

Bestimmung der reversiblen Zellspannung E (EMK) eines DANIELL - Elementes bei Variation der Cu²⁺- und Zn²⁺- Aktivitäten nach verschiedenen Methoden

1. Aufgabenstellung

- 1.1. Bestimmung der reversiblen Zellspannungen über Widerstandsmessungen nach der direkten POGGENDORFFschen Kompensationsmethode
- 1.2. Bestimmung der reversiblen Zellspannungen über Widerstandsmessungen nach der indirekten POGGENDORFFschen Kompensationsmethode jeweils gegen eine Ag/AgCl-Bezugselektrode

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Redoxreaktionen

Chemische Reaktionen $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$ lassen sich thermodynamisch mit der VAN'T HOFFschen Reaktionsisothermen (1) beschreiben:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^o + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \Delta_R G^o + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} = \Delta_R G^o + RT \ln Q \quad (1)$$

mit Freier Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in (kJ/mol), Freier Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^o$ in (kJ/mol), Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol K}$, Temperatur T in (K), stöchiometrische Koeffizienten v_i (Vorzeichen: Edukte negativ, Produkte positiv), Aktivitäten a (dimensionslos) und Reaktionsquotient Q .

Redoxreaktionen (elektrochemisch realisiert in Zellen, Elementen oder 2-Elektrodenanordnungen) setzen sich immer aus zwei korrespondierenden Redoxpaaren zusammen, die jeweils ein nicht messbares Einzelpotential (Halbzelle oder Elektrode) darstellen und elektrochemisch miteinander kombiniert die jetzt messbare reversible Zellspannung E bilden. Diese reversible Zellspannung E (früher EMK oder ΔE) ergibt multipliziert mit der transportierten elektrischen Ladung $z F$ die elektrische Energie, die im elektrochemischen Gleichgewicht stromlos gemessen wird und der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ entspricht:

$$\Delta_R G = -zFE \quad \text{und} \quad \Delta_R G^o = -zFE^o \quad (2)$$

Gleichung (1) und (2) zu (3) kombiniert ergibt die NERNSTsche Gleichung für eine Redoxreaktion mit

$$E^o = -\frac{\Delta_R G^o}{zF} :$$

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} = E^o - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (3)$$

Bei exergonen Reaktionen mit negativem $\Delta_R G$ ist entsprechend (2) E positiv d.h. diese Reaktionen laufen aus thermodynamischer Sicht freiwillig ab. Ist der chemische Gleichgewichtszustand erreicht, wird $\Delta_R G = 0$ bzw. $E = 0$ und der Reaktionsquotient Q wird zur Gleichgewichtskonstanten K :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln K = 0 \text{ und damit: } \ln K = \frac{E^{\circ} z F}{RT} \text{ und bei } 25^{\circ}\text{C: } \lg K = \frac{E^{\circ} z}{0,059V} \quad (4)$$

mit Standard-Redoxpotentialdifferenz E° in (V), Anzahl der bei einem Formelumsatz ausgetauschten Elektronen z , Faradaykonstante $F = 96485 \text{ As/mol}$, Gaskonstante $R = 8,314 \text{ VAs/mol K}$, Temperatur in K und $\ln = 2,303 \lg$. Anhand Gleichung (4) lässt sich bei Kenntnis von E° (gleich der Differenz der Einzelpotentiale e° der beiden beteiligten Redoxpaare, diese sind in der elektrochemischen Spannungsreihe tabelliert) die Lage des Gleichgewichtes und die Gleichgewichtskonstante K berechnen. Dabei sind 3 Fälle zu unterscheiden: $E^{\circ} > 0 \rightarrow K > 1$; $E^{\circ} < 0 \rightarrow K < 1$ oder $E^{\circ} = 0 \rightarrow K = 1$ entsprechend liegt das chemische Gleichgewicht rechts, links oder genau in der Mitte mit jeweils 50%.

