

## Protokoll

# Nernstsche Gleichung und Löslichkeitsprodukt

Richard Möhn

Florian Noack

Januar 2011

### Inhaltsverzeichnis

<b>Vorbetrachtung</b>	<b>1</b>
<b>Durchführung</b>	<b>5</b>
<b>Auswertung</b>	<b>9</b>

### Vorbetrachtung

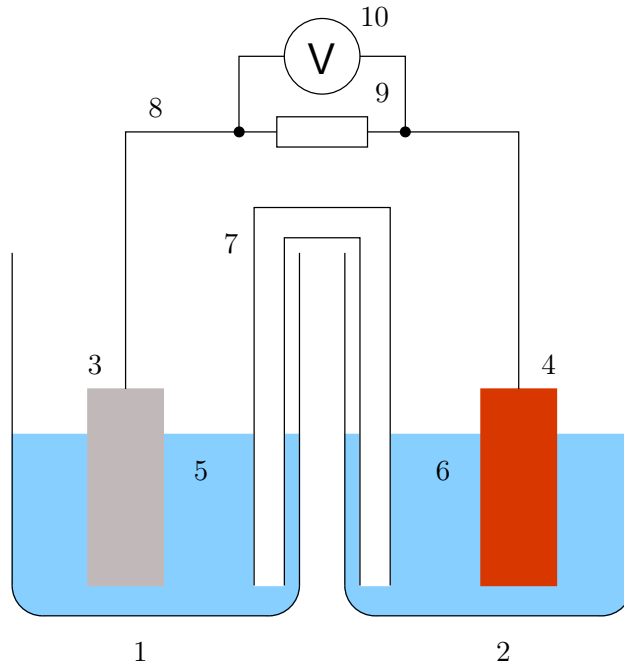
Taucht man ein Metall in seine Metallsalzlösung, so gehen Ionen aus dem Gitter in Lösung. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Die zurückbleibenden Elektronen bewirken eine negative Ladung der Metalloberfläche, wodurch sich polare Wassermoleküle und hydratisierte Metallionen anlagern. Die Grenzschicht Metalloberfläche/angelagerte Ionen nennt man *elektrochemische Doppelschicht*, die Lösung *Elektrolyt*, das in den Elektrolyten tauchende Metallstück *Elektrode* und die Kombination aus Elektrode und Elektrolyt *Halbzelle*.

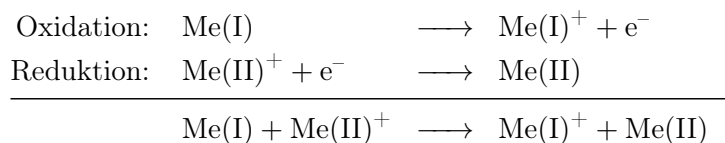
Das Bestreben, Ionen aus dem Gitter in die Lösung abzugeben, ist von Metall zu Metall unterschiedlich stark. Man kann das ausnutzen, indem man Halbzellen verschiedener Metalle so kombiniert, wie das Abbildung 1 zeigt. Dann gehen von der Elektrode mit dem größeren Bestreben, Metallionen abzugeben (*Anode*), Metallionen in Lösung. Die





**Abbildung 1:** Galvanisches Element: 1 – Halbzelle I, 2 – Halbzelle II, 3 – Metallelektrode I, 4 – Metallelektrode II, 5 – Metallsalzlösung I, 6 – Metallsalzlösung II, 7 – Stromschlüssel (Ionenleiter), 8 – elektrischer Leiter, 9 – Verbraucher, 10 – Spannungsmessgerät

verbleibenden Elektronen wandern durch den elektrischen Leiter zu der anderen Elektrode (*Kathode*), wo sie Metallionen aus der Lösung zu Metallatomen reduzieren, die sich an der Elektrode anlagern. Es resultieren ein Stromfluss und eine Spannung. Außerdem handelt es sich hier um eine Redoxreaktion, bei der Oxidation und Reduktion räumlich getrennt sind:



Der Stromschlüssel ermöglicht dabei den Ladungsausgleich zwischen den Lösungen, ohne dass diese sich vermischen.

Um das Bestreben der verschiedenen Elektroden, Metallionen in die Lösung abzugeben, quantitativ zu erfassen, kombiniert man sie jeweils mit einer speziellen Elektrode, der *Standardwasserstoffelektrode* und misst die Spannung. Die gemessene Spannung bezeichnet man als *Standardpotential*  $E^\circ$  der Halbzelle. – Je kleiner das Standardpotential, desto größer das Bestreben, Elektronen abzugeben.

