

Elektrochemie [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 3. März 2019

Versuchsdurchführung am: 05. März 2019

Gruppe, Matrikelnummer: 3, 11805747

Lehrveranstaltung: PR Allgemeine Chemie A

Institut: Allgemeine, Anorganische
und Theoretische Chemie

Assistent: Pann Johann

Zusammenfassung

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Motivation

Redoxreaktionen kommen in beinahe allen Bereichen der Chemie vor. Auch in der Industrie werden Redoxreaktionen z. B. zur Herstellung wichtiger Chemikalien verwendet, wie etwa die Darstellung von NaOH im Rahmen der Elektrolyse einer Kochsalzlösung [2]. Ein tieferes Verständnis dieser Reaktionen ist somit absolut vonnöten.

Das physikalische Prinzip hinter den Redoxreaktionen ist die Übertragung von Elektronen, damit die Elemente stabilere Zustände erreichen. In der Spannungsreihe werden die Elemente nach ihrer Tendenz, Elektronen aufzunehmen klassifiziert.

1.2 Ziel des Experiments

Auf Basis der obigen Überlegungen ist das Ziel, ein besseres Verständnis der Redoxchemie zu erhalten. Dabei werden zuerst die Potentiale dreier galvanischer Zellen bestimmt. Anschließend wird die Faraday-Konstante bestimmt, die für Elektrolysen von Bedeutung ist. Zum Abschluss werden das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{f})}$ und die Komplexbildungskonstante von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bestimmt. Die erhaltenen Daten sollen mit den Literaturwerten verglichen werden.

2 Experimenteller Teil

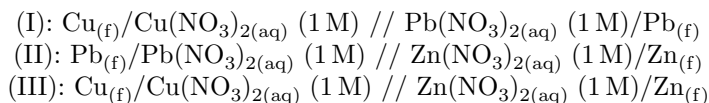
2.1 Verwendete Materialien

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien für alle beschriebenen Experimente

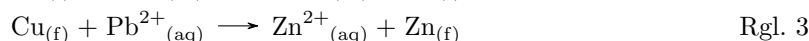
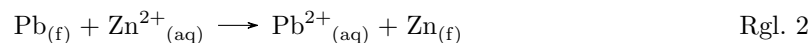
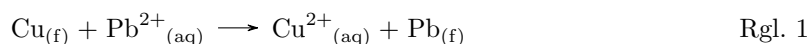
Geräte	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
2 100 ml Bechergläser		1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	
100 ml Rundkolben		1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	
(10.00 ± 0.05) ml Vollpipette		1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	
(10.0 ± 0.1) ml Bürette		1 M KNO_3 -Lösung	
Stromschlüssel		konz. HCl	
Voltmeter		0.1 M CuSO_4 -Lösung	
Zn-Stab		0.1 M KOH-Lösung	
Pb-Stab		deionisiertes Wasser	
Cu-Plättchen		Cu-Stab	
Schleifpapier		Pb-Stab	
		Zn-Stab	

2.2 Untersuchung von elektrochemischen Zellen unter Standardbedingungen

Kupfer ($\Delta E_{\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$) ist ein edles Metall und kann von den unedleren Metallen Blei ($\Delta E_{\text{Pb}}^0 = -0.763 \text{ V}$) und Zink ($\Delta E_{\text{Zn}}^0 = -0.126 \text{ V}$) reduziert werden¹. In diesem Experiment werden die Potentiale von drei galvanischen Zellen bestimmt:



Die zugehörigen Redoxgleichungen können wie folgt angegeben werden:



Da alle Reaktanden in Standardkonzentration vorliegen ($c_i = 1 \text{ M}$), können die gemessenen Potentiale mit den theoretischen Standardpotentialen, die aus Literaturwerten errechnet wurden, verglichen werden. Die theoretischen Standardpotentiale der Reaktionen können dabei wie in (1) angeführt berechnet werden.

$$\Delta E_{\text{Lit.}}^0 = \Delta E_{\text{Red.}}^0 - \Delta E_{\text{Ox.}}^0 \quad (1)$$

