

**„Chemie fürs Leben“**

## **Elektrochemie**

3. Konzeptbaustein: Electron meets energy

-

Eine Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie

- ein schülerorientiertes Konzept zur schulischen  
Behandlung des Themas Elektrochemie -

- Stand: Dezember 2016 -

## Inhaltsverzeichnis

<b>Die Unterrichtskonzeption .....</b>	<b>4</b>
Grundsätzliches zur Unterrichtskonzeption.....	4
Ausgewählte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie .....	5
Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten .....	5
Fehlvorstellungen zur Elektrolyse .....	6
Fehlvorstellungen zu Anode und Katode .....	6
Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol.....	7
Maßnahmen gegen die beschriebenen Fehlvorstellungen.....	7
Kognitive Voraussetzungen der Schüler für die Unterrichtskonzeption .....	9
<b>Quantitative Beziehungen .....</b>	<b>10</b>
Hinweise zum Text.....	10
Verwendete Formelzeichen .....	10
kognitive Voraussetzungen der Schüler für diesen Konzeptbaustein.....	11
1. Voraussetzung: .....	11
1. Konvention:.....	12
2. Voraussetzung: .....	12
3. Voraussetzung: .....	12
14. Auf VON HELMHOLTZ' Spuren.....	14
Versuch 37: Die direkte Reaktion von Zinkpulver und Kupfer(II)-Ionen.....	15
Versuch 38: Die getrennte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen (Daniell-Zelle).....	15
Die Natur der Chemischen Energie .....	16
Berechnung von Standardzellspannungen .....	18
2. Konvention:.....	20
Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie .....	21
15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe! .....	24
Die „Abkürzung“ .....	24
Die Standardspannungsreihe (Auszug) .....	25
3. Konvention:.....	26
Hinweise zur Vertiefung der Standardspannungsreihe .....	27
Das Zellsymbol .....	27
Die „Stärke“ von Oxidations- und Reduktionsmitteln, ein Rückgriff auf die Redoxreihe .....	28
Das elektrochemische Fenster von Wasser.....	28
Anwendung der Standardspannungsreihe auf behandelte Galvani'sche Zellen .....	29
16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale .....	30

Versuch 39: Die Umkehrzelle (Demonstrationsversuch).....	30
Versuch 40: Die Kupfer-Konzentrationszelle.....	32
Versuch 41: Die Silber-Konzentrationszelle.....	33
Auswertung der Versuche 40 und 41.....	33
Handhabung der Nernst'schen Gleichung.....	35
Hinweise zur Vertiefung der Nernst'schen Gleichung.....	37
Die Wasserstoff-Halbzelle.....	37
Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und -Halbzelle.....	37
17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung.....	38
Versuch 42: Die heiße Knopfzelle.....	39
Versuch 43: Das Knopfzellenthermometer.....	43
Das handelsübliche Digitalthermometer.....	46
<b>Anhang.....</b>	<b>47</b>
Der Messmotor „messmo“.....	47
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>49</b>

## Die Unterrichtskonzeption

### Grundsätzliches zur Unterrichtskonzeption

Die vorliegende Unterrichtskonzeption stellt einen möglichen Gang durch die Schul-Elektrochemie dar. Es war dem Autor nicht möglich und wurde auch nicht für notwendig erachtet, alle Themen, welche in die Schul-Elektrochemie insgesamt einfließen können, in der vorliegenden Unterrichtseinheit zu „verbauen“. Vielmehr wurde eine Auswahl möglicher Themen getroffen. Diese orientierte sich, abgesehen von den Kernthemen der Elektrochemie wie Elektrolyse, Galvani'sche Zelle, Nernst'sche Gleichung u. v. m., an den von MAROHN [Marohn 1999] aufgedeckten Schülerfehlvorstellungen. Es wurde darauf geachtet, dass gerade diese Fehlvorstellungen durch die Themenwahl zumindest theoretisch vermieden werden. In den Themen selbst wurde großer Wert auf Verallgemeinerungen gelegt. Es sollen Grundprinzipien herausgearbeitet werden, um den Schülern die Vernetzung der elektrochemischen Themen untereinander und den Überblick über die Vielzahl der Möglichkeiten in der Elektrochemie zu erleichtern. Außerdem steht die selbstständige Schülerarbeit im Vordergrund, weshalb die beschriebenen Experimente zum Großteil als Schülerexperimente ausführbar sind.

Die gesamte Unterrichtskonzeption gliedert sich in vier Konzeptbausteine wie folgt:

1. Von der „Strom leitenden“ Kartoffel zur Elektrolyse - Eine Einführung in die Elektrochemie
2. Vom „umgekehrten Hittorf“ zu Kiwi, Kohlrabi und Co - Die Erarbeitung der Grundprinzipien elektrochemischer Spannungsquellen
3. Electron meets energy - Eine Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie
4. Elektrochemie ganz groß - Die Erarbeitung ausgewählter großtechnischer Verfahren der Elektrochemie

Die Abfolge der vier Bausteine ist nicht zwingend vorgeschrieben. Sie stellt in der vom Autor gewählten Reihenfolge aber eine sinnvolle Variante dar. Zusammen bilden alle vier Konzeptbausteine einen geschlossenen Unterrichtsgang durch die wichtigsten Themen der Elektrochemie. Nicht aufgeführte Themen können an passender Stelle in das Konzept eingewoben werden. Hinweise dazu finden sich an entsprechenden Stellen im Text.

## Ausgewählte Schülerfehlvorstellungen zum Thema Elektrochemie

In einer von MAROHN deutschlandweit durchgeführten Studie an fast 4000 Schülerinnen und Schülern der Gymnasialen Oberstufe [Marohn 1999] konnte gezeigt werden, dass gravierend falsche Vorstellungen der Schülerinnen und Schüler gerade zu den grundlegenden Unterrichtsinhalten wie dem Ladungstransport im Elektrolyten, der Elektrolyse, Anode bzw. Katode und Plus- bzw. Minuspol vorlagen. Teilweise unterlagen fast 2/3 der befragten Schülerinnen und Schüler den aufgedeckten Fehlvorstellungen.

### Fehlvorstellungen zum Ladungstransport im Elektrolyten [Marohn 1999]

Das Wissen um den Ladungstransport im Elektrolyten ist für das Verständnis der Vorgänge während der Elektrolyse und in Galvani'schen Zellen von größter Wichtigkeit. Das Prinzip der getrennten Redoxreaktion und der Umleitung bzw. Nutzung der Elektronen kann nur derjenige Schüler verstehen, der nicht davon ausgeht, dass im Elektrolyten Elektronen fließen bzw. geleitet werden. MAROHN konnte aber zeigen, dass gerade diese Fehlvorstellung in nicht wenigen Schülerköpfen existierte, obwohl sie das Thema Elektrochemie bereits behandelt hatten. Die Schüler gingen davon aus, dass die bei der Oxidation „frei“ werdenden Elektronen durch den Elektrolyten fließen und bei der Reduktion wieder aufgenommen werden. Andere Schüler gestanden den Ionen immerhin eine für den Ladungstransport notwendige Funktion zu, indem sie einen Weiterleitungs-Mechanismus der Elektronen von Ion zu Ion zur Erklärung heranzogen. Der Mechanismus ähnelte dem zur Erklärung der besonders hohen Ionenleitfähigkeit von Hydroxid- und Oxonium-Ionen postulierten GROTTIUS-Mechanismus. Eine dritte aufgedeckte Fehlvorstellung war die „Huckepack-Theorie“, welcher zu Folge Ionen bei der Reduktion Elektronen aufnehmen und sich mit diesen auf den Weg zur Anode machen. Dort geben sie die Elektronen ab, bewegen sich zurück zur Katode und der Kreislauf beginnt von neuem. Dieser Mechanismus entspräche nur dann der Realität, wenn an der Katode Kationen bis zum Anion reduziert und umgekehrt diese an der Anode wieder bis zum Kation oxidiert werden würden. Diesen speziellen Fall gibt es, er tritt aber äußerst selten ein und ist deshalb für eine allgemeine Darstellung des Leitungsvorganges im Elektrolyten ungeeignet. Für die Schüler war außerdem der Ladungszustand der Ionen unerheblich für deren Verschiebungsrichtung.

MAROHN stellte in ihrer Studie auch die Frage, „ob zwischen zwei Halbzellen, die ohne eine Ionenbrücke verbunden sind, ein Stromfluss zu erwarten wäre“. Über 1/3 der Schüler aus 12. und 13. Klassen antwortete mit „ja“.

Als Ursache dieser und weiterer Schülerfehlvorstellungen sieht MAROHN, dass die Schüler zur Erklärung des *Ladungstransportes im Elektrolyten* nur den Mechanismus des *Ladungstransportes in Metallen* heranziehen können. Dieser wird im Physikunterricht ausführlich und sehr einprägsam in Analogie zum Wasserkreislauf behandelt.

Anmerkung des Autors: Im Chemieunterricht wird auf die Notwendigkeit von Ionen zum Ladungstransport im Elektrolyten und die unterschiedliche Verschiebungsrichtung von Anionen und Kationen hingewiesen. Die Ursache und Notwendigkeit der Ionenverschiebung wird jedoch seltener behandelt, wodurch die Entwicklung eigener Erklärungsmodelle bei den Schülern gefördert werden könnte.

Zusätzlich erschwerend ist die Tatsache, dass negative und positive Ladungen, sowie Ionen und Elektronen in ein Leitungskonzept zusammen gebracht werden.

MAROHN stellte außerdem fest, dass bei Verwendung von Stromschlüsseln (besser Elektrolytbrücken genannt) und Diaphragmen in der Elektrochemie, mehr Schüler der Fehlvorstellung vom Elektronenfluss durch den Elektrolyten unterlagen, als ohne diese. Als Erklärung vermutet MAROHN die Ähnlichkeit des Stromschlüssels zu einem gebogenen, metallischen Leiter. Auch die Bezeichnung „Stromschlüssel“ stellt eher eine Analogie zum metallischen Leiter her, als zum Ionenleiter. In ähnlicher Weise bleibt vielen Schülern die Funktion eines Diaphragmas unverständlich. Einerseits soll es die Durchmischung der Ionen der Halbzellen verhindern, andererseits soll durch die winzigen Poren die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhalten bleiben. Bei vielen Schülern verstärkt sich dadurch die Vorstellung, dass nur die kleinsten, bekannten Ladungsträger, eben die Elektronen, durch das Diaphragma und den Elektrolyten fließen können. Aus diesen Gründen wird im ersten Konzeptbaustein konsequent auf die Verwendung von Stromschlüsseln und Diaphragmen verzichtet. Im zweiten Baustein werden deren Aufbau und Funktion detailliert besprochen, um auf diese Weise den erwähnten Verständnisproblemen entgegen zu wirken.

#### **Fehlvorstellungen zur Elektrolyse** [Marohn 1999]

Über die Hälfte der von MAROHN befragten Schülerinnen und Schüler verstanden die Elektrolyse als „Spaltung“ des Elektrolyten in Ionen. Vor der Elektrolyse sind An- und Kationen als Verbindungen vereint und werden erst durch eine äußere Spannung „zerrissen“. Dieser Fehlvorstellung liegt eine unverständene Dissoziationstheorie<sup>1</sup> zu Grunde. Die Schüler können sich nicht vorstellen, dass positive und negative Ionen nebeneinander in einer Lösung „treiben“ ohne sich anzuziehen.

Anmerkung des Autors: Es ist vorstellbar, dass sich Schüler mit dieser Fehlvorstellung sehr schwer damit tun einen Leitungsmechanismus durch Ionen nachzuvollziehen und eher die Vorstellung von der Leitung „freier“ Elektronen durch den Elektrolyten bevorzugen.

Des Weiteren haben nach MAROHN viele Schüler Probleme, die Elektrolyse als Elektronenübertragung, sowie als räumlich getrennte Oxidations- und Reduktionsreaktion zu verstehen.

#### **Fehlvorstellungen zu Anode und Katode** [Marohn 1999]

Die von FARADAY geprägten Elektrodenbezeichnungen *Anode* und *Katode* sind, wie MAROHN zeigen konnte, auch nicht frei von Fehlvorstellungen. Die Definitionen für *Anode* und *Katode* sehen häufig wie folgt aus:

*An der Anode findet die Oxidation statt.*

*An der Katode findet die Reduktion statt.*

Sehr viele Schüler können diese Definition wiedergeben und verstehen auch, dass die Oxidation mit einer Elektronenabgabe und die Reduktion entsprechend mit einer Elektronenaufnahme verbunden ist. Dieses Wissen führt bei Schülern jedoch nicht zwangsläufig zur richtigen Zuordnung der Elektroden-

---

<sup>1</sup> gemeint ist die freiwillige Dissoziation von Salzen in Ionen

bezeichnungen in einer elektrochemischen Zelle, selbst wenn die Schüler die Reaktionen an den Elektroden kennen. Viele Schüler erkennen nicht, ob sich die Elektronenabgabe und -aufnahme auf den Elektrolyten oder die Elektrode bezieht. Werden beispielsweise an einer Elektrode Kupfer-Ionen reduziert, in dem sie Elektronen aufnehmen, so gibt die Elektrode in diesem Moment Elektronen ab. Nicht wenige Schüler interpretieren diesen Vorgang als Oxidation der Elektrode und bezeichnen sie folglich als Anode. Eine mögliche Ursache für dieses Problem sieht MAROHN in den Definitionen für Anode und Katode. Sie fordert die Definitionen auf „Teilchen“ zu beziehen, welche der Oxidation oder Reduktion unterliegen, um Verwechslungen auszuschließen. Die „Teilchen“ können natürlich auch aus der Elektrode stammen. Sie führt folgendes Beispiel für eine Definition an [Marohn 1999, S. 160].

*„An der Anode geben Teilchen Elektronen an den Leiterdraht ab.“*

*„An der Katode nehmen Teilchen Elektronen aus dem Leiterdraht auf.“*

Besonders hervorzuheben ist: „... an und aus dem Leiterdraht ...“, um der Fehlvorstellung *Elektronen fließen durch den Elektrolyten* vorzubeugen.