Aus den Standardpotentialen zweier Halbzellen kann man die Spannung berechnen, die aufträte, wenn man jene zu einem galvanischen Element kombinieren würde:

$$U = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode}) \quad (1)$$

Dabei ist  $E^\circ(\text{Kathode})$  das Standardpotential der Halbzelle, in der Kationen reduziert werden,  $E^\circ(\text{Anode})$  das Standardpotential der Halbzelle, in der Kationen durch Oxidation entstehen. Kombiniert man zum Beispiel eine Kupfer/Kupfer(II)-sulfat- und eine Zink/Zink(II)-sulfat-Halbzelle, so berechnet man:

$$U = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) \quad (2)$$

$$= 0,345 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) \quad (3)$$

$$= 1,108 \text{ V} \quad (4)$$

Allerdings ist das Potential einer Halbzelle auch von der Konzentration der Salzlösung abhängig. Nach dem Prinzip von Le Chatelier steigt nämlich das Bestreben eines Metalls, Metallionen in die Lösung abzugeben, je kleiner die Konzentration der Metallionen in der Lösung ist; das Potential sinkt. Man kann also nicht immer mit den Standardpotentialen rechnen, die für eine Metallsalzkonzentration von 1 mol/l angegeben sind. Vielmehr benutzt man die Nernstsche Gleichung, um das *Elektrodenpotential* – es ist auch von der Temperatur abhängig – einer Halbzelle den Bedingungen entsprechend zu ermitteln:

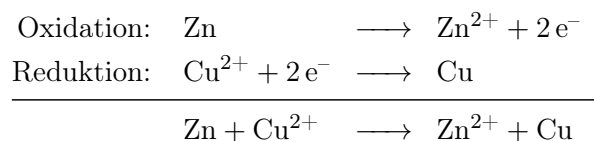
$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad (5)$$

Dabei ist  $E^\circ$  das Standardpotential der Halbzelle,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $F$  die Faraday-Konstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $z$  die Anzahl der Elektronenübergänge pro Formelumsatz,  $c(\text{Ox})$  die Konzentration des Oxidationsmittels und  $c(\text{Red})$  die Konzentration des Reduktionsmittels. Für Standardbedingungen gilt auch:

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad (6)$$

**Daniell-Element** Teilversuch 1 beschäftigt sich mit dem Daniell-Element. Es ist eines der am frühesten verwendeten galvanischen Elemente und besteht aus einer  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ -

und einer  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ -Halbzelle:



Aus den Gleichungen 1 und 6 erhält man durch geeignetes Umformen eine Formel für die Spannung, die sich bei verschiedenen Konzentrationen der Metallsalzlösungen ergibt:

$$U = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} \quad (7)$$

**Konzentrationselement** Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials ermöglicht auch, ein galvanisches Element durch Kombination zweier gleichartiger Halbzellen aufzubauen, indem man unterschiedlich konzentrierte Metallsalzlösungen verwendet. Die Spannung der in Teilversuch 2 zu untersuchenden galvanischen Zelle aus zwei  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Halbzellen ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$U = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)} \quad (8)$$

Wie man sieht, ist die Spannung eines Konzentrationselements nicht mehr von den Standardpotentialen der Halbzellen abhängig.

Konzentrationselemente werden auch verwendet, um die Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Salze auszurechnen. Dazu kombiniert man eine Halbzelle mit bekanntem Elektrodenpotential mit einer zweiten Halbzelle. Die Metallsalzlösung dieser zweiten Halbzelle ist mit Bodensatz gesättigt, sodass die Gleichgewichtskonzentrationen des Löslichkeitsproduktes herrschen. Dieses kann man dann mit der Nernstschen Gleichung aus der gemessenen Spannung berechnen.