Die Nernstgleichung (2)² gibt einerseits die Abhängigkeit des Potential von Temperatur und Konzentration der beteiligten Spezies an. Andererseits eignet sie sich, um die Gleichgewichtskonstante einer Redoxreaktion zu berechnen.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Lit.}}^0 - \frac{R * T}{z * F} * \ln Q \quad (2)$$

Die Gibbs Energie kann aus ΔE berechnet werden ($\Delta G = -z * F * \Delta E$). Im Gleichgewicht ($Q = K$) ist $\Delta G = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta E = 0 \text{ V}$. Eingesetzt in die Nernstgleichung kann nun durch umformen die Gleichgewichtskonstante berechnet werden:

$$K = e^{\frac{zF}{RT} * \Delta E_{\text{Lit.}}^0} \quad (3)$$

2.2.1 Versuchsdurchführung

Zunächst wurden die jeweiligen Metallelektroden (Cu-Plättchen, Zink- und Bleistab) mit Schleifpapier gesäubert³ und anschließend etwas konz. HCl gereinigt. Die Metallelektroden wurden jeweils in ein 100 mL Becherglas gegeben und dieses mit ca. 30 mL der zugehörigen 1 M Salzlösung befüllt. Der Stromschlüssel wurde mit 1 M KNO_3 -Lösung unter Vermeidung von Luftblasen befüllt und in

¹die angegebenen Standardpotentiale wurden [3, S. 881] entnommen

² $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$, z = Anzahl an übertragenen Elektronen, Q = Massenwirkungsgesetz nicht im Gleichgewicht [3]

³um eine etwaige Oxidschicht zu entfernen

die beiden als Halbzellen fungierenden Bechergläser gestellt⁴. Das Voltmeter wurde an die beiden Metallelektroden angeschlossen. Nachdem sich der Messwert stabilisiert hatte (ca. 5 s, wurde er abgelesen.

Die Messung der Potentialdifferenzen wurde pro galvanischem Element dreimal wiederholt, wobei die Metallelektroden zwischen jeder Messung wie oben beschrieben gründlich gesäubert wurde, um unerwünschte kinetische Effekte an den Oberflächen möglichst zu vermeiden.

2.2.2 Messergebnisse und Literaturwerte

In Tabelle 2 sind alle Messwerte, die im Rahmen der Versuchsdurchführung wie in 2.2.1 beschrieben, gemessen wurden.

Tabelle 2: Messdaten

$\Delta E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+} // \text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}$ in V	$\Delta E^0_{\text{Pb/Pb}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$ in V	$\Delta E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$ in V

2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3 werden die aus 2 errechneten, gemessenen Standardpotentiale aufgelistet und mit zugehörigen Literaturwerten verglichen. Die angegebenen thermodynamischen Gleichgewichtskonstante wurden aus dem Literaturwert nach (3) berechnet und zeigen, dass das Gleichgewicht aller drei Reaktionen stark auf Seite der Produkte liegt. Die Unterschiede der gemessenen von den Literaturwerten kann durch Verunreinigungen erklärt werden.

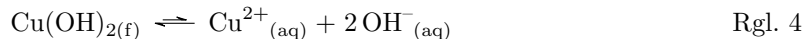
Tabelle 3: Messdaten und Literaturwerte

Zelle	$\Delta E^0_{\text{exp.}}$ in V	$\Delta E^0_{\text{Lit.}}$ in V	$K_{\text{Lit.}}$
Cu/Cu ²⁺ // Pb ²⁺ /Pb	0.50 ± 0.01 ($s =$; $N = 3$; $\alpha = 0.95$)	0.463	
Pb/Pb ²⁺ // Zn ²⁺ /Zn	0.50 ± 0.01 ($s =$; $N = 3$; $\alpha = 0.95$)	0.637	
Cu/Cu ²⁺ // Zn ²⁺ /Zn	0.50 ± 0.01 ($s =$; $N = 3$; $\alpha = 0.95$)	1.10	

⁴es wurde darauf geachtet, dass er in beide Lösungen ungefähr gleich tief eintauchte

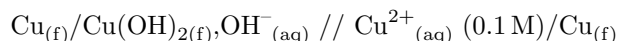
2.3 Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{f})}$

