen als Halbzelle, die Verbindung zweier Halbzellen als galvanisches Element. Die sich einstellende Spannung wird als Potentialdifferenz als ΔE . (auch EMK = Elektromotorische Kraft) Um die Lösungstension der Metalle quantitativ vergleichbar zu machen und Vorhersagen über Potentialdifferenzen beliebiger Halbzellenkombinationen machen zu können, wird jedem Redoxpaar (z.B. Zn/Zn^{2+}) ein so genanntes Standardpotential zugeordnet.



Hierzu wird die betreffende Halbzelle mit der so genannten Standardwasserstoffelektrode kombiniert. Die sich einstellende Potentialdifferenz wird als Standardpotential E^0 der betreffenden Halbzelle bezeichnet.

Definition:

Standardwasserstoffelektrode ist eine platinerte Platinelektrode, die in eine Säure mit $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l}$ eintaucht und gleichzeitig mit Wasserstoff des Drucks 1013 mbar umspült wird. Dieser Elektrode wird das Standardpotential $E_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ zugeordnet.

Ordnet man die gemessenen Standardpotentiale aller denkbaren Redoxpaare ihrer Größe nach, so erhält man die Elektrochemische Spannungsreihe. Metalle mit Standardpotential kleiner null werden als *unedel*, solche mit Standardpotential größer null als *edel* bezeichnet.

galvanische Zelle: $\underbrace{Fe^{2+} / Fe^{3+}}_{\text{Halbzelle 1}} // \underbrace{Cl_2 / Cl^-}_{\text{Halbzelle 2}}$

Potentialdifferenz: $\Delta E = |E_1^0 - E_2^0|$

$$\text{z.B. } \Delta E = |E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 - E_{Cl_2/Cl^-}^0| = |0,77 - 1,36| = 0,59V$$

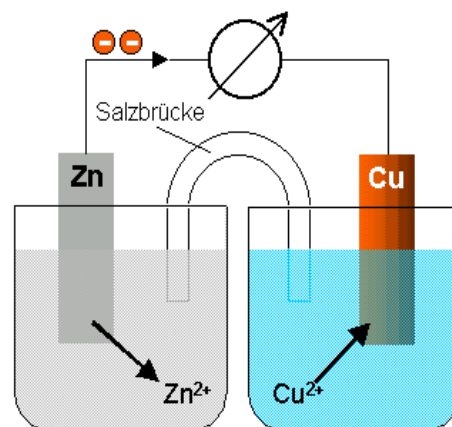
Die Potentialdifferenz ergibt sich als Abstand der Standardpotentiale der beteiligten Halbzellen. Sie entspricht der von einer galvanischen Zelle gelieferten Spannung.

$$MnO_4^- / Mn^{2+} // H_2SO_3 / H_2SO_4$$

$$\Delta E = |E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{H_2SO_3/H_2SO_4}^0| = |1,49 - 0,2| = 1,29V$$

Einfluss der Konzentrationen auf das Potential E^0

Versuch:



Beschreibung: Daniell-Element laut Skizze!
In eine Lösung wird Wasser zugegeben → c wird kleiner

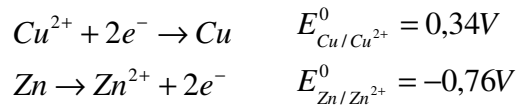
Beobachtung: Die gemessene Spannung (=Potentialdifferenz) verändert sich

Auswertung: Die Potentialdifferenz bzw. das Potential einer Halbzelle ist offenbar konzentrationsabhängig.

Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

$$\text{z.B. } c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

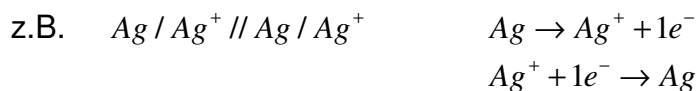


$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,1}{1} = -0,79\text{V}$$

$$\Delta E = \left| E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} - E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} \right| = \left| -0,79 - 0,34 \right| = 1,13\text{V}$$

Definition:

Durch die Nernst-Gleichung lässt sich der Einfluss der Konzentrationen auf das Potential einer Halbzelle quantifizieren. Durch Kombination gleicher Halbzellen, die sich nur in ihren Konzentrationen unterscheiden, entstehen so genannte galvanische Konzentrationszellen.



$$\begin{array}{ll} c_1(\text{Ag}^+) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} & c_2(\text{Ag}^+) = 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ \left. \begin{array}{l} E_1 = 0,8 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 0,01 = 0,682\text{V} \\ E_2 = 0,8 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 1,5 = 0,81\text{V} \end{array} \right\} \Delta E = |E_1 - E_2| = 0,128\text{V} \end{array}$$

Aufgabe:

Eine Konzentrationskette aus zwei Silberhalbzellen wird so hergestellt, dass die eine Halbzelle eine Silbernitratlösung ($c=1 \text{ mol/l}$) enthält und die andere eine einmolare Silbernitratlösung.

- a. Mit welcher Spannung zwischen den beiden Halbzellen ist zu rechnen? Welche Reaktionen laufen ab?

$$E_1 = E^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{0,01}{1} = 0,682\text{V}$$

$$E_2 = E^0 = 0,8\text{V}$$

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,118\text{V}$$

Reaktionen:



- b. Nach einiger Zeit erlischt der Stromfluss zwischen den beiden Halbzellen. Welche Konzentration an Ag^+ -Ionen herrscht nun in beiden Halbzellen?

$$\text{Bei } E=0 \Rightarrow \frac{(0,01+1) \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{2} = 0,505 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Bei Konzentrationszellen nähern sich die Konzentrationen der beiden Halbzellen, so lange einander an, bis sie gleich sind. Der sich einstellende Wert wird berechnet mit

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

Ist dieser Punkt erreicht, so beträgt die Potentialdifferenz $\Delta E = 0 \text{ V}$, es fließt kein Strom mehr.

Aufgabe:

Eingalvanischen Element besteht aus je einer Silberhalbzelle, wobei jede eine Konzentration von $c=0,1 \text{ mol/l}$ an Silbernitratlösung enthält.

- a. Welche Spannung liegt zwischen beiden Halbzellen an?

Es gibt keine Spannung, da die Konzentrationen gleich sind und somit keine Potentialdifferenz existiert.

- b. Ändert sich die Spannung, wenn eine Halbzelle mit etwas Kochsalz versetzt wird?

Es tritt Spannung auf, weil Silberionen aus der Lösung herausgehen und sich mit Cl^- zu Silberchlorid verbinden.

Dadurch, dass die vom Kochsalz kommenden Chloridionen mit Silberionen einen schwer löslichen Niederschlag bilden, sinkt in der betreffenden Halbzelle die Ag^+ -Konzentration. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle und somit eine Potentialdifferenz.