In Teilversuch 3 soll das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ermittelt werden. Hierzu wird die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Halbzelle, deren Konzentration zu ermitteln ist, mit einer  $\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ -Halbzelle der Konzentration  $0,01 \text{ mol/l}$  kombiniert. Das Elektrodenpotential dieser Zelle beträgt:

$$E(\text{AgNO}_3/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgNO}_3/\text{Ag}) + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{1 \text{ mol/l}} \quad (9)$$

$$= 0,80 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg 0,01 \quad (10)$$

$$= 0,682 \text{ V} \quad (11)$$

Für das gesamte Element gilt:

$$U = E(\text{AgNO}_3/\text{Ag}) - E(\text{AgCl}/\text{Ag}) \quad (12)$$

$$\Leftrightarrow E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E(\text{AgNO}_3/\text{Ag}) - U \quad (13)$$

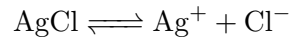
Aus  $E(\text{AgCl}/\text{Ag})$  kann man mit Gleichung 6 die Silberionenkonzentration ausrechnen:

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{1 \text{ mol/l}} \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{1 \text{ mol/l}} = \frac{E(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0,059 \text{ V}} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow c(\text{Ag}^+) = e^{\frac{E(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{0,059 \text{ V}}} \text{ mol/l} \quad (16)$$

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ergibt sich mit der Reaktionsgleichung



zu

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-). \quad (17)$$

Da in Teilversuch 3 zusätzlich zu den Chlorid-Ionen aus dem Silberchlorid noch solche aus Kaliumchlorid zugegen sind, muss man korrigieren:

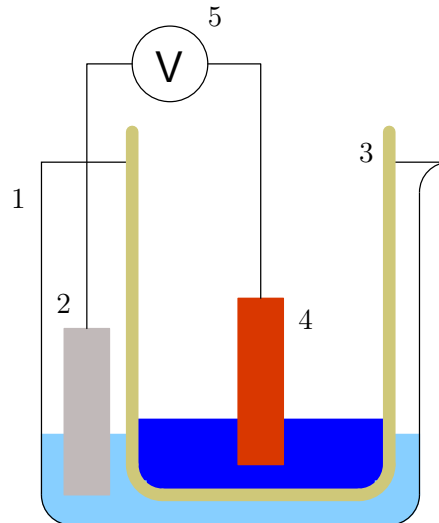
$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot (c(\text{Cl}^-) + c(\text{KCl})) \quad (18)$$

Außerdem gilt nach obiger Reaktionsgleichung  $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+)$  und es folgt letztendlich die Gleichung für das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid:

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot (c(\text{Ag}^+) + c(\text{KCl})) \quad (19)$$

## Durchführung

Vor der Durchführung der jeweiligen Messungen werden die Kupfer- und die Silberelektrode gereinigt, indem man sie kurz in halbkonzentrierte Salpetersäure taucht und dann abwischt. Für die Zinkelektrode verwendet man halbkonzentrierte Salzsäure.



**Abbildung 2:** Daniell-Element: 1 – Becherglas mit Zink(II)-sulfat-Lösung, 2 – Zink-Elektrode, 3 – Tonzylinder mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung, 4 – Kupferelektrode, 5 – Spannungsmessgerät

### Teilversuch 1: Daniell-Element

**Versuchsvorschrift** Man füllt ein Becherglas etwa fingerbreit mit Zink(II)-sulfat-Lösung. Hinein stellt man einen Tonzylinder, der vorher mit destilliertem Wasser gespült und getränkt wurde, und befüllt diesen ebenfalls fingerbreit mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung. In die Lösungen stellt man die jeweiligen Metallelektroden, die über das Spannungsmessgerät miteinander verbunden sind. (Versuchsaufbau siehe Abbildung 2.)

Nun misst man die Zellspannung für verschiedene Elektrolytkonzentrationen, indem man die Metallsalzlösungen in geeigneter Folge austauscht.

#### Chemikalien:

- Zink(II)-sulfat-Lösung 1 mol/l, 0,1 mol/l, 0,01 mol/l
- Kupfer(II)-sulfat-Lösung 1 mol/l, 0,1 mol/l, 0,01 mol/l

#### Geräte:

- Kupferblech
- Zinkblech
- Becherglas
- Tonzylinder
- destilliertes Wasser
- Spannungsmessgerät

**Tabelle 1:** Daniell-Element: Messwerte

$c(\text{CuSO}_4)$ in mol/l	$c(\text{ZnSO}_4)$ in mol/l	$U$ in mV (errechnet)	$U$ in mV (gemessen)	Abweichung des Mess- werts in %
0,01	0,01	1108	1069	-4
0,01	0,1	1078	1065	-1
0,01	1	1049	1050	0
0,1	0,01	1138	1175	+3
0,1	0,1	1108	1150	+4
0,1	1	1078	1131	+5
1	0,01	1167	1088	-7
1	0,1	1138	1094	-4
1	1	1108	1061	-5