Diese allgemeine Ableitung soll jetzt auf die folgende Redoxreaktion (5)



angewendet werden, die im zu untersuchenden DANIELL-Element (Abb.1) potentialbestimmend ist. Hier sind alle stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_i = 1$. Aus der Spannungsreihe entnehmen wir folgende Standardeinzelpotentiale e° bei 25°C für beide beteiligten Redoxpaare unserer Redoxreaktion: $e^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,337 \text{ V}$ und $e^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,763 \text{ V}$. Kombiniert man nun beide Halbzellen zu einer elektrochemischen Zelle unter Standardbedingungen (alle Aktivitäten $a = 1$, $T = 298 \text{ K}$), dann subtrahiert man das negativere Anodenpotential Zn^{2+}/Zn (-Pol) von dem positiveren Kathodenpotential Cu^{2+}/Cu (+Pol) und erhält damit eine positive Potentialdifferenz $E^{\circ} = e^{\circ}_K - e^{\circ}_A$. Nach der Stockholmer Konvention von 1953 wird das Zellsymbol mit $(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu})$ formuliert, wobei die Kathode rechts und Anode links steht. Die senkrechten Striche deuten die Phasengrenzen an, hier fest \mid flüssig \parallel flüssig \mid fest. Damit ergibt sich $E^{\circ} = e^{\circ}_{\text{rechts}} - e^{\circ}_{\text{links}} = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$.

Bei einer positiven Potentialdifferenz liegt das Gleichgewicht unserer Redox- oder Zellreaktion erwartungsgemäß auf der rechten Seite, hier mit $z = 2$ und bei 298 K ist:

$$\lg K = \frac{1,1V \cdot 2}{0,059V} = 37,3 \text{ und } K = 10^{37,3} \quad (6)$$

Zur Vorhersage, ob eine Redox- oder Zellreaktion freiwillig abläuft, gilt folgender Merksatz:

„ Die oxidierte Form des Redoxpaares mit dem positiveren Einzelpotential oxidiert die reduzierte Form des Redoxpaares mit dem negativeren Einzelpotential “. Hier verläuft also unsere oben formulierte Redoxreaktion des galvanischen DANIELL-Elementes freiwillig und gibt nutzbare Energie ab, umgekehrt formuliert würde sie nur durch Energiezufuhr in Elektrolysezellen erzwungen ablaufen (vgl. PCL2-5).

In der Regel sind die Aktivitäten $a \neq 1$, dann berechnet sich die aktivitätsabhängige Zellspannung E mit der NERNSTschen Gleichung (3). Mit temperaturunabhängigen Molalitäten b oder temperaturabhängigen Konzentrationen c ergeben sich die dimensionslosen Aktivitäten a durch Multiplikation von b/b_0 (c/c_0) mit den entsprechenden mittleren Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} (f'_{\pm}) gemäß (7):

$$a = f_{\pm} \cdot \frac{b}{b_0} \text{ oder } a = f'_{\pm} \cdot \frac{c}{c_0} \quad (7)$$

Für die reversible Zellspannung E des DANIELL-Elementes in Abbildung 1 ergibt sich dann mit Gleichung (3) folgenden Ausdruck (die Aktivitäten der reinen Elementphasen sind immer Eins, also $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$ und $v_{\text{Cu}^{2+}} = v_{\text{Zn}^{2+}}$ hier auch = 1):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (8)$$

Gleichung (8) lässt sich auch über die Differenz der NERNSTschen Gleichungen für die Halbzellenpotentiale der beiden Redoxpaare gemäß Gleichung (5) formulieren:

$$E = e_{\text{rechts}} - e_{\text{links}} = e^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (8a)$$

Bei der elektrochemischen Messung des Zellpotentials E eines galvanischen Elementes werden immer 2 Elektroden miteinander kombiniert und zur Aufrechterhaltung des elektrochemischen Gleichgewichtszustandes wird E durch ein exakt gleichgroßes, aber entgegen gerichtetes Potential kompensiert. Bei genauer Kompensation fließt kein Strom. Bei Stromfluss, sowohl in galvanischer als auch elektrolytischer Richtung, bilden sich äußere und innere Widerstände sowie elektrochemische Umsätze, die das zu messende E verändern würden.