### **Fehlvorstellungen zu Minus- und Pluspol** [Marohn 1999]

Für viele Schülerinnen und Schüler ist es nach MAROHN sehr schwierig mit den Begriffen Minus- und Pluspol umzugehen, vor allem wenn sie mit den Begriffen Anode oder Katode gleichzeitig verwendet werden. Besonders der Pol-Wechsel von der Elektrolyse zur Galvani'schen Zelle bereitet große Schwierigkeiten. Als außerordentlich problematisch kommt hinzu, dass bei den Galvani'schen Zellen die positiven Kationen zum Pluspol und die negativen Anionen zum Minuspol verschoben werden, was überhaupt nicht mit dem Vorwissen aus dem Physikunterricht und der Lebenswelt der Schüler zusammen passt. Für diesen Sachverhalt wird den Schülern selten eine Erklärung angeboten, wodurch sich Fehlvorstellungen verstärken können und die richtige Benennung der Elektroden erschwert wird.

### **Maßnahmen gegen die beschriebenen Fehlvorstellungen**

Die aufgeführten Fehlvorstellungen sind zahlreich und längst nicht vollständig. Ziel der nachfolgend beschriebenen Unterrichtseinheit ist es diese zu minimieren. Dabei könnten nach Ansicht des Autors folgende Punkte hilfreich sein.

- a. Die Dissoziationstheorie sollte den Schülern ursächlich verständlich sein. Sie ist die Grundlage für das Verständnis des Leitungsvorganges im Elektrolyten und damit der Elektrolysen und Galvani'schen Zellen.
- b. Der Ladungstransport im Elektrolyten sollte deutlich thematisiert werden. Die Ursache und damit auch die Notwendigkeit der Ionenleitung muss den Schülern soweit verständlich sein, dass keine Notwendigkeit für ergänzende Theorien (evtl. Fehlvorstellungen, siehe oben) bleibt. Auch der Widerspruch, dass in den Galvani'schen Zellen positive Ionen zum Pluspol und negative zum Minuspol verschoben werden, fällt damit weg.

- c. Auf die Verwendung von Stromschlüsseln und Diaphragmen sollte zumindest bis zur vollständigen Aufklärung des *Leitungsmechanismus im Elektrolyten* konsequent verzichtet werden. Da aber im weiterführenden Unterricht nicht auf sie verzichtet werden kann, sollten dann ihr Aufbau und ihre Funktion detailliert besprochen werden, um auf diese Weise den oben erwähnten Fehlvorstellungen entgegen zu wirken.
- d. Die Definition von *Anode* und *Katode* sollte allgemein genug sein, um die Vielfalt der Stoffumsätze an den Elektroden zuzulassen, es können z.B. Metalle, Gase, Flüssigkeiten und Ionen an den Elektroden reagieren, und dabei die Adressaten für Elektronenabgabe und -aufnahme eindeutig benennen. Nur so ist es für die Schüler möglich, Anode und Katode zweifelsfrei zu identifizieren und die Elektrodenreaktionen sowie die Stromflussrichtung vorherzusagen.
- e. Die Verwendung der Begriffe Minus- und Pluspol sollte auf ein notwendiges Maß, z.B. zum Aufbau von Schaltungen, reduziert und genau abgegrenzt werden. Die Begriffe stammen ursprünglich aus der Elektrotechnik und sind eigentlich als Anschlüsse einer Spannungsquelle definiert. In der Elektrochemie sollten die Begriffe Anode und Katode bevorzugt werden. Demzufolge sollten im Unterricht Anode und Katode einer Elektrolysezelle nicht als Pole sondern als *Kontakte vom Plus- oder Minuspol der Spannungsquelle* angesprochen werden. In Galvani'schen Zellen hingegen können Anode und Katode mit Minus- und Pluspol bezeichnet werden, weil Galvani'sche Zellen Spannungsquellen sind.

#### Definition Pol und Elektrode

Der Begriff „Pol“ entstammt der Elektrotechnik und bezeichnet die Anschlüsse einer Spannungsquelle (siehe Abbildung unten).

**Am Pluspol werden Elektronen in die Spannungsquelle „hineingezogen“.**

**Am Minuspol werden Elektronen aus der Spannungsquelle „herausgedrückt“.**

Der Begriff „Elektrode“ hingegen stammt aus der Elektrochemie (siehe Abbildung 1) und ist nach FARADAY ein Elektronenleiter, die in einen Elektrolyt hineinragt. Allgemeiner könnte man sagen:

**Elektroden sind Elektronenleiter, die in einen anderen Stoff hineinragen.**

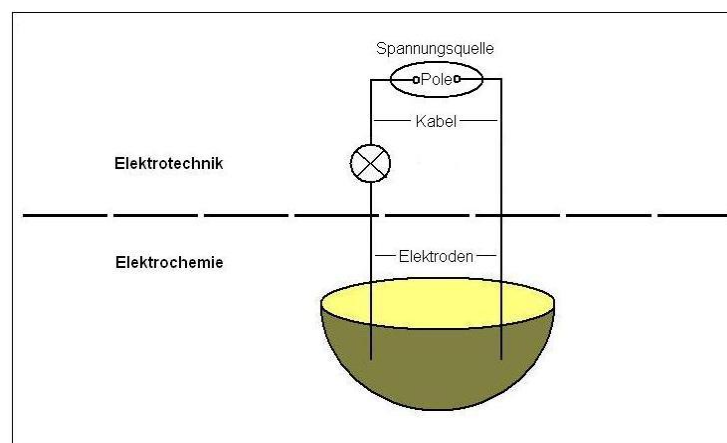


Abbildung 1: Unterscheidung Pol und Elektrode



## **Kognitive Voraussetzungen der Schüler für die Unterrichtskonzeption**

Um die vorliegende Unterrichtseinheit für die Schülerinnen und Schüler erfolgreich durchführen zu können, sollte die Dissoziationstheorie und der erweiterte Redoxbegriff (mit Oxidationszahlen) verstanden sein. Sie sollten die Definitionen für An- und Katode anwenden können und die Leitungsvorgänge im Elektrolyten, sowie den Aufbau und die Funktion Galvani'scher Zellen verstanden haben.

## Quantitative Beziehungen

Ziel dieses dritten Konzeptbausteins ist es, den Schülern auf einem möglichst kurzen Weg die wichtigsten, theoretischen Grundlagen zu vermitteln, um einfache, potentiometrische Berechnungen anstellen zu können. Dabei wird größtmöglicher Wert auf das Verständnis der prinzipiellen Zusammenhänge gelegt. Des Weiteren wird den Schülern eine Berechnungshilfe, die elektrochemische Standardspannungsreihe, erläutert. Sie taugt jedoch nicht nur zu Berechnungen, sondern ist ein Instrument zur Beurteilung vielfältiger, chemischer Situationen in Folge dessen sich zahlreiche Anknüpfungspunkte für den weiterführenden Chemieunterricht bieten. Um jedoch die Überschaubarkeit dieses Konzeptbausteins und den „roten Faden“ nicht zu gefährden, werden sie nur kurz skizziert. Ebenso kann auf notwendige Anwendungsübungen der vermittelten Rechenwege nicht eingegangen werden. Es folgen jedoch kurze Hinweise an entsprechender Stelle.

Da die Elektrochemie ein Teilgebiet der Thermodynamik ist, das sich ausschließlich mit Elektrolyten beschäftigt, ist es zum wirklichen Verständnis elektrochemischer Zusammenhänge unvermeidbar, dass auch thermodynamische Grundlagen vermittelt werden. Dazu gehören vor allem wenige einfache internationale Konventionen und die Unterscheidung „thermodynamischer“ Energieformen wie z.B. Enthalpie und Freie Enthalpie. Diesen evtl. Mehraufwand im Themengebiet „Elektrochemie“ spart man dafür im sich anschließenden Unterrichtsthema „allgemeine Thermodynamik“. Insgesamt wäre es aus Sicht des Autors sinnvoller die Elektrochemie curricular hinter die allgemeine Thermodynamik zu stellen.

### Hinweise zum Text

Ein Unterrichtskonzept / einen Unterrichtsgang im Fließtext übersichtlich darzustellen ist schwierig. Das folgende Konzept besteht im Wesentlichen aus einer logischen Abfolge von Schülerversuchen, deren Auswertungen/Deutungen zu neuen Erkenntnissen auf Schülerseite führen. Mit der Auswertung der Versuche ergeben sich auch immer wieder neue Problemstellungen/Fragestellungen, welche zu weiteren Untersuchungen überleiten und so das Unterrichtsgeschehen in Fluss bringen. Damit dieser logische Unterrichtsgang im Fließtext trotz zahlreicher, notwendiger Hinweise und Anmerkungen erkennbar bleibt, werden alle Hinweise und Anmerkungen grau unterlegt.

### Verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Bezeichnung im Konzept (alternative Fachbezeichnung)	Einheit	alternative Formelzeichen in der Fachliteratur
n	Stoffmenge	mol	
$n_{FU}$	Stoffmenge der Formelumsätze	mol	
$n_e$	Elektronenstoffmenge	mol	
Q	Ladungsmenge	C	
F	Faraday-Konstante	C/mol	
$\Delta G$	Freie Reaktionsenthalpie	J	$\Delta_R G$ $\Delta G_R$ $\Delta G^R$

$\Delta\bar{G}$	molare Freie Reaktionsenthalpie	J/mol	$\Delta_R\bar{G}$ $\Delta G_m$ $\Delta_R G_m$ $\Delta_R G^m$ $\Delta G^R_m$
$\Delta G^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie	J	$\Delta_R G^\circ$ $\Delta G^{R^\circ}$ $\Delta_R G_0$
$\Delta G^\ominus$	molare Freie Standardreaktionsenthalpie	J/mol	$\Delta_R G^\ominus$ $\Delta_R G^\ominus_m$ $\Delta_R G_0$
G	Freie Enthalpie (Freie Bildungsenthalpie)	J	$\Delta_F G$ $\Delta_B G$ $\Delta G_f$ $\Delta G^f$
$G^\ominus$	molare Freie Standardenthalpie (molare Freie Standardbildungsenthalpie)	J/mol	$\Delta_F G^\ominus$ $\Delta_B G^\ominus$ $\Delta_B G^\ominus$ $\Delta G_f^\ominus$ $\Delta G^f_0$
W	Energie	J	E
U	Zellspannung	V	$\Delta E$
$U^\circ$	Standardzellspannung	V	$\Delta E^\circ$ $\Delta E^\ominus$
E	Halbzellenpotential	V	$E_0$ $\varphi$ $\varepsilon$
$E^\circ$	Standardhalbzellenpotential	V	$E_0$ $E_{00}$ $E^\ominus$ $\varphi_0$ $\varepsilon_0$
z	Ladungszahl	-	
ZFU	Anzahl der übertragenen Elektronen bei einem Formelumsatz	-	
$Me^{z+}$	Metallion mit der Ladung z	-	
$\Delta S^\ominus$	molare Standardreaktionsentropie	J/molK	$\Delta_R S^\ominus$ $\Delta_R S^\ominus_m$ $\Delta_R S_0$

## kognitive Voraussetzungen der Schüler für diesen Konzeptbaustein

**1. Voraussetzung:** Damit die Schüler den vorliegenden Konzeptbaustein durchdringen können, sollten einige notwendige Grundlagen aus dem vorherigen Chemie- und Physikunterricht verstanden sein, ggfs. vorher aktiviert werden. Dazu gehört das Energiediagramm zur Darstellung der Energieumwandlung chemischer Reaktionen. Es wird meistens im Zusammenhang mit der „Einführung der chemischen Reaktion“ in Klasse 7 spätestens 8 vermittelt und kann im einfachsten Falle und ohne Aktivierungsenergie wie folgt aussehen (siehe Abb. 68).

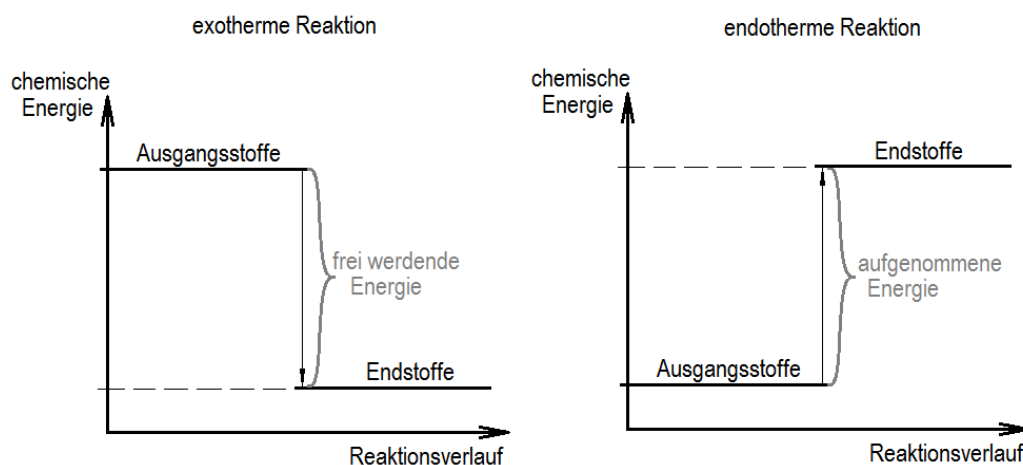


Abbildung 68: Energiediagramme nach [Chemie heute T1, S. 73] und [Chemie 8 MV Gym, S. 132 ff]

Den Schülern sollte in Erinnerung gerufen werden, dass jeder Stoff Chemische Energie in sich speichert. Anhand des bekannten Energiediagramms kann abgeleitet/wiederholt werden, dass sich die bei einer chemischen Reaktion aufgenommene oder abgegebene Chemische Energie als Differenz rechnerisch ermitteln lässt.

$$\text{Chemische Energie (Reaktion)} = \text{Chemische Energie (Endstoffe)} - \text{Chemische Energie (Ausgangsstoffe)} \quad ^2$$

Dass immer die Energie der Ausgangsstoffe von der der Endstoffe subtrahiert wird, wurde vor vielen Jahrzehnten mit der Absicht der globalen Einheitlichkeit der Berechnungen international festgelegt (siehe 1. Konvention unten) und führt automatisch dazu, dass für exotherme Reaktionen negative Energiewerte und für endotherme Reaktionen positive Werte ermittelt werden.

