Übungen zu galvanischen Elementen und Elektrolyse

Spannungsreihe, Nernst-Gleichung, Faraday-Gesetze

LNCU de

Zellen aus Konzentrationshalbzellen

🕮 Zelle, Halbzelle, Konzentration, Nernst-Gleichung, Löslichkeitsprodukt K_L

Galvanischen Zellen können aus zwei Halbzellen mit dem gleichen Redoxpaar aufgebaut sein, die sich in der Konzentration der gelösten Stoffe unterscheiden. Dann kann es Aufgabe sein, Spannungen oder Konzentrationen – mitunter unter Verwendung des Löslichkeitsprodukts - zu berechnen.

Will man Spannungen berechnen, gilt $U_{Zelle} = U_{Akzeptor} - U_{Donator}$

mit $U_A = E^0 + \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_A(Me^{z+})$ und $U_D = E^0 + \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_D(Me^{z+})$

folglich gilt: $U_{Zelle} = E^0 + \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_A(Me^{z+}) - (E^0 + \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_D(Me^{z+}))$

Das Standardelektrodenpotential ist hier irrelevant. Es ist in beiden Fällen gleich groß und subtrahiert sich heraus:

$$U_{Zelle} = \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_A(Me^{z+}) - \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log c_D(Me^{z+}))$$

$$U_{Zelle} = \frac{0{,}059V}{z} \cdot (\log c_A(Me^{z+}) - \log c_D(Me^{z+}))$$

mit log a – log b= log $\frac{a}{b}$ ergibt sich:

$$U_{Zelle} = \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log \frac{c_A(Me^{z+})}{c_D(Me^{z+})}$$

Die Donatorhalbzelle wird immer die Halbzelle mit der niedrigeren Konzentration sein!

Musteraufgabe

Berechnen Sie die zu erwartende Spannung eines galvanischen Elements bestehend aus zwei Silberhalbzellen mit c(Ag⁺)=0,1mol/L und c(Ag⁺)=0,001mol/L

Analyse der Aufgabe: Es handelt sich um eine Zelle aus zwei baugleichen Halbzellen mit unterschiedlicher Ionenkonzentration: $Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + 1 \cdot e^-$

Folglich ist eine Kenntnis des Standardelektrodenpotentials nicht nötig. Die Halbzelle mit der geringeren Konzentration ist die Donatorhalbzelle sein muss.

Lösung:

$$U_{Zelle} = \frac{0{,}059V}{z} \cdot \log \frac{c_A(Me^{z+})}{c_D(Me^{z+})}$$

$$U_{Zelle} = 0{,}059V \cdot \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0{,}059V \cdot log10^2 = 0{,}059V \cdot 2 = 0{,}118V$$

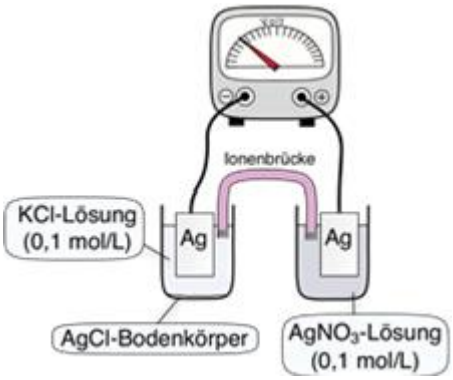
Übung

Eine Konzentrationszelle besteht aus zwei Wasserstoffhalbzellen. Die Konzentrationen der Oxonium-Ionen betragen c(H_3O^+) = 0,1 mol/l und c(H_3O^+) = 0,0001 mol/l. Berechnen Sie die Spannung der galvanischen Zelle.

