

Übung 4

Elektrodenpotential - Nernst Gleichung

Aufgabe 1

Um zu entscheiden, welche Metalle sich in den jeweiligen Medien auflösen, nimmt man eine elektrochemische Zelle an, bei der die Metalle jeweils gegen eine Wasserstoffelektrode geschaltet sind. Das Potenzial der Wasserstoffelektrode hängt dabei stark vom pH-Wert bzw. der Aktivität der H_3O^+ -Ionen (im Folgenden H^+) ab. Unter der Annahme, dass sich die Lösungen ideal verhalten, werden die Aktivitäten durch die jeweiligen Konzentrationen ersetzt. Für verschiedene Medien ergeben sich damit folgende H^+ -Konzentrationen:

- i) $10^{-2} \text{ M CH}_3\text{COOH}$ ($\text{p}K_s = 4.75$).

Essigsäure (HAc) ist eine schwache Säure, daher gilt für das Protolysegleichgewicht

$$K_s = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_{0,\text{HAc}}} \text{ und somit für die Konzentration der Protonen } c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_s \cdot c_{0,\text{HAc}}} . \text{ (Beachte,}$$

dass $K_s = 10^{-\text{p}K_s}$ und $[K_s] = \text{mol/l}$ ist!). Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{10^{-4.75} \text{ mol/l} \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}} = \underline{4.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}} .$$

- ii) 10^{-6} M HCl

HCl ist eine starke Säure, daher gilt: $c_{\text{H}^+} = \underline{10^{-6} \text{ mol/l}}$.

- iii) Reines Wasser: $c_{\text{H}^+} = \underline{10^{-7} \text{ mol/l}}$

- iv) 10^{-3} M NaOH

NaOH ist eine starke Base, daher gilt $\text{pOH} = 3 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 3 = 11 \Rightarrow c_{\text{H}^+} = \underline{10^{-11} \text{ mol/l}}$.

Damit sich die Metalle (freiwillig) auflösen, muss $\Delta_R G < 0$ gelten. Das heisst, dass auch für die Gleichgewichtszellspannung $U_{eq} > 0$ gilt (da $\Delta_R G = -z \cdot F \cdot U_{eq}$). In dieser gedachten Zelle bilden die Metalle also die Anode (Oxidation der Metalle). Die Wasserstoffelektrode wäre demnach die Kathode (Reduktion des H^+ -Ionen). Die Nernstschen Gleichungen für die Anode und Kathode lauten dann:

$$\text{Anode: } E_A = E_H^0(\text{Me} / \text{Me}^{z+}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Me}^{z+}}}{c^0}, \quad z = 2 \text{ für Zn, Pb, Fe und } z = 1 \text{ für Ag}$$

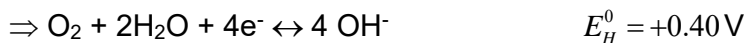
$$\text{Kathode: } E_K = \underbrace{E_H^0(H_2 / H^+)}_{=0} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\left(\frac{c_{H^+}}{c^0} \right)^z \cdot \underbrace{\left(\frac{p^0}{p_{H_2}} \right)^{1/a}}_{=1, \text{ da Standarddruck}} \right], \quad z = 1 \Rightarrow a = 2 \text{ und } z = 2 \Rightarrow a = 1.$$

$$\Rightarrow U_{eq} = E_K - E_A = E_H^0(Me | Me^{z+}) + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_{Me^{z+}}}{c^0} \cdot \left(\frac{c^0}{c_{H^+}} \right)^z \right] \text{ mit } c_{Me^{z+}} = 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

	10 ⁻² M CH ₃ COOH	10 ⁻⁶ M HCl	H ₂ O	10 ⁻³ M NaOH
Zn	+0.74 V	+0.58 V	+0.52 V	+0.29 V
Pb	+0.11 V	-0.05 V	-0.11 V	-0.34 V
Fe	+0.42 V	+0.26 V	+0.20 V	-0.03 V
Ag	-0.64 V	-0.80 V	-0.86	-1.10 V

Bei allen positiven Zellspannungen findet aus thermodynamischer Sicht Auflösung statt, bei allen negativen Zellspannungen nicht.

Warum verläuft die Korrosion in sauerstoffhaltigem Wasser leichter?



$\Rightarrow E_H^0(O_2 / H_2O) > E_H^0(H_2 / H^+) \Rightarrow U_{eq, \text{mit Sauerstoff}} < U_{eq, \text{ohne Sauerstoff}}$ (analog für $\Delta_R G \Rightarrow$ Reaktion läuft in sauerstoffhaltigem Wasser besser (freiwilliger) ab.)