### 1. Konvention:

**Der Anfangszustand wird immer vom Endzustand subtrahiert!** („Ende minus Anfang“) nach [Chemie 8 MV Gym, S. 132; 134]

**2. Voraussetzung:** Eine weitere wichtige Voraussetzung zum Verständnis dieses Konzeptbausteines ist das kombinierte Faraday'sche Gesetz. Es wurde bereits im 1. Konzeptbaustein (Versuch 18) ausführlich erarbeitet.

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

Ausgeschrieben kann es wie folgt lauten: Die physikalische Ladungsmenge (Q) einer Stoffmenge (n) geladener Teilchen (z.B. Anionen, Kationen oder Elektronen) ist das Produkt dieser Stoffmenge und der Ladungs(an)zahl (z), die jedes einzelne Teilchen trägt, multipliziert mit dem „Umrechnungsfaktor von „Chemie auf Physik“ der Faraday-Konstante (F). **Das Faraday'sche Gesetz dient ganz allgemein der Umrechnung von Ladungsmenge in Ladungsmenge.**

**3. Voraussetzung:** Die Schüler müssen die Bedeutung der elektrischen Spannung im Physikunterricht verstanden haben.

**Die elektrische Spannung gibt sinngemäß an, wie viel Energie Elektronen in einem Stromkreis haben.**

$$U = \frac{W}{Q} = \frac{\text{Energie}}{\text{Ladungsmenge}} = \frac{\text{Energie}}{6,24 \cdot 10^{18} e^-} \hat{=} \frac{\text{Energie}}{\text{Elektronenmenge}}$$

Daraus folgt, dass mit einer Spannungsmessung eigentlich eine Energiemenge gemessen wird. Man könnte zu Erklärungszwecken auch **Spannung = Elektronenenergie** formulieren. Diese von Galvani'schen Zellen freigesetzte Spannung (Elektronenenergie) wurde z.B. mit Hilfe des Messmotors

<sup>2</sup> nach [Chemie 8 MV Gym, S. 132; 134]

(oder jedes anderen Elektromotors) in deutlich sichtbare Bewegungsenergie umgewandelt (siehe Versuch 28, 2. Konzeptbaustein).

Sind die drei beschriebenen Voraussetzungen auf Schülerseite gegeben, steht der erkenntnisreichen Bearbeitung des folgenden Konzeptbausteines nichts mehr im Wege. Dabei ist zu beachten, dass die Kapitel 14 und 15 die Grundlagen der elektrochemischen Energetik thematisieren, und zwar in einem Umfang der aus Sicht des Autors für einen Kurs auf grundlegendem Niveau (Grundkurs) vollkommen ausreichend ist. Vertiefende Kenntnisse, wie sie einem Kurs auf höherem Niveau (Leistungskurs) entsprechen, werden in den Kapiteln 16 und 17 behandelt.

## 14. Auf VON HELMHOLTZ' Spuren

Der in diesem Kapitel dargestellte konzeptionelle Gang ist eine gekürzte Variante des von MELLE [Melle, Diss., 1993, S. 91ff], [Melle 1993] vorgeschlagenen und dem historischen Erkenntnisweg von HERMANN VON HELMHOLTZ nachempfundenen Weges zur Einführung der Freien Enthalpie. (historisch-problemorientiertes Unterrichtsverfahren [Jansen 1986]) MELLE erarbeitet mit ihrem Weg die Grundgrößen und Grundgesetze der Thermodynamik wie z.B. die Enthalpie, die Freie Enthalpie, die Entropie und die Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit Hilfe kalorimetrischer und elektrochemischer Messungen auf Leistungskursniveau. [Melle, Diss., 1993, S. 43] Im Unterschied dazu soll im vorliegenden, elektrochemischen Kontext lediglich die Freie Enthalpie von der Chemischen Energie<sup>3</sup>, möglichst einfach, kurz und ohne die den Schülern bis dahin meist unbekannte kalorimetrische Grundgleichung<sup>4</sup>, abgegrenzt werden, um mit dieser Größe rechnen zu können. Die Freie Enthalpie wird weder in Hinblick auf Reaktionsrichtungen noch im Zusammenhang mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung interpretiert. Aus diesen Gründen enthält das vorliegende Kapitel nur zwei stark vereinfachte, der vier zu diesem Zweck von MELLE vorgeschlagenen, Experimente. So wurde z.B. die kalorimetrische Messung auf eine einfache Temperaturmessung reduziert. Der prinzipielle Erkenntnisweg ist jedoch dem von MELLE ähnlich.

**Überleitung zu Versuch 27:** Ausgehend von der dritten Voraussetzung (elektrische Spannung) bietet sich eine Anknüpfungsmöglichkeit, um in das Thema „Quantitative Beziehungen“ einzusteigen. Nach einer kurzen Rekapitulation der behandelten Galvani'schen Zellen (2. Konzeptbaustein) und deren sehr unterschiedlich hohen Zellspannungen (Elektronenenergien), kann nun im Sinne eines problemorientierten Unterrichtes zusammen mit den Schülern folgende erste Fragestellung sinngemäß formuliert werden:

**Einstiegsfrage:** Woher bekommen die Elektronen die Energie?

Die Untersuchung startet mit der den Schülern bekannten Zink-Kupfer-Reaktion (Versuch 26a). Der Lehrer gibt jedoch vor, dass der Versuch statt mit einem Zinkblech, wie im bekannten Versuch, mit fein zerteiltem Zinkpulver durchzuführen ist. Dadurch soll ein Effekt „sichtbar“ werden, der bis jetzt kaum beobachtet werden konnte. (hohe Erwartungshaltung schüren → Motivation!)

---





<sup>3</sup> Der Begriff „chemische Energie“ ist in der Schulchemie sehr weit verbreitet, hat aber in der Thermodynamik keine Bedeutung. Er wird in der Schulthermodynamik meist sinngemäß mit Enthalpie ( $\Delta H$ ) übersetzt.

<sup>4</sup> Die Elektrochemie wird fast ausschließlich vor der Thermodynamik unterrichtet!

**Versuch 37: Die direkte Reaktion von Zinkpulver und Kupfer(II)-Ionen**

nach [Melle 1993, S. 92]

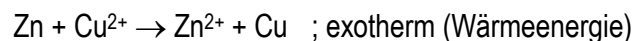
Geräte: 2 40-mL-Schnapsbecher aus Kunststoff (alternativ 1 50-mL-Becherglas), Digitalthermometer mit mind. einer Nachkommastelle (Das Thermometer sollte auch für den Folgeversuch geeignet sein.)

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS05 , GHS07 , GHS09 , Zinkpulver (GHS09 )

Durchführung: 10 mL einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung werden in einen Schnapsbecher gegeben, der zur besseren Isolierung in einem weiteren Schnapsbecher steht. In die Lösung wird ein Digitalthermometer getaucht und die Anfangstemperatur der Lösung gemessen und notiert. Anschließend werden ca. 15 g Zinkpulver hinzugegeben, die Lösung mit einem Temperaturmessfühler gerührt und die maximale Temperatur bestimmt. Ist die Messung beendet, kann der innere Becher herausgehoben und die Temperatur mit der Hand gefühlt werden.

Beobachtung: Die Anfangstemperatur betrug ca. 20 °C. Nach Zugabe des Zinkpulvers stieg die Temperatur auf ca. 65°C an.

Deutung: Bei der Redoxreaktion zwischen Zink und Kupfer(II)-Ionen wird freiwerdende Chemische Energie in Wärmeenergie umgewandelt, wodurch sich die Temperatur der Lösung erhöht. Die Reaktionsgleichung kennen die Schüler bereits aus dem 2. Konzeptbaustein.



Praktische Hinweise: Um die Ergebnisse dieses Versuches mit denen des nachfolgenden Versuches vergleichen zu können, sollte das gleiche Thermometer verwendet werden.

Der Versuch kann auch mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung durchgeführt werden. Da aber die Real-konzentration (Aktivität) einer 1-mol/L-konzentrierten Kupfer(II)-sulfat-Lösung mit 0,04 mol/L deutlich kleiner als die einer 1-mol/L-konzentrierten Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit 0,66 mol/L ist, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung viel kleiner und der exotherme Charakter der Reaktion nicht so deutlich wie mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung!

**Überleitung zu Versuch 38:** Die Beobachtungen des Versuches 37 können die Schüler überraschen, vor allem weil sie diese Reaktion schon kennen und man einen so extrem deutlichen Effekt eigentlich nicht übersehen kann. Um zu überprüfen ob wirklich ein Effekt übersehen wurde, untersuchen die Schüler nochmal die gleiche Reaktion als Galvani'sche Zelle.

**Versuch 38: Die getrennte Reaktion von Zink und Kupfer(II)-Ionen (Daniell-Zelle)**

(ähnlich Versuch 27a: Zink-Kupfer-Zelle mit Trennwand)

Geräte: 50-mL-Becherglas, 2 Kabel mit Klemmen, Kupferblech, Zinkblech, Leichtlaufelektromotor, Voltmeter, Pappe, Schere, Digitalthermometer mit mind. einer Nachkommastelle

Chemikalien: Kupfer(II)-chlorid-Lösung  $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS05<sup>☠</sup>, GHS07<sup>!</sup>, GHS09<sup>☠</sup>), Zinkchlorid-Lösung  $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS07<sup>!</sup>, GHS09<sup>☠</sup>)

Durchführung: Zwei ineinander gestellte Plastik-Schnapsbecher (40 mL) werden durch eine passend geschnittene Pappe in zwei Räume geteilt. In eine Seite werden 10 mL Kupfer(II)-chlorid-Lösung gegeben und schnell danach in die andere Zinkchlorid-Lösung. Anschließend werden ein Kupferstab in die Kupfer(II)-chlorid- und ein Zinkstab in die Zinkchlorid-Lösung gestellt.

Beide Stäbe werden erst mit einem Voltmeter und anschließend mit einem Leichtlaufelektromotor verbunden. Gleichzeitig wird die Temperatur der Lösungen mit einem Digitalthermometer gemessen.

Beobachtung: Die Spannung beträgt ungefähr 1,1 V und der Rotor des Leichtlaufelektromotors dreht. Die Temperatur der Lösungen ändert sich langsam um ca. 0,5 °C.<sup>5</sup> Die Kupferelektrode überzieht sich mit einem braunen Metallbaum.

Deutung: Die Reaktion ist die gleiche wie im vorherigen Versuch. Diesmal wird die freiwerdende Chemische Energie in zwei Energieformen umgewandelt, in wenig Wärmeenergie und in viel Elektronenenergie (Spannung).



**Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus Versuch 37 und 38:** Versuch 37 zeigt, dass die Zink-Kupfer-Reaktion exotherm ist. Chemische Energie wird dabei in Wärmeenergie umgewandelt. In Versuch 38 findet die gleiche Zink-Kupfer-Reaktion mit dem Unterschied statt, dass diesmal die freiwerdende Chemische Energie in wenig Wärmeenergie und viel Elektronenenergie umgewandelt wird. Die Schüler können daraus schlussfolgern, dass die freiwerdende Chemische Energie in verschiedene Energien umgewandelt werden kann und dass sogar ein Energiemix möglich ist.

### Die Natur der Chemischen Energie

Um 1847 begann der Naturforscher HERMANN LUDWIG FERDINAND VON HELMHOLTZ die Zink-Kupfer-Reaktion und viele weitere Reaktionen zu untersuchen. Er stellte in 35jähriger mühsamer Arbeit fest:

#### Die Aufteilung der Chemischen Energie

**Die freiwerdende Chemische Energie einer Reaktion setzt sich immer aus zwei Teilen zusammen. Ein Teil kann frei in verschiedene Energieformen umgewandelt werden (Freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta G$ ). Der andere Teil ist an die Umwandlung in Wärmeenergie gebunden (Gebundene Wärmeenergie)!<sup>6</sup>**

<sup>5</sup> Für die Erwärmung von 20 mL Reaktionslösung steht rechnerisch eine Energie von ca. 55 J zur Verfügung ( $\Delta_R S^\circ \cdot T = \Delta_R H^\circ - \Delta_R G^\circ$ ; ° = molare Standardgröße; Formelumsatz = 0,01 mol). Geht man näherungsweise davon aus, dass die Reaktionslösung die Dichte (1g/mL) und die spezifische Wärmekapazität (4,2 J/gK) von Wasser hat, dann müsste sich die Reaktionslösung um ca. 0,65 °C erwärmen. Die Erwärmung wird durch die in die Lösung hineinragenden Metallteile verringert (Wärmeabfuhr) und durch die elektrische Widerstandswärme (Ionenreibung) erhöht. Praktisch stellt sich je nach Versuchsaufbau ein Wert zwischen 0,2 °C und 0,5 °C ein!



Schreibt man diesen Zusammenhang als mathematische Gleichung könnte das wie folgt aussehen:

$$\text{freiwerdende Chemische Energie} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Freie Reaktionsenthalpie} \\ \text{Wärmeenergie oder} \\ \text{Lichtenergie oder} \\ \text{Elektronenenergie} \end{array} \right\} + \text{Gebundene Wärmeenergie} \quad 7$$

Misst man die Größe der Teile der freiwerdenden Chemischen Energie verschiedener Reaktionen, dann kann man feststellen, dass die freiwerdende Energiemenge und die Größen ihrer Anteile sehr stark variieren können (siehe Abb. 69).