2.2. Elektroden (Halbzellen oder Redoxpaare)

2.2.1 Elektroden 1. Art

Das potentialbestimmende Gleichgewicht dieser Elektroden hängt jeweils von der oxidierten und reduzierten Form des Redoxpaares ab, also $v_{\text{ox}} \text{ox} + e^{-} \rightleftharpoons v_{\text{red}} \text{red}$. Hierzu gehören alle Metallelektroden mit der Metallphase als reduzierte Form (red), die in ihre Metallionenlösung (oxidierte Form ox) eintaucht z.B. Zn/Zn^{2+} oder Ag/Ag^{+} . Redoxelektroden benötigen ein inertes Elektronentransfermaterial (Platin, Gold, glassy carbon), da beide Formen in Lösung vorliegen z.B. Pt-Stab in einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung oder Pt-Stab in einer Chinon/ Hydrochinon-Lösung. Bei Gaselektroden ist eine Form des Redoxpaares ein Gas, die andere Form liegt als Elektrolytlösung vor, sodass auch hier ein Platinstab notwendig ist, der vom Gas umspült und gesättigt wird und in die Lösung der anderen Form eintaucht z.B. eine Wasserstoffelektrode ist ein mit fein verteiltem Platin bedeckter Platinstab, der von H_2 umspült wird und in eine H^{+} -Lösung eintaucht oder ein mit Cl_2 umspülter Pt-Stab in einer Chloridlösung. Man kann sich diese mit Gas umspülten Pt-Stäbe als „Gasstäbe“ vorstellen analog zu den Metallelektroden. Die NERNSTsche Gleichung dieser Halbzellenpotentiale e lässt sich allgemein wie folgt formulieren (oxidierte/reduzierte Form = ox/red, stöchiom. Koeffizienten $v_{\text{ox}} / v_{\text{red}}$):

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}}}{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}}} \quad \text{und pH-abhängig: } e = e^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}} \cdot a(\text{H}^{+})^{v_{\text{H}^{+}}}}{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}}} \quad (9)$$

Die Elektroden 1. Art stellen in der Potentiometrie in der Regel die Indikatorelektroden dar, da sie auf die Aktivitätsänderung der oxidierten und/oder reduzierten Formen ihr Einzelpotential e ändern. Die Bezugs- oder Referenzelektroden mit konstantem Einzelpotential sind in der Regel Elektroden 2. Art.

2.2.2. Elektroden 2. Art

Der potentialbestimmende Schritt dieser Elektroden wird durch ein weiteres Gleichgewicht bestimmt. Bekannte Elektroden dieser Art sind die Kalomel- (SCE) und die Ag/AgCl-Elektrode. Ihr Einzelpotential e wird jeweils durch die im Gleichgewicht über ein schwerlösliches Salz anwesende und konstante Chlorid-Aktivität festgelegt und wird in Abhängigkeit dieser einstellbaren Aktivitäten $a(\text{Cl}^-)$ z.B. als 0,1 M , 3 M (z.B. Ag/AgCl) oder gesättigte (z.B. SCE) Elektroden bezeichnet. Am Beispiel der Ag/AgCl-Elektrode sollen kurz die Zusammenhänge formuliert werden, für SCE gilt entsprechendes.

Das potential bestimmende Gleichgewicht ist, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$. In Anwesenheit von Chlorid bildet sich schwer-lösliches AgCl, welches das Gleichgewicht $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ bildet. Damit ist die Ag^+ -Aktivität über das Löslichkeitsprodukt K_L festgelegt mit $a(\text{Ag}^+) = K_L / a(\text{Cl}^-)$ und die NERNSTsche Gleichung (9) für dieses Halbzellenpotential formuliert sich wie folgt:

$$e_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = e_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad \text{und } a(\text{Ag}^+) \text{ ersetzt: } e_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = e_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (10)$$

Die beiden Standardeinzelpotentiale $e_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$ und $e_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ sind nicht gleich, in $e_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ steckt das konstante Löslichkeitsprodukt K_L (bei $T = \text{konstant}$, in der Regel 298 K). Das konstante Einzelpotential der 3 molaren Ag/AgCl-Elektrode zeigt bei 298 K den Wert von 207 mV.