Aufgabe 2

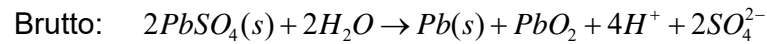
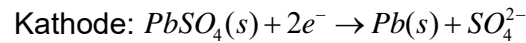
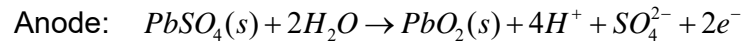
Potentialbestimmend ist das elektrochemische Potential

$$\mu^* = \mu + z \cdot F \cdot \varphi .$$

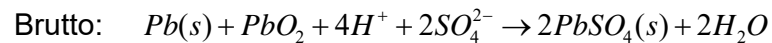
Somit ist das Potential einer Elektrode nur durch die an der Phasengrenze vorhandenen Spezies bestimmt. Da sich überall auf der Oberfläche das gleiche Gleichgewicht einstellt, ist auch überall der Potentialsprung zwischen Elektrolyt und Elektrode gleich und somit keine Abhängigkeit von der absoluten Fläche gegeben.

Aufgabe 3

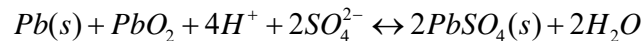
i) Reaktionen beim Ladevorgang:



ii) Reaktionen beim Entladevorgang:



iii) Summenreaktion (Bruttoreaktion):



Der Akkumulator ist also vollständig entladen, wenn beide Elektroden aus dem gleichen Material bestehen.

Die Spannung eines Akkumulators ergibt sich als die Differenz der Spannungen zwischen Anode und Kathode. Es folgt:

$$U = \Delta\varphi = E_+^\circ - E_-^\circ = 1,69\text{ V} - (-0,36)\text{ V} = \underline{\underline{2,05\text{ V}}}$$

Somit ist eine Serienschaltung von 12 Elementen notwendig.

Aufgabe 4

Laut der Zellsymbolik $-\text{Zn}/\text{ZnSO}_4(\text{aq, sat})/\text{Zn}(\text{Hg})+$ handelt es sich bei der Zinkelektrode (1) um die Anode, das heisst, hier wird Zink oxidiert (geht als Zn^{2+} in Lösung). Die Zinkamalgamelektrode (2) ist demnach die Kathode, das heisst, hier wird Zink reduziert, es scheidet sich an der Elektrodenoberfläche ab. Die entsprechenden Nernst-Gleichungen für die Elektroden lauten dann:

$$(1) \text{ Anode: } E_1 = E_H^0(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{(1), \text{Zn}^{2+}}$$

$$(2) \text{ Kathode: } E_2 = E_H^0(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(2),\text{Zn}^{2+}}}{a_{(2),\text{Zn}(\text{Hg})}}$$

Die Gleichgewichtszellspannung berechnet sich durch die Differenz der Potenziale zwischen Anode und Kathode:

$$U_{Z,eq} = E_1 - E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(1),\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{(2),\text{Zn}(\text{Hg})}}{a_{(2),\text{Zn}^{2+}}}, \text{ wobei } a_{(1),\text{Zn}^{2+}} = a_{(2),\text{Zn}^{2+}}, \text{ da beide Elektroden in eine gesättigte Zinksulfatlösung eintauchen. Das heisst:}$$

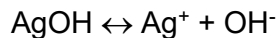
$$U_{Z,eq} = \frac{RT}{2F} \ln a_{(2),\text{Zn}(\text{Hg})} \text{ und bei Standardbedingungen } U_{Z,eq} = \frac{0.059\text{V}}{2} \lg a_{(2),\text{Zn}(\text{Hg})}.$$

Für die ablaufende Zellreaktion gilt $\Delta G_{eq} > 0$ und daher $U_{Z,eq} < 0$, das heisst $U_{Z,eq} = -0.01815\text{V}$.

Die Aktivität des Zinks im Amalgam beträgt somit $\underline{\underline{a_{(2),\text{Zn}(\text{Hg})} = 0.2425}}$.