- Kabel
- zwei Krokodilklemmen

**Messwerte** Siehe Tabelle 1.

## Teilversuch 2: Konzentrationselement

**Versuchsvorschrift** In zwei kleine Bechergläser wird jeweils sehr wenig Silbernitratlösung gefüllt. Die Lösungen werden über einen mit gesättigter Kaliumnitratlösung getränkten Filterpapierstreifen miteinander verbunden. Dann stellt man jeweils ein Silberblech hinein und verbindet diese Elektroden über ein Spannungsmessgerät.

Nun misst man die Zellspannung für verschiedene Elektrolytkonzentrationen, indem man die Silbernitratlösungen in geeigneter Folge austauscht.

### Chemikalien:

- Silbernitratlösung 0,1 mol/l, 0,01 mol/l, 0,001 mol/l
- gesättigte Kaliumnitratlösung

### Geräte:

- zwei Silberbleche
- Filterpapierstreifen
- zwei kleine Bechergläser

**Tabelle 2:** Konzentrationselement: Messwerte

$c(\text{AgNO}_3)$ in mol/l		$U$ in mV (errechnet)	$U$ in mV (gemessen)	Abweichung des Mess- werts in %
0,1	0,1	0	6	—
0,1	0,01	59	50	-18
0,1	0,001	118	86	-37
0,01	0,01	0	0	0
0,01	0,001	59	54	-9

- destilliertes Wasser
- Spannungsmessgerät
- Kabel
- zwei Krokodilklemmen

**Messwerte** Siehe Tabelle 2.

### Teilversuch 3: Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid

**Versuchsvorschrift** Zuerst stellt man Silberchlorid her, indem man Silbernitratlösung mit Salzsäure versetzt, den Niederschlag abzentrifugiert und wäscht. Den erhaltenen Stoff gibt man in ein kleines Becherglas und füllt wenig Kaliumchloridlösung dazu. In ein zweites Becherglas gibt man sehr wenig Silbernitratlösung. Die Lösungen werden über einen mit Kaliumnitratlösung getränkten Filterpapierstreifen miteinander verbunden. Dann stellt man jeweils ein Silberblech hinein und verbindet diese Elektroden über ein Spannungsmessgerät. Nachdem man das Silberchlorid in dem einen Becherglas aufgewirbelt hat, liest man die Zellspannung ab.

#### Chemikalien:

- Silbernitratlösung 0,01 mol/l
- Kaliumchloridlösung 0,01 mol/l
- gesättigte Kaliumnitratlösung
- verdünnte Salzsäure

#### Geräte:

- zwei Silberbleche



- Filterpapierstreifen
- zwei kleine Bechergläser
- destilliertes Wasser
- Zentrifugenglas
- Glasstab
- Spannungsmessgerät
- Kabel
- zwei Krokodilklemmen

**Messwerte** Die gemessene Zellspannung betrug 340 mV.

## Auswertung

### Teilversuch 1: Daniell-Element

Für diesen Versuch hatten wir die Arbeit unter den Praktikumsgruppen aufgeteilt: Jeder bekam eine Konzentration für das Kupfer(II)-sulfat und führte die Messung nur für drei verschiedene Zinn(II)-sulfat-Konzentrationen durch. Das erklärt, warum die prozentualen Abweichungen der Messwerte von den errechneten Spannungen zwischen den Gruppen so stark schwanken: Man arbeitet unterschiedlich sorgfältig und Geräte, insbesondere Messgeräte, verursachen verschieden große Fehler. Es ist durchaus auch möglich, dass die Temperatur, die ja das Elektrodenpotential beeinflusst, zwischen den Arbeitsplätzen differiert.

Aber die Arbeitsteilung erklärt nicht die Schwankungen innerhalb der Gruppen. Das Ansteigen der Abweichung, das man bei der Gruppe mit der 0,1-molaren Kupfer(II)-sulfat-Lösung (wir) beobachtet, kann man damit begründen, dass die Lösungen immer wieder ausgetauscht werden, aber man beispielsweise der Tonzylinder nicht richtig reinigen kann, sodass noch Lösung einer anderen Konzentration daran haftet.