2.3. Das DANIELL-Element

Es besteht gemäß Abb.1 aus zwei Halbzellen, einem Zinkstab, der in eine ZnSO_4 – Lösung eintaucht und einem Kupferstab, der in eine CuSO_4 – Lösung eintaucht. Beide Halbzellen sind nicht direkt über eine poröse Trennwand voneinander getrennt, sondern zur Vermeidung von störenden Diffusionspotentialen über 2 Stromschlüssel, gefüllt mit KCl-Lösungen.

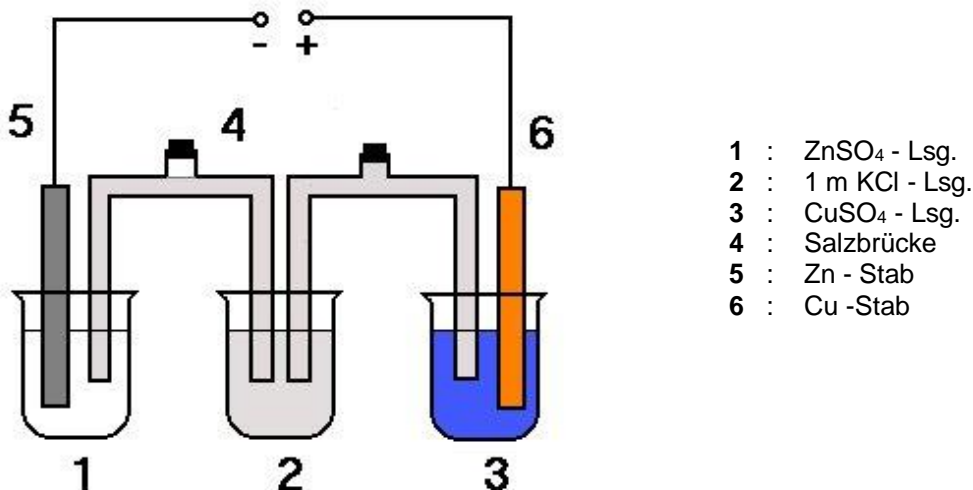
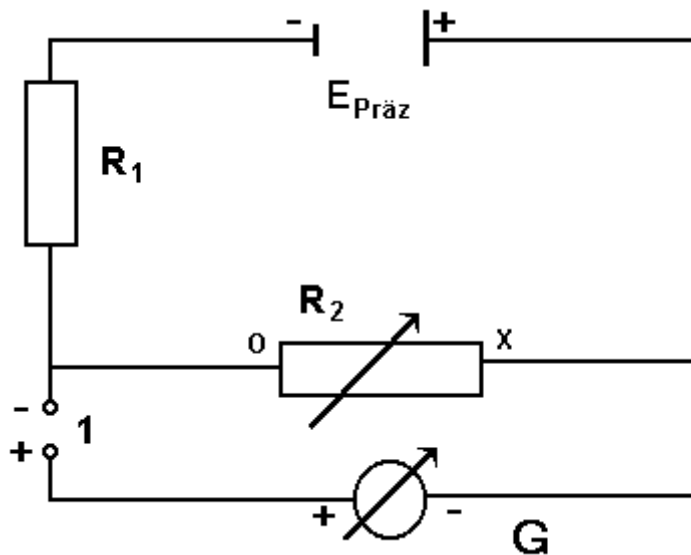


Abb.1: DANIELL - Element mit Salzbrücke

Für die Bestimmung der reversiblen Zellspannung E (EMK) des DANIELL - Elementes nach der direkten Methode verwendet man die Anordnung in Abb.1. Nach der indirekten Methode werden die einzelnen Halbzellen, Cu/CuSO_4 bzw. Zn/ZnSO_4 durch Kombination mit einer 3 M Ag/AgCl - Bezugselektrode bestimmt und anschließend "mathematisch kombiniert". Dabei ist die Ag/AgCl - Bezugselektrode mal Anode und mal Kathode.