G. von Borstel im Team LNCU 2022 unter CC-BY-SA 4.0.

Kennt man die Spannung zwischen zwei Konzentrationshalbzellen, kann man unter bestimmten Voraussetzungen auch das Löslichkeitsprodukt eines Salzes berechnen. Das Löslichkeitsprodukt ist für $nK^{m+} + mA^{n-} \rightleftharpoons K_nA_m$ definiert als $K_L = c^n(Kation) \cdot c^m(Anion)$

Musteraufgabe



Silberchlorid löst sich nur in, sehr geringen Mengen in Wasser. Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eignet sich der in nebenstehender Abbildung dargestellte Versuchsansatz. Die rechte Halbzelle enthält Silbernitrat-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/L.
Die linke Halbzelle enthält vor dem Versuch Kaliumchlorid-Lösung mit c(Cl^-)= 0,1 mol/L. Zu dieser Lösung werden wenige Tropfen Silbernitrat-Lösung gegeben. Aufgrund der geringen Löslichkeit von AgCl wird das Löslichkeitsprodukt sofort überschritten, so dass sofort eine weiße Trübung durch entstehendes AgCl entsteht, welches sich am Boden absetzt. Die überstehende Lösung ist demnach mit Ag^+-Ionen gesättigt, die Konzentration der Chloridionen hat sich durch die Entstehung der geringen Menge AgCl praktisch nicht verändert. Die Spannungsmessung dieser Silberkonzentrationszelle ergibt 0,458 Volt.

Berechnen Sie die Konzentration der Ag^+-Ionen in der linken Halbzelle und daraus Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid.

Analyse: Für $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ gilt $K_L(AgCl) = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)$

Die linke Halbzelle muss aufgrund der sehr geringen Konzentration an Silberionen die Donatorhalbzelle sein. Die Konzentration an Silberionen dort gilt es zu berechnen. Die Chloridionen-Konzentration dort wird als nahezu unverändert und damit bekannt angesehen: 0,1mol/L

Lösung: $U_{Zelle} = \frac{0{,}059V}{1} \cdot \log \frac{c_A(Ag^+)}{c_D(Ag^+)}$

Gesucht ist zunächst c(Ag^+) in der Donatorhalbzelle

$0{,}458V = 0{,}059V \cdot \log \frac{0{,}1}{c_D(Ag^+)} \Leftrightarrow 7{,}76 = \log \frac{0{,}1}{c_D(Ag^+)} \Leftrightarrow 7{,}76 = \log 10^{-1} - \log c_D(Ag^+)$

$\Leftrightarrow 7{,}76 = -1 - \log c_D(Ag^+) \Leftrightarrow 8{,}76 = -\log c_D(Ag^+) \Leftrightarrow 10^{-8{,}76} = c_D(Ag^+)$

Die Chloridionen-Konzentration in der Halbzelle wird als nahezu unverändert und damit bekannt angesehen: 0,1mol/L

$K_L(AgCl) = 10^{-8{,}76}\,\frac{mol}{l} \cdot 10^{-1}\,\frac{mol}{l} = 1{,}73\ 10^{-10}\,\frac{mol^2}{l^2}$

Übung

An der folgenden galvanischen Zelle wird eine Spannung von 0,06V gemessen: $Pb/PbSO_4$(gesättigt)//Pb^{2+}(0,01 mol/l)/Pb. Berechnen Sie näherungsweise das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat.

G. von Borstel im Team LNCU 2022 unter CC-BY-SA 4.0.

Lösungsansätze

Übung Wasserstoffhalbzellen

U = 0,059V lg $\frac{c_A(H^+)}{c_D(H^+)}$ = 0,059V lg $\frac{10^{-1}}{10^{-4}}$ = 0,18V

Übung Löslichkeitsprodukt Bleisulfat

U = $\frac{0{,}059V}{2}$ lg $\frac{c_A}{c_D}$ = $\frac{0{,}059V}{2}$ lg $\frac{0{,}01mol/l}{c_D}$ = 0,06V

$$\frac{0{,}06V}{0{,}03V} = \lg\frac{0{,}01mol/l}{c_D} = \lg 0{,}01 - \lg c_D$$

$\lg c_D$ = -2-$\frac{0{,}06}{0{,}03}$ = -2-2 = -4

$c_D = 10^{-4}$ mol/l

$c(Pb^{2+}) = 10^{-4}$ mol/l => die Sulfatonen- Konzentration muss genauso groß sein, da Bleisulfat gelöst wurde

$K_L = c(Pb^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 10^{-8}$ mol^2/l^2

G. von Borstel im Team LNCU 2022 unter CC-BY-SA 4.0.