$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{f})}$ löst sich wie in 4 beschrieben. Das Löslichkeitsprodukt berechnet sich wie in (4) angeführt.



$$K_L = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] * [\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}]^2 \quad (4)$$

Ist die Konzentration von $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ im Gleichgewicht bekannt, kann durch Messen von $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]$ das gesuchte Löslichkeitsprodukt berechnet werden. Dazu wurde die folgende galvanische Zelle verwendet:



Die Spannung dieser Zelle kann mithilfe der Nernstgleichung berechnet werden. Da es sich um eine sogenannte Konzentrationszelle handelt⁵, ist $\Delta E^0 = 0 \text{ V}$ und die Nernstgleichung vereinfacht sich zu:

$$\Delta E = -\frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Anode}}}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}}} \quad (5)$$

Die Konzentration von Cu^{2+} im Kathodenraum ist bekannt ($[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}} = 0.1 \text{ M}$). Durch umformen 5 von erhält man einen Ausdruck, mit dem die Konzentration von Cu^{2+} im Anodenraum berechnet werden kann:

$$[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Anode}} = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}} * e^{-\frac{\Delta E * z * F}{R * T}} \quad (6)$$

Nun kann das gesuchte Löslichkeitsprodukt berechnet werden:

$$K_L = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}} * e^{-\frac{\Delta E * z * F}{R * T}} * [\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}]^2 \quad (7)$$

2.3.1 Versuchsdurchführung

Je ein 100 mL Becherglas wurde mit 50 mL einer 0.1 M CuSO_4 bzw. 50 mL einer 0.1 M KOH. Als Stromschlüssel wurde derselbe wie in 2.2.1 verwendet. Dieser wurde in etwa gleich tief in beide Bechergläser eingetaucht. Zwei Cu-Elektroden wurden mit Schleifpapier und konz. HCl gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült⁶. Nach dem Trocknen wurden sie an das Voltmeter angeschlossen und in die beiden Bechergläser getaucht. Die Spannung wurde notiert⁷. Es wurden zwei weitere Messungen nach dem gleichen Prinzip durchgeführt.

Anschließend wurde die oben beschriebene Messung mit 1 M KOH durchgeführt.

⁵bei einer Konzentrationszelle wird die Redoxreaktion nur durch einen Konzentrationsunterschied hervorgerufen

⁶um keine störenden Ionen in die Zelle zu bringen

⁷es wurde darauf geachtet, die Spannung unmittelbar nach dem Eintauchen in die Lösung zu messen, da es durch Polarisierungseffekte sehr schnell zur Spannungsänderung kommt

2.3.2 Messergebnisse

Tabelle 4: Messdaten

$\Delta E^0_{\text{Cu/Cu(OH)}_2/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ in V für 0.1 M KOH	$\Delta E^0_{\text{Cu/Cu(OH)}_2/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ in V für 1 M KOH

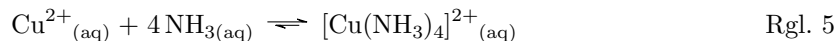
2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5: Messergebnisse und daraus errechnete Größen

	$\Delta E^0_{\text{Cu/Cu(OH)}_2/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ in V	$[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{eq.}$ in M	K_L
0.1 M KOH	0.50 ± 0.01 ($s = ; N = 3; \alpha = 0.95$)	0.463	
1 M KOH	0.50 ± 0.01 ($s = ; N = 3; \alpha = 0.95$)	0.463	

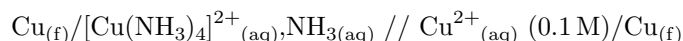
2.4 Bestimmung der Komplexbildungskonstante von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Kupfer reagiert mit Ammoniak unter Bildung eines Tetramminkupfer-(II) Komplexes. Die entsprechende Komplexbildungskonstante lässt sich wie in dargestellt berechnen.



$$\beta = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}]}{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} * 4\text{NH}_{3(\text{aq})}} \quad (8)$$

Um diese Komplexbildungskonstante zu berechnen, kann folgende galvanische Zelle verwendet werden:



Liegt Ammoniak im Überschuss vor, kann angenommen werden, dass die Konzentration von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$ annähernd konstant bleibt. Dennoch ist aufgrund des Gleichgewichts etwas $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ in Lösung. Durch Messung des Zellpotentials kann mithilfe der Nernstgleichung dessen Konzentration berechnet werden. Es handelt sich wieder um eine Konzentrationszelle!

$$\Delta E = -\frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Anode}}}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}}} \quad (9)$$

Die Konzentration von Kupfer im Kathodenraum ist bekannt ($[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}} = 0.1 \text{ M}$). Somit kann die gesuchte Kupferkonzentration im Anodenraum berechnet werden:

$$[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Anode}} = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{Kathode}} * e^{-\frac{\Delta E * z * F}{R * T}} \quad (10)$$

Des weiteren kann angenommen werden, dass die Konzentration von Ammoniak konstant bleibt ($[\text{NH}_{3(\text{aq})}] = 1 \text{ M}$). Die Konzentration vom Komplex kann ebenfalls berechnet werden und daraus die Komplexbildungskonstante durch einsetzen der Konzentrationen in (8).

2.4.1 Versuchsdurchführung

In einem 100 mL Becherglas wurden 50 mL⁸ 1 M NH_3 -Lösung und 0.25 mL⁹ 0.1 M CuSO_4 -Lösung vermengt. Ein weiteres 100 mL Becherglas wurde mit 50 mL¹⁰ einer 0.1 M CuSO_4 -Lösung gefüllt. Der Stromschlüssel wurde wie bereits zuvor mit 0.1 M KNO_3 -Lösung gefüllt und in die beiden Bechergläser gestellt. Die mit Schleifpapier und konz. HCl gesäuberten und mit deionisiertem Wasser gespülten Cu-Elektroden wurden nach dem Trocknen an das Voltmeter angeschlossen und in die beiden Bechergläser gegeben. Die gemessene Spannung wurde notiert. Nach entsprechender Reinigung der Elektroden mit Schleifpapier und HCl wurde die Messung weitere zweimal durchgeführt.

⁸Vollpipette

⁹Bürette

¹⁰Vollpipette

2.4.2 Messergebnisse

Tabelle 6: Messdaten

ΔE in V	$[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]$ in M

2.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentration von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$ wird wie folgt berechnet:

$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}] = \frac{0.025 * 0.1}{0.05025} = 5 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (11)$$

Die weiteren, aus 6 erhaltenen Werte lauten: $\Delta E = (0.520 \pm 0.003) \text{ V}(s = ; N = 3; \alpha = 0.95)$, $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = (0.52 \pm 1.80) \times 10^{-19} \text{ M}(s = ; N = 3; \alpha = 0.95)$.

Mit $[\text{NH}_{3(\text{aq})}] = 1 \text{ M}$ errechnet sich daraus die gesuchte Komplexbildungskonstante durch einsetzen in (8): $\beta = (1.40 \pm 0.03) \times 10^{14} \text{ V}(s = ; N = 3; \alpha = 0.95)$.

Reaktionsverzeichnis

Reaktion Rgl. 1	3
Reaktion Rgl. 2	3
Reaktion Rgl. 3	3
Reaktion Rgl. 4	5
Reaktion Rgl. 5	7

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Viertl et al. *Versuchsvorschriften PR Allgemeine Chemie - Universität Innsbruck*. 2019 (siehe S. 1).
- [2] chemie.de. 2019. URL: http://www.chemie.de/lexikon/Chloralkali-Elektrolyse.html#2._Amalgamverfahren.html (siehe S. 1).
- [3] James Keeler Peter Atkins Julio de Paula. *Physical Chemistry*. 11th. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2018 (siehe S. 3).

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1	Materialienliste, Quelle: Autor	2
2	Messdaten, Quelle: Autor	4
3	Messdaten und Vergleiche mit der Literatur, Quelle: Autor	4
4	Messdaten der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes, Quelle: Autor	6
5	Messergebnisse der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes, Quelle: Autor	6
6	Messdaten der Bestimmung der Komplexbildungskonstante, Quelle: Autor	8