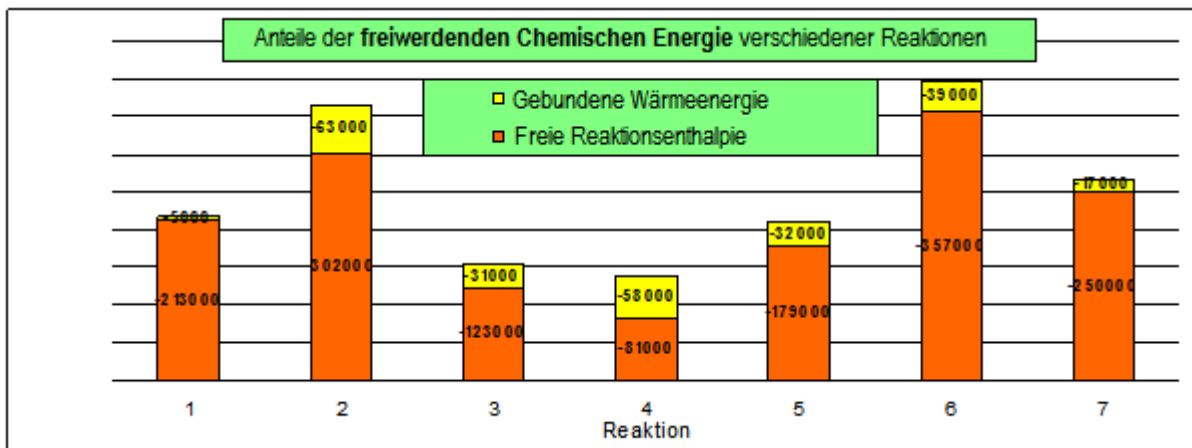


Abbildung 69: Anteile der freiwerdenden Chemischen Energie bei verschiedenen Reaktionen; alle Zahlenwerte haben die Einheit  $\text{J/mol}_{(\text{FU})}$ ; Die Zahlenangaben haben nach der 1. Konvention (siehe oben) ein negatives Vorzeichen.

Reaktionen:

1.  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
2.  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$
3.  $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$
4.  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$
5.  $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$
6.  $\text{Zn} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Br}_2$  (in KBr)
7.  $\text{Zn} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{I}_2$  (in KI)

Die beobachteten Energieumwandlungen der Versuche 37 und 38 können mit Hilfe dieser Erkenntnisse erklärt werden:

<sup>6</sup> Interpretation des Autors der historischen Formulierung nach [Melle, Diss., 1993, S. 107]

<sup>7</sup> Dahinter steckt natürlich die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:  $\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}G + T\Delta_{\text{R}}S$

Die freiwerdende Chemische Energie der Zink-Kupfer-Reaktion (1. Rkt.) hat nur einen sehr kleinen Teil an Gebundener Wärmeenergie, aber eine große Freie Reaktionsenthalpie (siehe Abb. 69). In Versuch 37 wurden beide Energieteile als Wärmeenergie abgegeben, welche die Lösung stark erwärmte. Dagegen wurde in Versuch 38 die relativ große Freie Reaktionsenthalpie in Elektronenenergie (Spannung) umgewandelt und nur die kleine Gebundene Wärmeenergiemenge führte zu einer leichten Erwärmung der Lösung.

Stellt man den Schülern die Frage: „Welche der in Abb. 69 dargestellten Reaktionen am besten für die Erzeugung einer hohen Spannung geeignet ist?“, sollte die Antwort „Reaktion 6“ lauten, denn sie hat die größte Freie Reaktionsenthalpie.<sup>8</sup>

An diesem kleinen Beispiel zeigt sich sehr deutlich, dass allein die Freie Reaktionsenthalpie für die Elektrochemie von großer Bedeutung ist, da nur sie in Elektronenenergie umgewandelt werden kann.

**Rückgriff auf die Einstiegsfrage:** Die Schüler sollten nun in der Lage sein die Einstiegsfrage, „Woher bekommen die Elektronen die Energie?“ zu beantworten.

Antwort: Die Elektronen bekommen ihre Energie von der Freien Reaktionsenthalpie (Formelzeichen  $\Delta G$ ). Sie ist neben der Gebundenen Wärmeenergie ein Teil der freiwerdenden Chemischen Energie von Reaktionen und ist im Gegensatz zur Gebundenen Wärmeenergie frei in andere Energieformen umwandelbar.

### **Berechnung von Standardzellspannungen**

Die Schüler können in Abbildung 69 gut erkennen, dass sich die Freien Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen in ihrer Größe sehr stark unterscheiden. Es gibt demnach gut und schlecht geeignete Reaktionen für leistungsstarke Batterien. Die Erfahrungen der Fruchtspannungsreihe und des Zellenbaus aus Alltagsmaterialien (2. Konzeptbaustein) haben gezeigt, dass es sehr mühsam sein kann solche Reaktionen mit möglichst hoher Zellspannung zu finden. Die Kombinationsmöglichkeiten von Reaktionspartnern sind schier unendlich und man braucht die Chemikalie, die entsprechenden Elektroden, die Elektrolytbrücken, die Messgeräte und so weiter. Deshalb sollte den Schülern verständlich sein, dass man schon früh dazu übergegangen ist, die Zellspannungen von Galvani'schen Zellen zu berechnen, um herauszufinden welche Zellen sich zu bauen lohnen.

Die Herangehensweise an die Berechnung der Zellspannung kann man sich als, der Entstehung der Zellspannung in der Galvani'schen Zelle, nachempfunden vorstellen.

### Berechnung der Zellspannung

**Die Zellspannung ist das Ergebnis der Übertragung von Freien Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) auf die bei der Reaktion ausgetauschte Elektronenmenge (Ladungsmenge  $Q$ ).** Mathematisch formuliert sieht das wie folgt aus:

---

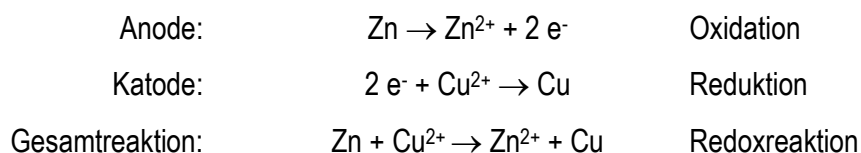
<sup>8</sup> Reaktion 6 würde mit 1-molaren Lösungen eine Zellspannung von etwa 1,8 V zeigen.

$$U = - \frac{\Delta G}{Q} \triangleq \frac{\Delta G}{\text{ausgetauschte Elektronenmenge}}$$

Fachlicher Hinweis: Das Minus-Zeichen wurde 1953 von Elektrochemikern in Stockholm beschlossen [deBethune 1955]. Es ist die Folge der Festlegung, dass Zellspannungen immer positiv sein sollen! Da nach der 1. Konvention freiwerdende Energien ein negatives Vorzeichen haben, wären Zellspannungen sonst immer negativ. Diese Festlegung führt im Folgenden zur „3. Konvention“. Sollte die errechnete Zellspannung doch einmal negativ sein, bedeutet das nur, dass die Anschlüsse des Voltmeters gewechselt werden müssen 😊

### Berechnung der Standardzellspannung im Detail am Beispiel der Zink-Kupfer-Reaktion

a) Die Reaktionsgleichung:



b) Die ausgetauschte Elektronenmenge (als Ladungsmenge Q):

Jedes Mal, wenn die oben stehende Gesamtgleichung abläuft, also ein Zink-Atom zu einem Zink-Ion oxidiert und ein Kupfer-Ion zu einem Kupfer-Atom reduziert wird, werden dazu 2 Elektronen ausgetauscht. Läuft die Reaktion 100-mal ab werden 200 Elektronen ausgetauscht. Läuft die Reaktion 1-mol-mal ab, also  $6 \cdot 10^{23}$ -mal, werden  $1 \text{ mol} \cdot 2$  Elektronen ausgetauscht. Die Zahl der Reaktionsabläufe wird fachsprachlich als „Formelumsatz“ ( $n_{\text{FU}}$ ) in der Einheit [mol] angegeben.<sup>9</sup>

$$\text{Formelumsatz } (n_{\text{FU}}) \cdot \text{Ladungszahl } (z) = \text{ausgetauschte Elektronenmenge } (n_{\text{e}})$$

$$n_{\text{FU}} \cdot z = n_{\text{e}}$$

Beispiele: Reagieren 1,5 mol Zink mit 1,5 mol Kupfer(II)-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  ;  $z = 2$  , dann läuft die Reaktion 1,5-mol-mal ab,  $n_{\text{FU}} = 1,5 \text{ mol}$ . Die ausgetauschte Elektronenmenge ist entsprechend  $n_{\text{e}} = 1,5 \text{ mol} \cdot 2 = 3 \text{ mol}$ .

Reagieren dagegen 1,5 mol Zink mit 1,5 mol Silber-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung:  $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$  ;  $z = 2$  , findet die Reaktion nur 0,75-mol-mal statt, weil pro Reaktion 2 Silber-Ionen notwendig sind,  $n_{\text{FU}} = 1,5 \text{ mol}$ . Zink liegt mit 0,75 mol im Überschuss vor. Die ausgetauschte Elektronenmenge ist entsprechend  $n_{\text{e}} = 0,75 \text{ mol} \cdot 2 = 1,5 \text{ mol}$ .

<sup>9</sup> Wichtig: Es wurde vereinbart, dass der Formelumsatz immer die Reaktion mit der kleinsten, ganzzahligen Stöchiometrie „zählt“, also  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  nicht  $2 \text{Zn} + 2 \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cu}$  !

Da die Elektronenmenge, wie bereits erklärt wurde (Versuch 18, 1. Konzeptbaustein), als Ladungsmenge  $Q$  angegeben wird, muss sie mit Hilfe der Faraday-Konstanten  $F$  umgerechnet werden.

$$n_{\text{FU}} \cdot z \cdot F = Q \quad (\text{kombiniertes Faraday'sches Gesetz})$$

Fügt man diese Berechnung in die obige Gleichung ein ergibt sich:

$$U = - \frac{\Delta G}{Q} = - \frac{\Delta G}{n_{\text{FU}} \cdot z \cdot F}$$

In Tabellenwerken wurde  $\Delta G/n_{\text{FU}}$  schon zu  $\Delta \bar{G}$  zusammengefasst. Das „-“ bedeutet demnach, dass es sich nun um die Freie Reaktionsenthalpie von 1 mol Formelumsätzen handelt, man spricht von der „molaren Freien Reaktionsenthalpie“  $\Delta \bar{G}$  mit der Einheit J/mol. Weil die molare Freie Reaktionsenthalpie, wie viele andere Größen, für Elektrochemiker von größter Bedeutung ist, muss sie international vergleichbar sein. Dazu wurde festgelegt, dass sie überall auf der Welt unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen wird.

## 2. Konvention: (Die Standardbedingungen)

**Die Messungen werden bei einer Temperatur von 25 °C und bei normalem Luftdruck (1 atm, Atmosphäre) durchgeführt. Alle beteiligten Ionen werden als 1-mol/L-konzentrierten Ionen-Lösungen verwendet <sup>10</sup> und sollten Gase wie Wasserstoff an der zu vermessenden Reaktion beteiligt sein, so sollen diese statt der Luft einen Druck von 1 atm haben! Alle Messwerte, die bei diesen sogenannten Standardbedingungen ermittelt werden, werden mit einem „°“ gekennzeichnet und heißen Standardwerte!**

**Standardbedingungen: T = 25 °C; p = 1 atm; c = 1 mol/L**

Misst man die molare Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta \bar{G}$  bei Standardbedingungen, wie es die 2. Konvention vorschreibt, dann ändert sich ihre Bezeichnung in „molare Freie Standardreaktionsenthalpie“  $\Delta G^\ominus$  (mit der Einheit J/mol). Setzt man diese in die obige Zellspannungsberechnung ein, erhält man folgende, endgültige Gleichung:

$$U^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{z \cdot F} \hat{=} \frac{\text{Freie Standardreaktionsenthalpie}}{\text{ausgetauschte Elektronenmenge}}$$

Die Zellspannung  $U$  wird durch die molare Freie Standardreaktionsenthalpie zur Standardzellspannung  $U^\ominus$ .

- c) Die molare Freie Standardreaktionsenthalpie kann Abbildung 69 (siehe S. 17) entnommen werden und beträgt  $\Delta G^\ominus = -213000 \text{ J/mol}$ .

<sup>10</sup> Genaugenommen müssen die Ionen in Lösung eine Einzelionenaktivität von 1 mol/L aufweisen! Didaktisch reduziert kann jedoch von der Konzentration gesprochen werden.

d) Die Lösung:

$$U^{\circ} = - \frac{(-213000 \text{ J/mol})}{2 \cdot 96500 \text{ C/mol}} = 1,10 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1,10 \text{ V}$$

Baut man aus der Zink-Kupfer-Reaktion eine Galvani'sche Zelle, wie es im 2. Konzeptbaustein ausführlich geübt wurde, und verwendet Kupfer(II)- und Zink-Ionen-Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/L, wie es die 2. Konvention vorschreibt, dann misst man bei 25 °C an den Elektroden eine Standardzellspannung von 1,10 V.

Didaktische Anmerkung: Zur Bestätigung der Rechnung sollte abschließend eine Standard-Daniell-Zelle aufgebaut und die Zellspannung demonstriert werden. Die Standardbedingungen fordern, dass auch die Zink-Elektrode in einer Zink-Ionen-Lösung 1-molarer Konzentration steht. Die Notwendigkeit dieser Forderung und die Funktion der Zink-Ionen-Lösung werden evtl. zu Schülerfragen führen. Den Schülern kann dann erklärt werden, dass die Halbzellen-Lösungen noch Gegenstand eingehender Untersuchungen sein werden und an dieser Stelle zu weit führen würden (Anknüpfungsmöglichkeit an Kapitel 16. Konzentrationsabhängigkeit des Halbzellenpotentials).

Die Berechnung der Standardzellspannung sollte unbedingt geübt werden, um die Rechnung und die Überlegungen dahinter zu festigen. Die Werte für  $\Delta G^{\circ}$  müssen noch vorgegeben werden. Sie können z.B. Abbildung 69 entnommen werden.

### Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie

Für Galvani'sche Zellen können im Prinzip alle denkbaren Redoxreaktionen verwendet werden. Für wenige Reaktionen ist  $\Delta G^{\circ}$  in Fachbüchern gegeben. Mit  $\Delta G^{\circ}$  ist es leicht die Standardzellspannung von Galvani'schen Zelle zu berechnen, aber wie kann  $\Delta G^{\circ}$  für die Reaktionen ermittelt werden deren Werte nicht tabelliert sind? Dieser Frage wird nun nachgegangen.