Auch die erste Gruppe mit der 0,01-molaren Kupfer(II)-sulfat-Lösung könnte bei der ersten Messung noch ungeschickt gearbeitet haben und dann besser geworden sein. Oder die Schwankung ist auf die allgemeine Messungenauigkeit des Systems zurückzuführen.

Sehr ungewöhnlich ist hingegen bei der dritten Gruppe, dass die Spannung mit der 0,01-molaren Zink(II)-sulfat-Lösung höher ist als die mit der 0,1-molaren. Möglicherweise hat man hier die Werte in der falschen Reihenfolge aufgeschrieben.

Alles in allem ist es also zwar arbeits- und materialsparender, die Arbeit aufzuteilen. Hier sollte man aber davon absehen, um konsistente Messwerte zu erhalten.

## Teilversuch 2: Konzentrationselement

Bei diesem Versuch fällt zuerst die große prozentuale Abweichung der Messwerte vom errechneten Wert auf. Man muss aber beachten, dass die Spannungen viel kleiner sind als beispielsweise in Teilversuch 1 und daher geringe Unterschiede größere Auswirkungen haben. Dort lag beispielsweise der zweitkleinste absolute Fehler bei 13 mV und bewirkte nur ein Prozent bei der Abweichung. Dagegen schlagen hier 5 mV Differenz gleich mit neun Prozent zu Buche.

Man müsste bei diesem Versuch also viel genauer arbeiten als beim vorigen. Das zeigt sich am allerersten Messwert: Wegen der gleichen Konzentrationen sollte eigentlich eine Spannung von 0 mV gemessen werden. Es genügt aber schon ein geringer Konzentrationsunterschied, um eine – eigentlich verschwindend kleine – Spannung von 6 mV zu erzeugen. Außerdem wurde die Salzbrücke immer wiederverwendet, obwohl sie Silberionen aufnehmen und in die nächste Lösung abgeben kann. Und schließlich sind die Messgeräte gar nicht hinreichend genau.

Die Messwerte sind also, obwohl die prozentuale Abweichung zu den errechneten Werten groß ist, gar nicht so schlecht.

## Teilversuch 3: Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid

Aus der gemessenen Spannung von 340 mV resultiert nach den Gleichungen 11 und 13 ein Elektrodenpotential der Ag/AgCl-Halbzelle von:

$$E(\text{Ag}/\text{AgCl}) = 682 \text{ mV} - 340 \text{ mV} \quad (20)$$

$$= 342 \text{ mV} \quad (21)$$

Damit ergibt sich nach Gleichung 16:

$$c(\text{Ag}^+) = e^{\frac{342 \text{ mV} - 800 \text{ mV}}{59 \text{ mV}}} \text{ mol/l} \quad (22)$$

$$= 10^{-7,76} \text{ mol/l} \quad (23)$$

$$= 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \quad (24)$$

Daraus und aus der Kaliumchloridkonzentration von 0,01 mol/l lässt sich mit Gleichung 19 schließlich das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid berechnen:

$$K_L(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot (1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} + 10^{-2} \text{ mol/l}) \quad (25)$$

$$= 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (26)$$

Es ist erstaunlich, wie genau das den tabellierten Wert von  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  trifft. Schließlich waren der Versuchsaufbau primitiv und das Messgerät kein besonderes. Außerdem hatten wir die Salzbrücke vom vorherigen Versuch verwendet, nicht kontrolliert, ob das Silberchlorid neutral ist und das Salz ließ sich nur in Bröckchen aufwirbeln, da es in der Zentrifuge stark verdichtet worden war. Offensichtlich ist die Galvanometrie also ein sehr robustes Verfahren zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes.

## Literatur

Die Standardpotentiale von  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  stammen aus dem Skript, das wir erhalten haben. Das Standardpotential von  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  und das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid sind der *Formelsammlung*, PAETEC Verlag für Bildungsmedien, Berlin, 4. Aufl., 2004 entnommen.

## Kolophon

Dieses Protokoll wurde mit  $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X} 2_{\epsilon}$  unter Verwendung der Dokumentenklasse `scrartcl` von Markus Kohm erstellt. Der Satz der Summenformeln und Reaktionsgleichungen wurde durch die Pakete `mhchem` von Martin Hensel und `chemexec` von Clemens Niederberger stark erleichtert. Die Graphiken wurden mit dem Programm Xfig erstellt.