2.4. Die POGGENDORFF – Kompensationsschaltung

Die reversible Zellspannung E einer Zelle ist definiert als der Grenzwert, den die Differenz der Halbzellenpotentiale annimmt, wenn die Stromstärke $I \rightarrow 0$ geht, also im elektrochem. GGW ist. Eine stromlose Messung ist mit der von POGGENDORFF vorgeschlagenen Schaltung möglich (Abb. 2):



- R_1 : Festwiderstand (in Reihe)
- R_2 : Regelwiderstand (parallel)
- G : Galvanometer (in Reihe)
- 1: Anschlussstelle Urspannung:
WESTON- (E_N) oder
DANIELL-Element (E)
- $E_{Präz}$: Präzisionsspannung

Abb.2: Schaltbild vereinfacht mit Drehwiderstand:

Der zu messenden Urspannung 1 wird eine Präzisionsspannung $E_{Präz}$ entgegengeschaltet, wobei deren Spannung durch den veränderlichen Widerstand R_2 so variiert wird, dass Urspannung und Präzisionsspannung gleich groß sind. Da beide Spannungen gegeneinander geschaltet sind, kann kein Strom fließen und das Galvanometer zeigt Stromlosigkeit an. Bevor die reversible Zellspannung des DANIELL - Elementes gemessen wird, muss die Spannung des Präzisionsspannungsgebers mit dem WESTON-Normalelement ermittelt werden. Über das WESTON-Normalelement und Bezugselektroden informieren Sie sich in der angegebenen Literatur, insbesondere Lit.5, über elektrische Schaltungen und die KIRCHHOFFSchen Regeln insbesondere in Lit.6.

2.5. Literaturhinweise (in der PC-Bibliothek vorhanden)

- 1) C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag, 4. Auflage 2005
- 2) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH-Verlag, 4. Auflage 1997, S. 448ff
- 3) K.-H.Näser, Physikalische Chemie, VEB Verlag, alle Auflagen, Kapitel Galvanische Elemente
- 4) R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, Teubner Verlag 1998
- 5) A. Eucken, R. Suhrmann, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, 7. Auflage 1968, S. 220ff
- 6) H. Lindner, Physik für Ingenieure, Fachbuchverlag Leipzig, 16. Auflage 2001/03 (oder ältere)

2.6. Vorbereitende Fragen (schriftlich im Laborjournal!)

- 1) Formulieren Sie die Nernstgleichung für das Permanganat/ Mn^{2+} -Redoxpaar in saurer Lösung.
- 2) Warum sind messbare Klemmen- und die reversible Zellspannung E erst bei $I = 0$ gleichgroß?
- 3) Welcher Molalität b in mol/kg entspricht eine $c(HCl) = 1$ mol/L mit der Dichte $\rho(HCl) = 1,016$ g/mL (25 °C) und $M(HCl) = 36,46$ g/mol ?
- 4) Was ist der Unterschied zwischen chemischem und elektrochemischem Gleichgewicht?

3. Praktische Durchführung

3.1. Geräte und Chemikalien

KEITHLEY - Nulldetektor, KNICK - Präzisionsspannungsgeber, Power Products Trafo, POGGEN-DORFF - Kompensationsschaltung, WESTON - Normalelement, 10203 Ω Festwiderstand, TEKTRONIX DMM 4050 Präzisionsvoltmeter, mehrere Kabel, 7 Bechergläser (100 mL), 2 Salzbrücken, 2 Vollpipetten (10 mL), Cu-Stab, Zn-Stab, 3 M Ag/ AgCl -Elektrode, Schmirgelpapier, Stativ, 4 Messkolben (100 mL), Pipettierhilfe;

Stammlösungen :

1 M KCl Lösung, 1 molale ZnSO₄- und CuSO₄- Lösungen (**m = molal = mol/kg H₂O**)

3.2. Arbeitsanleitungen

3.2.1. Bestimmung der Präzisionsspannung $E_{Pr\ddot{a}z}$

An die Anschlussstelle "1" im Schaltbild **Abb.2** wird das WESTON - Normalelement geschaltet. Dann gleicht man mit Hilfe von **R₂** solange ab, bis bei **G** Stromlosigkeit angezeigt wird. Um den Widerstandsbereich bei **R₂** zu finden, stellt man das Anzeigeelement erst auf den 30 V - Bereich ein. Nach Einkreisen des Widerstandsbereiches kann in den Schritten, die das Anzeigeelement zulässt, bis auf den 1 mV-Bereich heruntergegangen werden. Nun lässt sich mit Hilfe der EMK des WESTON - Elementes und den Werten von **R₁** und **R₂**, die Präzisionsspannung berechnen.