Die Schüler wissen bereits, dass jeder Stoff Chemische Energie in sich „trägt“ (Voraussetzungen 1). Es sollte sie daher nicht überraschen, dass sich auch diese aus zwei Teilen, der Freien Enthalpie und der Gebundenen Wärmeenergie, zusammensetzt. Bestimmt man die Freie Enthalpie eines Mols eines einzelnen Stoffes bei Standardbedingungen (2. Konvention) erhält man die „molare Freie Standardenthalpie“  $G^{\circ}$  dieses Stoffes in der Einheit J/mol<sup>11</sup>. Sie wurde von vielen Feststoffen, Ionen-Lösungen und Gasen bestimmt und tabelliert (siehe Tabelle 6).

Um die molare Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^{\circ}$  beliebiger Reaktionen zu berechnen, muss nach der 1. Konvention nur die Differenz der molaren Freien Standardenthalpien der Reaktionsprodukte und der Reaktionsedukten gebildet werden.

<sup>11</sup> Dahinter steckt die molare Freie Standardbildungsenthalpie die hier didaktisch reduziert als molare Freie Standardenthalpie bezeichnet wird.

Stoff	$G^\ominus$ / J/mol
Cu	0
Cu <sup>2+</sup> in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	65500
Zn	0
Zn <sup>2+</sup> in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	-147100
Ag	0
Ag <sup>+</sup> in 1-mol/L-konzentrierter, wässriger Lösung	77100

Tabelle 6: molare Freie Standardenthalpien ausgewählter Stoffe [Handbook, S. 5-66] <sup>12</sup>

$$\Delta G^\ominus = G^\ominus(\text{Produkte}) - G^\ominus(\text{Edukte})$$

$$\Delta G^\ominus = [G^\ominus(\text{Zn}^{2+}) + G^\ominus(\text{Cu})] - [G^\ominus(\text{Zn}) + G^\ominus(\text{Cu}^{2+})]$$

$$\Delta G^\ominus = [-147100 \text{ J/mol} + 0 \text{ J/mol}] - [0 \text{ J/mol} + 65500 \text{ J/mol}]$$

$$\underline{\underline{\Delta G^\ominus \approx -213000 \text{ J/mol}}}$$

Wichtige Rechenregel:

**Die Stöchiometrie wird von der Reaktionsgleichung direkt in die Rechnung übertragen!**



$$\Delta G^\ominus = [G^\ominus(\text{Zn}^{2+}) + 2G^\ominus(\text{Ag})] - [G^\ominus(\text{Zn}) + 2G^\ominus(\text{Ag}^+)]$$

$$\Delta G^\ominus = [-147100 \text{ J/mol} + 0 \text{ J/mol}] - [0 \text{ J/mol} + 154200 \text{ J/mol}]$$

$$\underline{\underline{\Delta G^\ominus \approx -301000 \text{ J/mol}}}$$

<sup>12</sup>

Die molaren Freien Standardenthalpien der Elemente wurde nach einer Konvention 0 J/mol gesetzt!

Didaktische Anmerkung: Die Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie sollte unbedingt an einigen Beispielen geübt werden. Den Schülern könnten Reaktionsgleichungen vorgegeben werden, deren Standardzellspannungen sie unter Zuhilfenahme eines Tafelwerkes <sup>13</sup> selbständig berechnen. Die Reaktionen könnten im besten Falle so gewählt werden, dass die Schüler anschließend in Kleingruppen ihre Ergebnisse praktisch überprüfen können.

Die Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie wird traditionell nicht in der Schulelektrochemie praktiziert. Trotzdem ist sie an dieser Stelle keine Zeitverschwendung. Im schlimmsten Falle ist sie nur eine Vorwegnahme dessen, was im darauffolgenden Themengebiet „allgemeine Thermodynamik“ sowieso durchexerziert wird. Doch zusätzlich können Schüler durch diese „kleine“ Vorwegnahme die Standardzellspannungen beliebiger Galvani'scher Zellen (auch außerhalb der Standardspannungsreihe!) auf einem relativ transparenten Weg berechnen!

Fachlicher Hinweis: Die Standardzellspannung ist Teil der Nernst'schen Gleichung zur Berechnung der Zellspannung:

$$U = U^{\circ} + \frac{0,059V}{2} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$

⏟
⏟

Zellspannung bei Standardbedingungen
Korrektur für Nicht-Standardbedingungen

Im Folgenden wird gezeigt, wie die „molare Freie Standardreaktionsenthalpie“ ( $\Delta G^{\ominus}$ ) auf einfachste Weise in die Standardzellspannung ( $U^{\circ}$ ) umgerechnet werden kann, womit dann bereits der erste Teil der Nernst'schen Gleichung „steht“. Die Schüler sind dann in der Lage für diverse Redoxreaktionen im Standardzustand die theoretischen Zellspannungen zu berechnen, was für Grundkurse aus Sicht des Autors vollkommen ausreichend ist. Der zweite „Korrektur“-Teil wird im 16. Kapitel erarbeitet und ist vom Autor für Kurse auf höherem Niveau (Leistungskurs) gedacht.

<sup>13</sup> Eine sehr ausführliche Zusammenstellung molare Freie Standardenthalpie-Werte findet sich unter [Job-Stiftung]. In der dortigen Liste werden „chemische Potentiale ( $\mu$ )“ von 1300 Reinstoffen und 1-molaren, reinen, wässrigen Lösungen angegeben. Diese chemischen Potentiale sind thermodynamisch exakt gleich den molaren Freien Standardenthalpien und können für entsprechende Rechnungen genutzt werden!

## 15. Wenn's mal schnell gehen muss - die Standardspannungsreihe!

Nachdem die Berechnung von Standardzellspannungen einiger ausgewählter Galvani'scher Zellen geübt wurde, haben die Schüler erfahren wie zeitaufwendig diese Rechnungen sein können. Vor allem dann, wenn die notwendigen molaren Freien Standardenthalpien erst mühsam in Tabellenwerken oder dem Internet gesucht werden müssen. In diesem Kapitel wird den Schülern eine weitere Vereinfachung der Berechnung von Standardzellspannungen nahe gebracht, die darüber hinaus viele weitere Informationen enthält.

Der Einstieg könnte ein kleiner Wettbewerb sein, in dem die Standardzellspannung einer vorgegebenen Galvani'schen Zelle in Partnerarbeit auf Zeit berechnet wird. Wenn die geforderte Reaktionsgleichung erst ausgeglichen, dann die Ladungszahl  $z$  bestimmt und die entsprechenden Standardenthalpien nachgeschlagen werden müssen, dann wird die Berechnung mehrere Minuten dauern. Anstatt dann die Lösung zu verkünden könnte die „Natur“ der Schiedsrichter sein, indem die Zellspannung real demonstriert und mit den errechneten Werten verglichen wird. Das schnellste, richtige Ergebnis gewinnt natürlich. Am Ende des Kapitels könnte ein erneuter Wettkampf, mit wahrscheinlich deutlich schnelleren Ergebnissen, stattfinden. Den Schülern sollen auf diese Weise die Bemühungen der „alten“ Elektrochemiker eine Abkürzung zu finden nachvollziehen können.

(Die Idee dieser Abkürzung sollte zum leichteren Verständnis unbedingt an einer bekannten Galvani'schen Zelle erläutert werden.)

### Die „Abkürzung“

Aus der bekannten Reaktion  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  baut man eine Galvani'sche Zelle nach der 2. Konvention unter Standardbedingungen (siehe Abb. 70). Sie besteht aus zwei Halbzellen (siehe 2. Konzeptbaustein, Kapitel 11 „Grundaufbau der Galvani'schen Zelle“), die man unter diesen Bedingungen auch Standardhalbzellen nennen könnte.

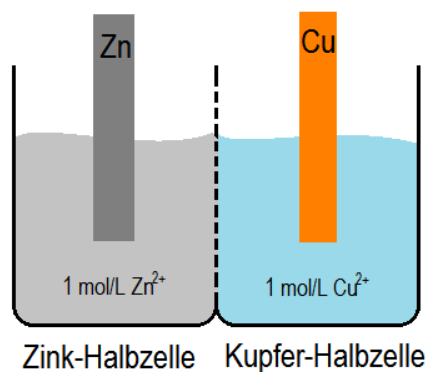


Abbildung 70: Zink-Kupfer-Zelle



Die Standardzellspannung dieser Zelle errechnet sich nach bekanntem Schema wie folgt:

$$U^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2 \cdot F} = - \frac{\{G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + G^{\circ}(\text{Cu})\} - \{G^{\circ}(\text{Zn}) + G^{\circ}(\text{Cu}^{2+})\}}{2 \cdot F}$$

$$U^{\circ} = \frac{-G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu}) + G^{\circ}(\text{Zn}) + G^{\circ}(\text{Cu}^{2+})}{2 \cdot F}$$

Genauso wie sich die oben dargestellte Galvani'sche Zelle (Abb. 70) in zwei Halbzellen teilen lässt, lässt sich auch ihre Berechnung teilen, indem die zu einer Halbzelle gehörenden Stoffe zusammengefasst werden.

$$U^{\circ} = \frac{G^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu})}{2 \cdot F} + \frac{-G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + G^{\circ}(\text{Zn})}{2 \cdot F}$$

$$U^{\circ} = \underbrace{\frac{G^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Cu})}{2 \cdot F}}_{\text{Katoden-Halbzelle}} - \underbrace{\frac{G^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) - G^{\circ}(\text{Zn})}{2 \cdot F}}_{\text{Anoden-Halbzelle}}$$

in Worten: „die freie Enthalpie der Katoden-Halbzelle minus die frei Enthalpie der Anoden-Halbzelle“

Die einzelnen Halbzellen-Terme werden Standardhalbzellenpotentiale  $E^{\circ}$  genannt, sie haben die Einheit V.<sup>14</sup>

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

Die Standardhalbzellenpotentiale wurden von zahlreichen Halbzellen ermittelt und in der sogenannten Standardspannungsreihe dargestellt (siehe Tabelle 7).

### Die Standardspannungsreihe (Auszug)

Halbzellsymbol	Halbzelle reduzierte Form $\rightleftharpoons$ oxidierte Form	Standardhalbzellenpotential $E^{\circ} / \text{V}$
Li Li <sup>+</sup>	Li $\rightleftharpoons$ Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	- 3,04
Na Na <sup>+</sup>	Na $\rightleftharpoons$ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	- 2,71
Mg Mg <sup>2+</sup>	Mg $\rightleftharpoons$ Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 2,36
Al Al <sup>3+</sup>	Al $\rightleftharpoons$ Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	- 1,66
(Pt) H <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>  H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ 2 H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup>	- 0,83
Zn Zn <sup>2+</sup>	Zn $\rightleftharpoons$ Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 0,76
Fe Fe <sup>2+</sup>	Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 0,41
Pb, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  PbSO <sub>4</sub> (Pb)	Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\rightleftharpoons$ PbSO <sub>4</sub> + 2 e <sup>-</sup>	- 0,36

<sup>14</sup> Es könnte an dieser Stelle die prinzipielle Unmessbarkeit einzelner Halbzellenpotential diskutiert werden.

Fe Fe <sup>3+</sup>	Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	- 0,02
<i>(Pt)H<sub>2</sub> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i>	<i>H<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O <math>\rightleftharpoons</math> 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup></i>	<i>± 0,00</i>
Ag,Cl AgCl(Ag)	Ag + Cl <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ AgCl + e <sup>-</sup>	+ 0,22
Cu Cu <sup>2+</sup>	Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+ 0,35
<i>OH O<sub>2</sub>(Pt)</i>	<i>4 OH<sup>-</sup> <math>\rightleftharpoons</math> 2 O<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O + 4 e<sup>-</sup></i>	<i>+ 0,40</i>
Cu Cu <sup>+</sup>	Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 0,52
Fe <sup>2+</sup>  Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 0,77
Ag Ag <sup>+</sup>	Ag $\rightleftharpoons$ Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 0,80
<i>H<sub>2</sub>O O<sub>2</sub>(Pt),H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></i>	<i>6 H<sub>2</sub>O <math>\rightleftharpoons</math> O<sub>2</sub> + 4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup></i>	<i>+ 1,23</i>
Cl <sup>-</sup>  Cl <sub>2</sub> (Pt)	2 Cl <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	+ 1,36
<i>(Pb)PbSO<sub>4</sub> PbO<sub>2</sub>(Pb),H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PbSO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O <math>\rightleftharpoons</math> PbO<sub>2</sub> + 4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2 e<sup>-</sup></i>	<i>+ 1,69</i>
F <sup>-</sup>  F <sub>2</sub> (Pt)	2 F <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ F <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	+ 2,87

Tabelle 7: Standardspannungsreihe nach [Handbook, S. 8-20] [Hamann 2005, S. 93] [Riedel 1999, S. 350] [Tafelwerk 1996, S.102 f] ; kursiv gedruckte Potentiale sind pH-abhängig

Zwei Dinge müssen beim Umgang mit der Standardspannungsreihe beachtet werden!

- Sie gilt nur für Standardbedingungen (siehe 2. Konvention). Demnach haben alle in den Halbzellen vorhandenen Ionen immer die Konzentration 1 mol/L! Das ist wichtig, will man Zellen auf dieser Grundlage nachbauen! <sup>15</sup>
- Bei der Berechnung von Zellspannungen muss eine 3. Konvention beachtet werden.

### 3. Konvention:

**Es muss immer das Anoden-Halbzellenpotential vom Katoden-Halbzellenpotential subtrahiert werden!** [deBethune 1955] [Moore 1990, S. 432 ff]

$$U^{\circ} = E^{\circ}(\text{Katode}) - E^{\circ}(\text{Anode})$$

Didaktische Anmerkung: Eine Merkhilfe für die 3. Konvention könnte Verbindung zur 1. Konvention „Ende minus Anfang“ sein. Der Elektronenfluss der Galvani'schen Zelle hat sein Ende an der Katode und seinen Anfang an der Anode. Oder, „Ende minus Anfang“ und „Katode minus Anode“.