Aufgabe 5

Das Löslichkeitsprodukt K_L von Silberhydroxid wird wie folgt definiert:



$$K_L = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

In der Zelle $-\text{Pt}/\text{H}_2(1 \text{ atm})/\text{KOH}/\text{AgOH}(\text{sa})/\text{Ag}/\text{Pt}+$ taucht eine Wasserstoffelektrode in eine KOH-Lösung ein und bildet laut Zellsymbolik die Anode. Die Kathode besteht aus einer Silberelektrode, die in eine gesättigte Silberhydroxidlösung eintaucht. Die Gleichungen für die Elektrodenreaktionen lauten dann:

Anode: $E_A = \underbrace{E_H^0}_{=0} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$ (Der Partialdruck des Wasserstoffs beträgt 1 atm, entspricht daher dem Standarddruck und taucht somit in der Gleichung nicht auf.) Unter Berücksichtigung des Ionenprodukts von Wasser $K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ und $a_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{a_{\text{OH}^-}}$ lässt sich das Potenzial der Anode folgendermassen formulieren:

$$E_A = \frac{RT}{F} \ln K_W - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Kathode: $E_K(\text{Ag} / \text{AgOH}, \text{OH}^-) = E(\text{Ag} / \text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$. Mit $a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_L}{a_{\text{OH}^-}}$ folgt

$$E_K(\text{Ag} / \text{AgOH}, \text{OH}^-) = E(\text{Ag} / \text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_L - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Die Gleichgewichtszellspannung ergibt sich aus der Differenz von Anode und Kathode:

$$U_{Z,eq} = E_A - E_K = \frac{RT}{F} \ln K_W - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} - E_H^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+) - \frac{RT}{F} \ln K_L + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$U_{Z,eq} = \frac{RT}{F} \ln K_W - E_H^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+) - \frac{RT}{F} \ln K_L$$

Durch Umformen erhält man für das Löslichkeitsprodukt K_L von Silberhydroxid:

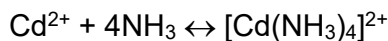
$$K_L = \exp \left[-\frac{F}{RT} (U_{Z,eq} + E_H^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+)) + \ln K_W \right]$$

Laut Zellsymbolik muss $U_{Z,eq} < 0$, das heisst, $U_{Z,eq} = -1.162 \text{ V}$. Die Temperatur beträgt 20°C , also 293.15 K . Einsetzen der Zahlenwerte in die Gleichung für K_L ergibt:

$$K_L = \exp \left[-\frac{96485.3 \text{ C/mol}}{8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 293.15 \text{ K}} (-1.162 \text{ V} + 0.81 \text{ V}) + \ln 10^{-14} \right] = \underline{\underline{1.13 \cdot 10^{-8}}}$$

Aufgabe 6

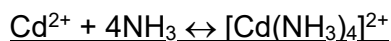
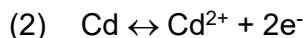
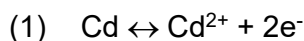
Die Komplexbildungskonstante β ist folgendermassen definiert:



$$\beta = \frac{a_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}$$

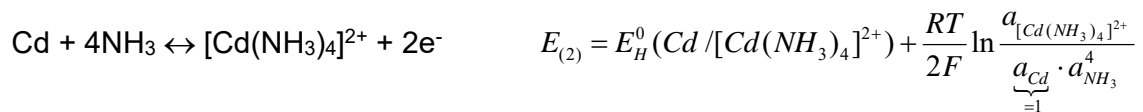
Gegeben sind die Standardelektrodenpotenziale $E_H^0(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}(\text{aq}))$ und $E_H^0(\text{Cd}/[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, \text{NH}_3(\text{aq}))$ bezüglich der Standard-Wasserstoffelektrode. Es können also zwei Elektrodenreaktionen mit den zugehörigen Nernstschen Gleichungen formuliert werden:

Elektrodenreaktionen

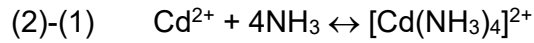


Nernst-Gleichungen

$$E_{(1)} = E_H^0(\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}}$$



Die Differenz der beiden Reaktionen (1) und (2) liefert genau:



Dies entspricht der Definition für die Komplexbildungskonstante. Die Differenz der Nernstschen Gleichungen ergibt dann:

$$U_{eq} = E_{(2)} - E_{(1)} = E_H^0(\text{Cd} / [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) - E_H^0(\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{\underbrace{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}_{=\beta}} \right]$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta_R G = 0 = \Delta_R G^0 + RT \ln \beta$ und daher $U_{eq} = 0$. Somit ergibt sich:

$$-RT \ln \beta = [E_H^0(\text{Cd} / [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) - E_H^0(\text{Cd} / \text{Cd}^{2+})] \cdot 2F = \Delta_R G^0$$

$$\beta = \exp \left[-\frac{2F}{RT} [E_H^0(\text{Cd} / [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) - E_H^0(\text{Cd} / \text{Cd}^{2+})] \right]$$

$$\beta = \exp \left[-\frac{2 \cdot 96485.3 \text{ C/mol}}{8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298.15 \text{ K}} [-0.610 \text{ V} - (-0.400 \text{ V})] \right]$$

$$\underline{\underline{\beta = 1.259 \cdot 10^7}}$$