3.2.2. Vorbereitungen zur Messung der EMK

Aus 1 m CuSO₄ - Lösung und 1 m ZnSO₄ - Lösung sind 0,1 m und 0.01m Lösungen in 100 mL Maßkolben herzustellen.

Die Metallelektroden sind mit feinem Schmirgelpapier abzureiben. Anschließend werden sie mit dest. Wasser gespült und mit Zellstoff abgetrocknet. Dieser Reinigungsprozess wird bei jedem Wechsel der Lösungen wiederholt. Es ist darauf zu achten, dass die Schmirgelpapiere nicht verwechselt werden.

Es werden zwei Stromschlüssel mit 1 M KCl - Lösung komplett gefüllt. Durch das Eindrehen der Gummistopfen entsteht ein leichter Überdruck. Damit kann verhindert werden, dass Metallionen aus dem DANIELL - Element in den Stromschlüssel eindringen.

3.2.3. Direkte Methode

Das DANIELL - Element in **Abb.1** wird an die Anschlussstelle **1** (an Stelle vom WESTON - Element) geschaltet. Die Messung von **R₂** erfolgt genauso, wie unter 3.2.1 beschrieben wurde.

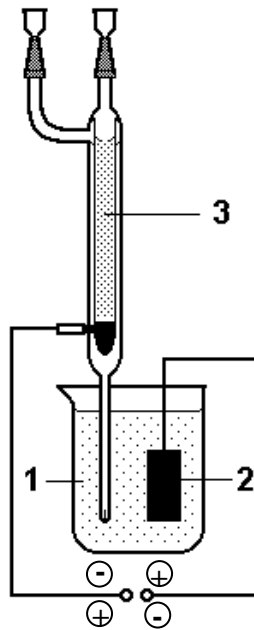
Sollte der Abgleich nicht sofort funktionieren, wartet man ca. 1 min und stellt dann an **R₂** nach.

Zur Untersuchung der EMK werden die 1 m, 0,1 m und 0.01 m CuSO₄ und ZnSO₄ - Lösungen herangezogen.

In die CuSO₄ - Lösung taucht die Cu - und in die ZnSO₄ - Lösung die Zn - Elektrode. Es sind alle möglichen Kombinationen zu untersuchen (wie viele ?). Jede direkte Kombination wird jeweils zusätzlich mit dem Voltmeter gemessen.

3.2.4. Indirekte Methode

Die Versuchsanordnung ist in Abb.3 schematisch dargestellt. Man schaltet jeweils die drei Cu²⁺ - bzw. Zn²⁺ - Lösungen gegen die 3 M Ag/AgCl -Elektrode. Angeschlossen wird diese Anordnung an die Anschlussstelle **1** im Schaltplan **Abb.2**. Über die Werte von **R₁** und **R₂** (auf Stromlosigkeit eingeregelt) und der Präzisionsspannung **E_{Pr\ddot{a}z}** ist dann die EMK jeder Halbzellenkombination zu berechnen. Jede indirekte Kombination wird jeweils zusätzlich mit dem Voltmeter gemessen.