Den Schülern wird auffallen, dass im Zentrum der Standardspannungsreihe die Wasserstoff-Halbzelle (pH = 0) steht, deren Standardhalbzellenpotential 0,00 V beträgt. Die Funktion dieser Halbzelle haben sie bereits im 2. Konzeptbaustein (Kapitel 12, Versuch 28, 29) anhand selbstgebaute Galvani'scher Zellen, unter anderem aus Früchten, erfahren. Sie standen vor der Aufgabe einzelne Halbzellen bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit bewerten zu müssen. Dies gelang nur, wenn eine

<sup>15</sup> Genaugenommen ist das jedoch nie exakt möglich, da, wie oben bereits angemerkt, die Ionen in den entsprechenden Lösungen Einzelionenaktivitäten von 1 mol/L haben müssten, welche aber nicht willentlich eingestellt werden können!

willkürliche Halbzelle als Referenz (0,00 V) vereinbart wurde. Gegen diese Halbzelle wurden dann die übrigen gemessen.

Vor einem analogen Problem standen vor vielen Jahrzehnten Elektrochemiker. Sie einigten sich international auf die Standard-Wasserstoff-Halbzelle als Referenz für alle denkbaren Halbzellen.

(Die Behandlung der Wasserstoff-Halbzelle kann an dieser Stelle oder in Kapitel 16 erfolgen (siehe dort)!

Fachlicher Hinweis: Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle existiert real nicht, da man keine Lösung mit der geforderten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität von 1 mol/L herstellen kann. Man kann näherungsweise gegen eine sogenannte Normal-Wasserstoff-Halbzelle messen. Diese hat eine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration von 1 mol/L (1-normale-Lösung) und liefert deshalb Werte, die weder mit den theoretischen Standardhalbzellenpotentialen der Standardspannungsreihe, noch realen Halbzellenpotentialen im Labor exakt übereinstimmen! Sie liefert Näherungswerte, deren Abweichungen vom Standardzustand allerdings unbekannt sind! Generell ergibt auch die Standardspannungsreihe immer nur Richtwerte für die Praxis, weil man in der Praxis exakte Ionenaktivitäten (für den Standardzustand 1 mol/L) weder einstellen noch messen kann! Zusätzlich gibt es noch weitere Störgrößen, die die exakte Standardmessung unmöglich machen!

## Hinweise zur Vertiefung der Standardspannungsreihe

Es gibt zahlreiche Themen die sich zur Vertiefung der Standardspannungsreihe eignen. Den Schülern soll dabei die vielfältige Anwendbarkeit der Standardspannungsreihe verdeutlicht werden. Da die Themen durch die diversen bundesweiten Curricula der Gymnasialen Oberstufe kaum vorgeschrieben werden, ergibt sich ein großer Spielraum für die schulinternen Vorgaben in Einklang mit den eingeführten Lehrbüchern und den Neigungen der einzelnen Lehrkraft. Um dem Rechnung zu tragen werden im Folgenden nur kurze Anregungen für passende Themen, alle klassisch, aus Sicht des Autors dargestellt.

## Das Zellsymbol

An der Standardspannungsreihe fällt auf, dass es eine bestimmte Schreibweise für Halbzellen gibt. Die Regeln dieser Schreibweise wurden international festgelegt und können mit den Schülern geübt werden. Sie sind für die spätere Behandlung der Nernst'schen Gleichung sehr praktisch. Die Regeln finden sich in den Chemielehrbüchern der Gymnasialen Oberstufe, werden aber auch im Folgenden kurz zusammengestellt:

Halbzellsymbol: (siehe Tabelle 7) nach [Moore 1990, S.431 ff]

- Links steht immer die reduzierte Form z.B.  $\text{H}_2$ ,
- rechts immer die oxidierte Form z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,
- beide werden durch einen senkrechten oder schrägen Strich getrennt  $\text{H}_2|\text{H}_3\text{O}^+$ .

- Bei Gasen und nichtleitenden Feststoffen wird das elektronenleitende Material in Klammern gesetzt z.B. (Pt)H<sub>2</sub>|H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.
- Andere, an der Halbzellreaktion beteiligte, Stoffe werden durch ein Komma getrennt auf der entsprechenden oxidierten oder reduzierten Seite ergänzt. z.B. (Pb)PbSO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>(Pb),H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Zellsymbol: nach [Moore 1990, S.431 ff]

Das Zellsymbol beschreibt kurz den Aufbau der Galvani'schen Zelle mit linksstehender Anoden-Halbzelle! Der äußere Strom muss von links nach rechts fließen!

- allgemein wird das Zellsymbol wie folgt aufgestellt:

Anoden-Halbzellsymbol | Ionenverbindung | umgekehrtes Katoden-Halbzellsymbol

- Die Metallableitungen stehen immer außen!
- Für die Ionenverbindung wird der Brückenelektrolyt z.B. | KCl | oder, bei direktem Kontakt der Halbzellelektrolyte, ein Doppelstrich gesetzt || .

z.B. (Pt)H<sub>2</sub>|H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>||Cu<sup>2+</sup>|Cu oder mit KCl-Elektrolyt-Brücke: (Pt)H<sub>2</sub>|H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> |KCl|Cu<sup>2+</sup>|Cu

### Die „Stärke“ von Oxidations- und Reduktionsmitteln, ein Rückgriff auf die Redoxreihe.

Die Begriffe Oxidations- (OxM) und Reduktionsmittel (RedM) werden im Zusammenhang mit Redoxreaktionen in der Sekundarstufe 1 eingeführt. Ihre „Stärke“ relativ zueinander kann in der sogenannten Redoxreihe dargestellt werden, deren prinzipielle Ähnlichkeiten und Unterschiede zur Standardspannungsreihe mit den Schülern diskutiert werden können. Es können, noch genauer als mit der Redoxreihe, Reaktionstendenzen und die Größe daraus resultierender Energieumwandlungen vorhergesagt werden (starkes RedM reagiert mit starkem OxM, links oben mit rechts unten in der Spannungsreihe). Eine Anwendung könnte die Vorhersage von Fleckentfernungen mit bestimmten Reinigungsmitteln sein!

Da die Standardspannungsreihe aus der Freien Reaktionsenthalpie abgeleitet wurde (siehe oben), könnte die Freiwilligkeit von Reaktionen, im Hinblick auf das Thema Thermodynamik, bereits mit der Abgabe von Freier Reaktionsenthalpie in Beziehung gebracht werden. In Relation zur Redoxreihe muss natürlich immer der Unterschied, mit und ohne Elektrolytlösung, hervorgehoben werden. Die prinzipiellen, energetischen Aussagen sind jedoch problemlos übertragbar!

### Das elektrochemische Fenster von Wasser

Das elektrochemische Fenster von Wasser ist die Spannung zwischen den Halbzellenpotential (Pt)H<sub>2</sub>|H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O|O<sub>2</sub>(Pt),H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Es beträgt im Standardzustand 1,23 V (siehe Tabelle 7) und sagt aus, dass bei Elektrolysen in wässrigen Lösungen mit Spannungen über 1,23 V an der Anode auch Sauerstoff und an der Katode auch Wasserstoff entwickelt wird, zusätzlich zu anderen möglichen Umsetzungen. Die praktischen Folgen sind bedeutend:

- Elektrolysen, in denen aus wirtschaftlichen Gründen keine Energie in die Zersetzung des Lösungsmittels Wasser investiert werden soll, sind theoretisch nur bis zu einer maximalen Spannung von 1,23 V möglich.
- Stoffe deren Halbzellenpotentiale außerhalb der Halbzellenpotentiale von Wasser liegen, können elektrolytisch nicht aus wässrigen Salzlösungen dargestellt werden, z.B. Aluminium und Magnesium.

nach [Atkins 1997, S. 283]

Den Schülern kann mit Hilfe von Versuch 15 (Hauptversuch 1, 1. Konzeptbaustein) die Auswirkung des elektrochemischen Fensters von Wasser demonstriert werden. Die Beobachtungen können sie mit Hilfe der Standardspannungsreihe deuten. Der gleiche Versuch 15 (Hauptversuch 2) führt direkt zum Thema Überspannung (1. Konzeptbaustein, 7. Kapitel „Der Effekt der Überspannung“), indem er die nach der Standardspannungsreihe eigentlich unmögliche, katodische Zinkabscheidung demonstriert.

### **Anwendung der Standardspannungsreihe auf behandelte Galvani'sche Zellen**

Mit Hilfe der Standardspannungsreihe können die Halbzellenreaktionen der im 2. Konzeptbaustein behandelten Galvani'schen Zellen z.B. der Blei-Akkumulator (Versuch 33) oder die H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle (Versuch 35) vertiefend von den Schülern gedeutet werden. Auch diese Vertiefung ist klassisch und in gängigen Oberstufenlehrbüchern vertreten.

Damit das Thema „Standardspannungsreihe“ „rund“ wird, sollte zum Abschluss der Bogen zum Einstieg geschlagen werden, indem erneut Standardzellspannungen auf Zeit, diesmal aber unter Anwendung der Standardspannungsreihe, ermittelt werden! Die Zeiten sollten dramatisch unter denen des Einstiegs-Wettkampfes liegen.

**Die bis hierhin von den Schülern erworbenen Fachkompetenzen im Bereich der elektrochemischen Energetik (Kapitel 14 und 15) sind nach Ansicht des Autors für einen Kurs auf grundlegendem Niveau (Grundkurs) im Sinne der Allgemeinbildung vollkommen ausreichen.**

## 16. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbzellenpotentiale

Ziel dieses Kapitels ist die Konzentrationsabhängigkeit des Halbzellenpotentials für einfache Metall/Metallion-Halbzellen, wie es maximal in Kursen auf höherem Niveau (Leistungskursen) gefordert ist, zu erarbeiten. Halogen-, Nichtmetall-Halbzellen und allgemein Halbzellen mit negativen Ionen werden mit Ausnahme der Wasserstoff-Halbzelle nicht thematisiert.






Versuch 24 (Kupfer-Konzentrationszelle) im 2. Konzeptbaustein demonstrierte den Schülern bereits, dass die Ionenkonzentrationen an An- und Katode von Bedeutung sein müssen. Einige Zeit später wurde den Schülern in Kapitel 14 zur Bestätigung der rechnerisch ermittelten Standardzellspannung eine Galvani'sche Zelle demonstriert, in der auch auf der Anoden-Seite eine dem Elektrodenmaterial entsprechende Ionen-Lösung vorlag (Zn in einer  $Zn^{2+}$ -Lösung). Dass diese Lösung nach der 2. Konvention (siehe oben) eine Konzentration von 1 mol/L aufweisen muss, um die Standardbedingungen zu erfüllen, war den Schülern wahrscheinlich einsichtig, doch die Funktion dieser Lösung blieb unklar. Zumal an der Anode Ionen meist in die Lösung verschoben werden dürften zu ihrer Funktion die Ionen in Lösung nicht notwendig sein, im Gegensatz zur Katode.






Auch an der Standardspannungsreihe (siehe Kapitel 15) ist erkennbar, dass die Ionen einer Halbzelle eine gewisse Bedeutung zu haben scheinen, da sie in der Beschreibung von Halbzellen beachtet werden müssen. An der Spannungsreihe ist weiterhin erkennbar, dass sich die Halbzellenpotentiale des Wassers deutlich unterscheiden je nachdem, ob  $H_3O^+$ -Ionen oder  $OH^-$ -Ionen in der Halbzelle vorhanden sind!





Um Schülern die Problemstellung dieses Kapitels noch deutlicher vor Augen zu führen kann als Einstieg Versuch 39 demonstriert werden.


### Versuch 39: Die Umkehrzelle (Demonstrationsversuch)

Geräte: 2 50-mL-Bechergläse hohe Form, 2 Kupferbleche, Messmotor (siehe Anhang, alternativ ein Voltmeter), Filterpapier, Schere, Kabelmaterial, Pinzette

Chemikalien: Kupfer(II)-nitrat/Kaliumnitrat-Lösung  $c[Cu(NO_3)_2] = 0,05 \text{ mol/L}$  (GHS03 , GHS05 , GHS07 , GHS09 ,  $c(KNO_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  (GHS03 )

Kupfer(II)-nitrat/Kaliumnitrat-Lösung  $c[Cu(NO_3)_2] = 0,005 \text{ mol/L}$  (GHS03 , GHS05 , GHS07 , GHS09 ,  $c(KNO_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  (GHS03 )

gesättigte Kupfer(II)-nitrat-Lösung ( $c[Cu(NO_3)_2] \approx 5 \text{ mol/L}$ ; GHS03 , GHS05 , GHS07 , GHS09 )

Salzsäure-Lösung  $c(HCl) \geq 1 \text{ mol/L}$  (GHS05 , GHS07 )

Vorbereitung: Um die Stromflussrichtung anhand der Drehrichtung des Rotors identifizieren zu können, muss der Messmotor vor dem Versuch an eine Spannungsquelle angeschlossen werden (max. 2 V!). Die Drehrichtung und der „Elektroneneingang“ des Messmotors (Minuspol der Spannungsquelle) werden notiert.

Durchführung: Beide Kupferbleche werden zur Reinigung von Oxidschichten in Salzsäurelösung eingelegt und anschließend mit Wasser abgespült und getrocknet. In je ein Becherglas wird 30 mL der 0,05-mol/L- und der 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung gefüllt und in beide Lösungen ein Kupferblech gestellt. Ein ca. 2-cm-breiter Filterpapierstreifen wird geschnitten. Er muss lang genug sein, um beide Lösungen in den Bechergläsern verbinden zu können. Der fertige Streifen wird vollständig in die 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung im einen Becherglas eingelegt. Die Anschlüsse des Messmotors (oder des Voltmeters) werden so mit den Kupferblechen verbunden, dass der „Elektroneneingang“ mit dem Blech in der 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung in Kontakt steht (spätere Anode, erleichtert die Deutung!).

Sind die Vorbereitungen abgeschlossen kann der Versuch gestartet werden, indem das eingelegte Filterpapier mit Hilfe einer Pinzette so über die Becherglasränder gelegt wird, dass es beide Kupfer(II)-nitrat-Lösungen verbindet. Die Beobachtungen werden notiert.

Anschließend wird gesättigte Kupfer(II)-nitrat-Lösung langsam zur 0,005-mol/L-Kupfer(II)-nitrat-Lösung gegeben und das Verhalten des Messmotors beobachtet. Auch die Farbintensitäten beider Becherglas-Lösungen sollten ständig verglichen werden.

Beobachtungen: Der Rotor des Messmotors dreht. Die Rotationsrichtung zeigt, dass die verdünntere Halbzelle Elektronen abgibt.

Bei Zugabe der gesättigten Lösung wird die Rotation des Rotors langsamer. Er bleibt schließlich stehen. Zu diesem Zeitpunkt zeigen beide Becherglas-Lösungen eine gleich intensive Blaufärbung. Bei weiterer Zugabe der gesättigten Lösung fängt der Rotor in entgegengesetzter Richtung an zu drehen und wird schneller.

Deutung: Es wird Freie Reaktionsenthalpie als „Elektronenenergie“ frei, denn der Motor arbeitet! Das bedeutet, dass die Halbzellenpotentiale beider Halbzellen unterschiedlich sein müssen. Die Halbzellenpotentiale scheinen von der Ionen-Konzentration in der Halbzelle abzuhängen und erstaunlicher Weise nicht nur bei Katoden-Halbzellen, wo es aufgrund des Bedarfes an reduzierfähigen Ionen eher zu erwarten gewesen wäre! Bei gleichgefärbten, also etwa gleich konzentrierten, Halbzellen müssen beide das gleiche Halbzellenpotential haben, denn es wird keine Elektronenenergie frei, der Rotor steht!

Praktische Hinweise: Die verdünnten Kupfer(II)-nitrat-Lösungen sind zur besseren Leitfähigkeit mit  $\text{KNO}_3$  versetzt. Der Filterpapierstreifen wird in die verdünntere Lösung eingelegt, um zu Beginn des Versuches eine Vermischung der sehr verdünnten Lösungen zu vermeiden!

Die Zugabe der gesättigten Lösung sollte bis zum Stillstand des Rotors langsam erfolgen, um diesen Punkt nicht zu verpassen. Anschließend kann sie schneller hinzugegeben werden, weil die weitere Aufkonzentration auch eine steigende Lösungszugabe erfordert!








Die Beobachtungen dieses Versuches können momentan von den Schülern noch nicht im Detail erklärt werden. Es wird aber verständlich, weshalb bei Standardbedingungen immer eine ganz konkrete Ionen-Konzentration der Halbzellen gefordert ist. Wie genau nun aber das Halbzellenpotential von der Ionen-Konzentration abhängt, können die Schüler an der demonstrierten und einer Silberzelle genau

untersuchen (Versuch 40 und 41). Es bietet sich an die Versuche 40 und 41 parallel in Schülergruppen durchzuführen, um die Ergebnisse beider Versuche gleichzeitig zu einer Theorie zusammensetzen zu können.

### Versuch 40: Die Kupfer-Konzentrationszelle

nach [Jansen 1994, S.239f]

Geräte: 50-mL- oder 100-mL-Bechergläser, Petrischale, Pinzette, 2 Kupferbleche, Filterpapier, Kabelmaterial, Voltmeter

Chemikalien: Kupfer(II)-nitrat-Lösung  $c[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ mol/L}, 0,1 \text{ mol/L}, 0,01 \text{ mol/L}, 0,001 \text{ mol/L}$  (GHS03 , GHS05 , GHS07 , GHS09 , Kaliumnitrat-Lösung  $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS03 , Salzsäure-Lösung  $c(\text{HCl}) \geq 1 \text{ mol/L}$  (GHS05 , GHS07 )

Durchführung: Die zu verwendenden Kupferbleche werden in Salzsäure eingelegt, um sie von störenden Oxidschichten zu befreien. In beide Bechergläser werden Lösungen, mit den in der unten stehenden Tabelle vorgegebenen Konzentrationen, eingefüllt und Kupferbleche hineingestellt. Man verbindet beide Lösungen über einen mit Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen. Anschließend verbindet man die Kupferbleche entsprechend der Tabelle mit dem Voltmeter und notiert die angezeigte Zellspannungen.

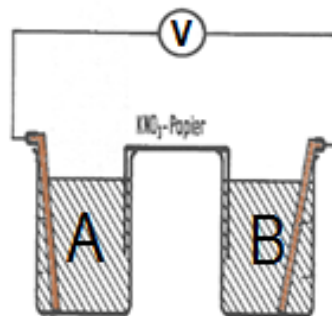


Abbildung 71: Versuchsaufbau Versuch 40 (verändert nach [Kappenberg 2002])

### Beobachtungen:

Becherglas A „Elektroneneingang“ Voltmeter	Becherglas B „Elektronenausgang“ Voltmeter	U / V beispielhaft
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,000
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,1 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,032
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,01 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,065
$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 0,001 \text{ mol/L}$	$c[\text{Cu}(\text{NO}_3)] = 1 \text{ mol/L}$	0,091

Die verdünntere Halbzelle ist die Anode.



Auswertung: Die Auswertung erfolgt zusammen mit den Daten aus Versuch 41.



**Versuch 41: Die Silber-Konzentrationszelle**

nach [Jansen 1994, S.237f]

Geräte: 50-mL- oder 100-mL-Bechergläser, Petrischale, Pinzette, 2 Silberbleche, Filterpapier, Kabelmaterial, Voltmeter

Chemikalien: Silbernitrat-Lösung  $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ ,  $0,1 \text{ mol/L}$ ,  $0,01 \text{ mol/L}$ ,  $0,001 \text{ mol/L}$  (GHS09 ) , Kaliumnitrat-Lösung  $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$  (GHS03 )

Durchführung: Der Versuch wird wie unter Versuch 40 beschrieben durchgeführt. Es werden Silbernitrat-Lösungen und mechanisch gereinigte Silberbleche verwendet.

Beobachtungen:

Becherglas A „Elektroneneingang“ Voltmeter	Becherglas B „Elektronenausgang“ Voltmeter	U / V beispielhaft
$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,000
$c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,062
$c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,118
$c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/L}$	$c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	0,175

Die verdünntere Halbzelle ist die Anode.

**Auswertung der Versuche 40 und 41**

verändert nach [Jansen 1994, S.239]

a) In beiden Versuchen zeigten die 1-molaren Zellen (Standardzustand) eine Standardzellspannung von  $0,000 \text{ V}$  an. Mit Hilfe der Standardspannungsreihe (siehe Kapitel 15) und der bekannten Formel

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

ist eindeutig, dass die Standardhalbzellenpotentiale beider Halbzellen gleich groß sein müssen!

b) Anschließend wurde ausschließlich die Anoden-Halbzelle verändert und die Spannung wurde in beiden Versuchen größer. Es macht demnach Sinn die Gleichung (1) nicht zu verwerfen, sondern den Anodenterm um einen Korrekturterm zu verkleinern.

$$U = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) - \text{Korrektur}\} \quad (2)$$

Da die Zelle nun nicht mehr die Standardbedingungen erfüllt, wird aus der Standardzellspannung  $U^\circ$  die Zellspannung  $U$ .

- c) Sieht man sich die Werte beider Versuche genau an, dann fällt auf, dass mit jeder 1/10 Verdünnung der Anoden-Halbzelle die Zellspannung um einen ähnlichen Wert steigt. Bei der Kupferzelle sind das ca. 0,030 V und bei der Silberzelle ca. 0,060 V. Man könnte demnach formulieren:

$$U(\text{Silberzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) - 0,060\text{V} \cdot \text{Anzahl der } 1/10\text{-Verdünnungen}\} \quad (3)$$

$$U(\text{Kupferzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) - 0,030\text{V} \cdot \text{Anzahl der } 1/10\text{-Verdünnungen}\} \quad (4)$$

Schreibt man die Halbzellenkonzentration als Zehnerpotenzen und die Anzahl der 1/10-Verdünnungen in eine Tabelle (siehe Tabelle 8) ist mit Hilfe der Lehrkraft erkennbar, dass die Anzahl der 1/10-Verdünnungen gleich dem negativen Logarithmus der Konzentration ist.

Konzentration mol/L	1/10 Verdünnungen von 1 mol/L ausgehend	lg c (log <sub>10</sub> )	- lg c (- log <sub>10</sub> )
1 = 10 <sup>0</sup>	0	0	0
0,1 = 10 <sup>-1</sup>	1	-1	1
0,01 = 10 <sup>-2</sup>	2	-2	2
0,001 = 10 <sup>-3</sup>	3	-3	3

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Konzentration und der Anzahl der 1/10-Verdünnungen

Die Gleichungen (3) und (4) können entsprechend umgeschrieben werden (Gleichung 5 und 6).

$$U(\text{Silberzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,060\text{V} \cdot \lg c(\text{Ag}^{1+})\} \quad (5)$$

$$U(\text{Kupferzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,030\text{V} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+})\} \quad (6)$$

$$U(\text{Aluminiumzelle}) = E^\circ(\text{Katode}) - \{E^\circ(\text{Anode}) + 0,020\text{V} \cdot \lg c(\text{Al}^{3+})\} \quad (7)$$

- d) Um aus Gleichung (5) und (6) eine allgemein gültige Korrektur zu gewinnen, muss die Aufmerksamkeit auf die Unterschiede beider Zellen gelenkt werden. Unterstützend kann eine 3. analoge Gleichung (7) für eine hypothetische Aluminiumzelle hinzugefügt werden (siehe oben). Ist der Unterschied in der Ladungszahl der Ionen erkannt, kann versucht werden einen allgemeinen Korrekturterm zu formulieren.

$$U = E^\circ(\text{Katode}) - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059\text{V}}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\} \quad (8)$$

Hätte man in den Versuchen 40 und 41 die Konzentration der Katoden-Halbzelle statt der der Anoden-Halbzelle verändert, dann hätte man die gleiche Korrektur für das Halbzellenpotential der Katode gefunden. Außerdem würde man bei genauerer Messung feststellen, dass es nicht 0,060 V sind sondern 0,059 V sind. Bei Veränderung der Konzentrationen beider Halbzellen müssten beide Standardhalbzellenpotentiale wie folgt „korrigiert“ werden.

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\} \quad (9)$$

Die allgemeine Korrektur des Standardhalbzellenpotentials  $E^\circ$  für Nicht-Standardbedingungen lautet also:

$$\frac{0,059V}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}) \quad (10)$$

Zusammen mit dem Standardhalbzellenpotential spricht man vom Halbzellenpotential  $E$  bei Nicht-Standardbedingungen. Zu Ehren des Elektrochemikers WALTHER NERNST (1864 – 1941), der die Gleichung für das Halbzellenpotential als erster herleitete, nennt man die Gleichung heute die Nernst'sche Gleichung.

Die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^\circ(\text{Me}|\text{Me}^{z+}) + \frac{0,059V}{z} \lg c(\text{Me}^{z+})$$

Mit der Formulierung der Nernst'schen Gleichung ist die Auswertung der Versuche 40 und 41 beendet. Die größte Schwierigkeit besteht im Schritt c) der Herleitung. Dennoch ist dieser induktive „Weg“ zur Nernst'schen Gleichung gerade für einen Kurs auf höherem Niveau (Leistungskurs) lohnenswert, denn gegenüber der deduktiven Ableitung bietet das Verfahren die Möglichkeit, die Schüler selbst erfahren zu lassen, wie aus experimentellen Ergebnissen mathematisch formulierbare Gesetzmäßigkeiten hergeleitet werden können. (nach [Jansen/Kenn 1994, S.235])

### Handhabung der Nernst'schen Gleichung

Für die Berechnung von Zellspannungen außerhalb der Standardbedingungen können die Schüler zwei Varianten nutzen.

1. Variante: Der Herleitung entsprechend können die Schüler die „korrigierten“ Standardhalbzellenpotentiale beider Halbzellen getrennt berechnen und dann gemäß der 3. Konvention verfahren.

$$U = E(\text{Katode}) - E(\text{Anode})$$

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{z+}) \right\}$$

Diese Vorgehensweise ist besonders zu empfehlen, da sie unabhängig von der Stöchiometrie der entsprechenden Reaktionsgleichung ist, welche sonst in der Gleichung berücksichtigt werden müsste (siehe Variante 2). Außerdem lässt sie den Erkenntnisweg jederzeit „durchscheinen“ und ist so transparenter für die Schüler anwendbar.

2. Variante: Ein kürzerer Weg wäre die Zusammenfassung zweier Nernst'scher Gleichungen zur Berechnung wie folgt.

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Katode}) + \frac{0,059V}{Z_{\text{Katode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{Z+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{Z_{\text{Anode}}} \lg c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{Z+}) \right\}$$

$$U = E^\circ(\text{Katode}) - E^\circ(\text{Anode}) + \frac{0,059V}{Z_{\text{FU}}} \lg \frac{c(\text{Me}_{\text{Katode}}^{Z+})}{c(\text{Me}_{\text{Anode}}^{Z+})}$$

Diese Gleichung gilt nur für Reaktionen ohne Stöchiometrie wie z.B. die Zink-Kupfer-Reaktion. Enthält die Reaktionsgleichung allerdings Stöchiometriefaktoren wie z.B.  $3 \text{Zn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}$  muss eine Regel beachtet werden.

Regel für die Nernst'sche Gleichung:

**Die Stöchiometriefaktoren der Halbzellenionen in der ausgeglichenen Reaktionsgleichung müssen als Exponenten der entsprechenden Konzentration in die Nernst'sche Gleichung übernommen werden.**<sup>16</sup>

ein Beispiel:

Anoden-Halbzelle:	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation
Katoden-Halbzelle:	$3 \text{e}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}$	Reduktion
ausgeglichene Gesamtreaktion:	$3 \text{Zn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}$	Redoxreaktion

1. Variante:

$$U = \left\{ E^\circ(\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}) + \frac{0,059V}{3} \lg c(\text{Fe}^{3+}) \right\} - \left\{ E^\circ(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}) \right\}$$

2. Variante:

$$U = E^\circ(\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}) - E^\circ(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059V}{6} \lg \frac{c^2(\text{Fe}^{3+})}{c^3(\text{Zn}^{2+})}$$

<sup>16</sup> Das ist notwendig damit  $Z_{\text{Katode}}$  und  $Z_{\text{Anode}}$  gleich werden und zusammengefasst werden können. Da die Regel keine internationale Vereinbarung ist, sondern eine mathematische Folge der unter „Berechnung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie“ eingeführten „wichtigen Rechenregel“, wird sie an dieser Stelle nicht als Konvention behandelt.