- 1 : Elektrolyt-Lösung
 2 : Metall-Elektrode
 3 : 3 M Ag/AgCl -Elektrode

Abb.3: Versuchsanordnung zur indirekten Methode

4. Auswertung

4.1. Berechnung der Präzisionsspannung

Im Bereich von 0 °C bis 40 °C gilt für das WESTON - Normalelement folgende Temperaturabhängigkeit der Spannung E_N :

$$E_N = 1,018646 - 4,06 \cdot 10^{-5} (\vartheta - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (\vartheta - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (\vartheta - 20)^3 \quad (\text{in V}) ; (\vartheta \text{ in } ^\circ\text{C}) \quad (11)$$

Für die Präzisionsspannung $E_{\text{Präz}}$ gilt dann Gleichung (12):

$$E_{\text{Präz}} = E_N \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_2} \quad (12)$$

4.2 Berechnung der EMK des DANIELL - Elementes nach der direkten Methode

Die Berechnung der reversiblen Zellspannung erfolgt nach Gleichung (13):

$$E = E_{\text{Präz}} \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (13)$$

4.3. Berechnung der EMK des DANIELL - Elementes nach der indirekten Methode

Zunächst werden nach der Gleichung (13) die Potentialdifferenzen E_1 , E_2 , E_3 usw. der verschiedenen Halbzellenkombinationen bestimmt. Es wird jeweils festgelegt, bei welcher Elektrode es sich um die Kathode und bei welcher es sich um die Anode handelt. Dann wird zur Bestimmung der reversiblen Zellspannung E das negativere Anoden-Halbzellenpotential vom positiveren Kathoden-HP subtrahiert,

wobei für die 3 M Ag / AgCl -Elektrode jeweils das konstante Bezugspotential $e(\text{Ag}/\text{AgCl}, 3 \text{ M})$ von 207 mV einzusetzen ist gemäß Gleichung (14):

$$E = e_{\text{Kathode}} - e_{\text{Anode}} \quad (14)$$

Das konstante Bezugspotential wird dann bei der Subtraktion jeweils eliminiert.

4.4. Berechnung der EMK aus der NERNSTschen - Gleichung, theoretische Methode

Aus der NERNSTschen Gleichung (8) ergibt sich mit umgestellter Gleichung (15) bei gegebener Temperatur T:

$$E = 1,1030 \text{ V} + 4,3084 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V}}{\text{K}} \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (15)$$

Die Werte für die mittleren Aktivitätskoeffizienten zur Berechnung der Aktivitäten nach Gleichung (7) entnehmen Sie: D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, 3. Auflage (1967), S.874 und mit $b_0 = 1 \text{ mol/kg}$.

4.5. Darstellung der gemessenen und berechneten Werte

Alle gemessenen und berechneten Werte werden tabellarisch zusammengestellt, eine grafische Auswertung entfällt. Die mit 3 Methoden berechneten reversiblen Zellspannungen E (EMK) in Volt werden am Schluss des Berichtes/Protokolls in einer 5-spaltigen Tabelle so zusammengefasst, dass ein direkter Vergleich möglich ist, mit Molalitäten b in mol/kg und Zellspannungen E in V:

CuSO ₄ -Lsg.	ZnSO ₄ -Lsg.	E prakt. - direkt	E prakt - indirekt	E theoretisch	E Voltmeter
-------------------------	-------------------------	-------------------	--------------------	---------------	-------------

Abweichungen zwischen den theoretisch berechneten und beiden praktisch gemessenen Zellspannungen werden in einer weiteren 5-spaltigen Tabelle zusammengestellt, abschließend diskutiert und eine Fehlerbetrachtung formuliert.

CuSO ₄ -Lsg in mol/kg	ZnSO ₄ -Lsg. in mol/kg	E theoretisch in V	E praktisch-indirekt Abweichung in %	E praktisch-direkt, Abweichung in %
-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------	---	--

5. Abschließende Fragen (im Bericht/Protokoll zu beantworten)

- 1.) Wie werden reversible Zellspannungen E in der **Praxis** gemessen, z.B. bei der pH-Messung und warum ist das möglich?
- 2.) Wozu werden die Zellspannungen E in der **Technik** und **Analytik** verwendet, nennen sie Beispiele?
- 3.) Die reversible Zellspannung E wird auch als **Ruhepotential** bezeichnet. Wie wird das elektrochemische Gleichgewicht aufrechterhalten und was bedeutet der Begriff „Ruhe“?