Didaktische Anmerkung: Nach dem aufwendigen Weg ihrer Erarbeitung sollte die Berechnung von Zellspannungen mit Hilfe der Nernst'schen Gleich ausführlich geübt werden.

## Hinweise zur Vertiefung der Nernst'schen Gleichung

### Die Wasserstoff-Halbzelle

Für die Vertiefung der Nernst'schen Gleichung lassen sich zahlreiche Anwendungen finden. Eine klassische, deren Vermittlung im Chemieunterricht häufig vorgeschrieben ist, ist die Wasserstoff-Halbzelle und die daraus entstandene pH-Wertmessung. Da das Thema in zahlreichen Oberstufenlehrbüchern sehr detailliert, passend behandelt wird, soll es hier nicht weiter ausgebreitet werden.

Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle kann, wie bereits in Kapitel 15 ausgeführt, keine messtechnische Bedeutung für die Elektrochemie haben, lediglich die Normal-Wasserstoff-Halbzelle kann dazu genutzt werden. Der Aufbau dieser Gaselektrode ist weit verbreitet und für den Chemieunterricht bietet die Chemiedidaktik-Literatur Anregungen zum Bau einfacher Wasserstoff-Halbzellen im Schülerexperiment.

(eine Auswahl)

- R.Holze, Eine einfache Wasserstoffbezugselektrode, CHEMKON, 2003, Ausgabe 2, S.87f
- W.Bodenstein, Wasserstoffreferenzelektrode mit interner Wasserstoffversorgung, CHEMKON, 2001, Ausgabe 1, S.22ff
- A.Kometz, Darstellung von Wasserstoff in der Kipp-Küvette zum Aufbau einer einfachen Wasserstoffelektrode, Chemie in der Schule, 1996, Ausgabe 6, S.258
- A.Reimann, Das Experiment: Eine Normalwasserstoff-Elektrode zum Selbstbauen., Chemie in unserer Zeit, 1998, Ausgabe 3, S.101

### Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und -Halbzelle

Eine andere Referenz-Halbzelle mit immenser praktischer Bedeutung ist die Silber/Silberchlorid-Halbzelle. Sie wird heutzutage fast ausschließlich für praktische Anwendungen genutzt, was ihre Behandlung im Chemieunterricht rechtfertigen sollte. Ihr Aufbau und ihre Funktion sind ebenfalls in zahlreichen Oberstufenlehrbüchern sehr detailliert beschrieben.

**Überleitung zum 17. Kapitel:** Die Aufklärung der genauen Konzentrationsabhängigkeit von Halbzellenpotentialen macht deutlich, dass die Festlegung von Standardbedingungen sinnvoll ist. Die Standardbedingungen legen neben der Konzentration der Elektrolyte aber auch die Temperatur fest. Es liegt also nahe auch eine Temperaturabhängigkeit der Halbzellenpotentiale zu vermuten.

## 17. Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

In diesem Kapitel wird den Schülern auf möglichst alltagsnahe Weise die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung rein qualitativ vermittelt. Es wird weder die thermodynamische Gesetzmäßigkeit dahinter noch die Aufspaltung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung, in die der Halbzellenpotentiale, vermittelt. Auch der Begriff Entropie, der direkt mit der Thematik verknüpft ist, soll nicht eingeführt werden. Stattdessen ist dieses Kapitel als abgeschlossener Exkurs zu verstehen, in dem Schüler den naturwissenschaftlichen Arbeitsgang von der Entdeckung eines Effektes, hier die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung, bis zu seiner Anwendung erleben/nachvollziehen können.

Das Vorgehen kann im Folgenden nur gerafft dargestellt werden. Die kognitive Erarbeitung der einzelnen Arbeitsschritte/Strategien sollte mit den Schülern deutlich ausführlicher diskutiert werden!

Fachlicher Hinweis: Die thermodynamische Gesetzmäßigkeit, welche die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung beschreibt, sieht wie folgt aus. nach [Hamann 2005, S. 86 f]

$$\left(\frac{\partial U^\circ}{\partial T}\right)_{p=\text{konst}} = \frac{\Delta S^\circ}{z_{\text{FU}} \cdot F} \quad \Delta S^\circ = \text{Standardreaktionsentropie}$$

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S^\circ}{z_{\text{FU}} \cdot F}$$

Die Standardreaktionsentropie ist selbst leicht temperaturabhängig.

**Der Einstieg in den Exkurs:** Einige Schüler werden von dem Trick gehört haben, dass man leere Batterien nur auf eine Heizung zu legen braucht, um sie kurzzeitig wieder etwas aufzuladen und den letzten „Rest“ an Energie herausholen zu können. Sucht man im Internet nach diesem Tipp, finden sich zahlreiche Foren, in denen darüber diskutiert wird. z.B.

### **Tipp: Akku oder Batterie auf Heizung legen**

Forum: Technik & Elektronik

Beim durchsuchen des Internets bin ich darauf aufmerksam geworden, dass es die Akkulaufzeiten und auch Die Lebenszeiten erhöhen und verbessern soll, wenn man eine ganz normale Batterie oder einen Akku, beispielsweise von einem Handy, auf die Heizung legt. Die Wärme speichert sich dann im Akku bzw. in der Batterie und hält so länger aus, so die Theorie aus dem Internet.

Abbildung 72: Batterie auf Heizung legen, Quelle: <http://www.talkteria.de/forum/topic-86228.html> (Stand 31.03.2012)

In einem anderen Forum wurde folgende Frage diskutiert.

**Frage im Forum:****Leere Batterien kurzzeitig wieder aufladen?**

ahoi, gibts ne möglich leere batterien noch einmal kurz mir ein bissi strom aufzuladen, bzw noch ein paar reserven rauszuolen? habe mal gehört dass es was bringt wenn man sie auf die heizung oder eine sonstige wärmequelle legt. ist da was dran oder isses ausgemachter blödsinn?

greetz  
kelvin

**Antworten:**

Das hab' ich schon mindestens 30 mal gemacht. Es bringt was - allerdings nur für ein paar Minuten.

Da werden halt (vermute ich mal) die Elektronen kurzzeitig wieder in Schwingung versetzt oder so...

Hab' ich zum ersten mal in einer Micky Maus vor ca. 15 Jahren gelesen 😊

Eher im Gegenteil, irgendwo habe ich mal den Tipp gesehen dass man auf Vorrat gekaufte Batterien oder geladene Akkus im Kühlschrank aufbewahren soll weil sich dann die Selbstentladung reduziert, das gebe ich hier mal unkommentiert weiter.

Abbildung 73: Forumsbeitrag, Quelle: <http://www.forum-3dcenter.org/vbulletin/showthread.php?t=158699> (Stand 31.03.2012)

Ausgehend von diesen widersprüchlichen Kommentaren untersuchen die Schüler das Verhalten einer Batterie bei Erwärmung. Der Versuch 42 beschreibt exemplarische, wie die Untersuchung verschiedenster Batterietypen ablaufen könnte.

**Versuch 42: Die heiße Knopfzelle**

verändert nach [Heinzerling 2010]<sup>17</sup>

**Geräte:** Alkali-Mangan-Knopfzelle Typ LR621, 4 Dewar-Gefäße (oder 4 250-mL-Bechergläser), 1 Reagenzglas, Digitalthermometer, Löffel, zwei dünne ( $\varnothing$  max 1 mm) lange (ca. 50 cm) Kabel (z.B. aus Daten-, Telefon-, oder alten Druckerkabeln extrahiert), Kabelmaterial, Voltmeter, kurze Gummischlauch (z.B. Aquarienschlauch aus dem Baumarkt, grün,  $\varnothing$ innen = 4 mm), Wasserkocher (oder Heizplatte)

**Chemikalien:** Kochsalz (NaCl), Eis, dest. H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur

**Vorbereitung:** 3 Wasserbäder mit folgenden Temperaturen: Raumtemperatur, ca. 50 °C und ca. 80 °C aus destilliertem Wasser werden vorbereitet. Es ist darauf zu achten, dass das destillierte Wasser beim Erwärmen nicht verunreinigt wird! Sollte ein Wasserkocher verwendet werden muss dieser sauber, ohne Kalkreste, sein! Des Weiteren wird ein Eis-Wasserbad von ca. 0 °C zubereitet, indem in Eiswasser einige Löffel Kochsalz verrührt werden.

**Durchführung:** Zwei dünne, lange Kabel werden beidseitig ca. 3 mm abisoliert. Eine frische Knopfzelle vom Typ LR621 wird wie in Abb. 74 dargestellt, mit Hilfe eines Schlauchstückes, beidseitig mit den Adern der dünnen Kabel verbunden. Die dünnen Kabel werden entsprechend der Polung der Knopfzelle mit einem Voltmeter verbunden und ein 2000-mV- bis 4000-mV-Messbereich eingestellt.

Zusammen mit dem Temperaturfühler eines Digitalthermometers wird die präparierte Knopfzelle in das Wasserbad bei Raumtemperatur getaucht. Die angezeigte Temperatur und Zellspannung wird notiert. Anschließend wird mit den wärmeren Wasserbädern genauso verfahren. Es kann mitunter 30 Sekunden dauern bis sich die Spannung einpegelt!

<sup>17</sup> Ein analoger Versuch mit einer Silber-Konzentrationszelle ist unter [Chemie heute SekII, S. 161] beschrieben.

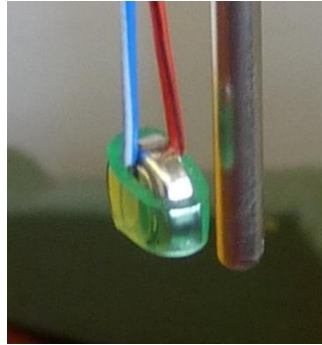


Abbildung 74: Präparation der Knopfzelle

Zur Messung im Eiswasserbad wird die Knopfzelle und der Temperaturfühler in ein, halb mit dest. Wasser gefülltes, Reagenzglas gehalten. Das Reagenzglas wird dann so in das Eiswasserbad gehalten, dass das dest. Wasser im Reagenzglas eine Temperatur von fast 0 °C annimmt. Die Spannung wird notiert.

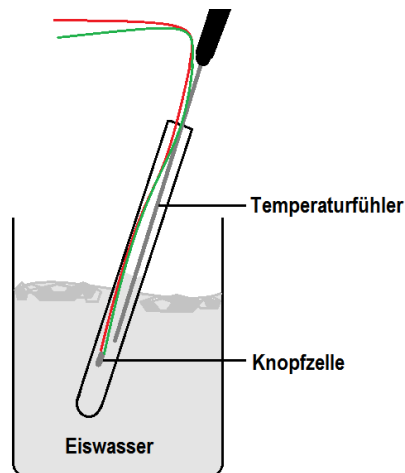


Abbildung 75: Messung in Eiswasser

#### Beobachtungen:

Temperatur der Wasserbäder / °C	Zellspannung / mV
20 ( $T_0$ )	1550 ( $U_0$ )
49	1546
78	1542
1	1553

Die Zellspannung der Knopfzelle wird mit steigender Temperatur kleiner!

Deutung: Anhand der Messwerte ist erkennbar, dass sich die Zellspannung mit der Temperatur ändert, die Änderungen sind mit nur wenigen Millivolt jedoch sehr klein. Stellt man die Messwerte in einem Diagramm dar (siehe Abb. 76), kann man erkennen, dass die Zellspannung im gemessenen Temperaturbereich linear von der Temperatur abhängt.



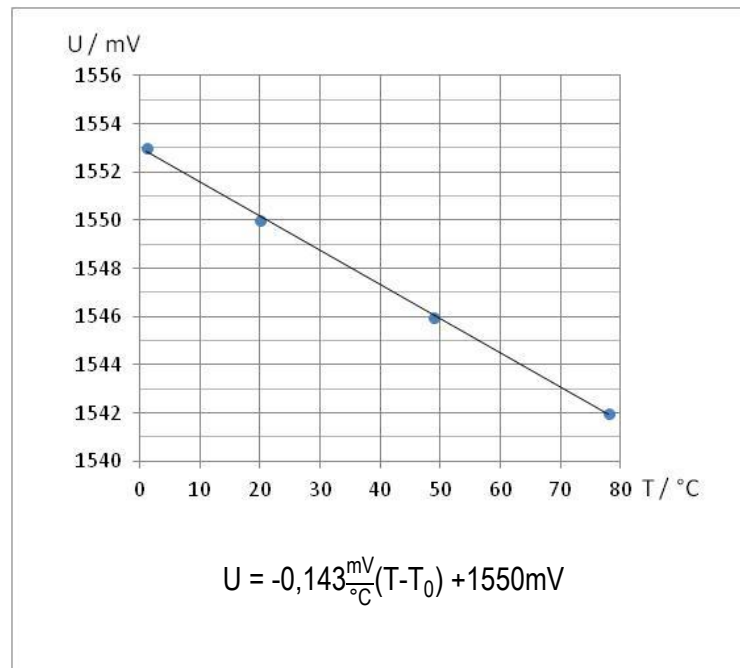


Abbildung 76: Zellspannung-Temperatur-Diagramm

Der Anstieg der Geraden ist mit  $\frac{U}{T} = -0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}}$  sehr klein.<sup>18</sup>

**Praktischer Hinweis:** Die Knopfzelle darf nur in destilliertes Wasser versenkt werden, weil dessen elektrischer Widerstand groß genug ist um einen Kurzschluss und den damit verbundenen Abfall der Zellspannung zu vermeiden! Andere Knopfzellen zeigen ähnlich kleine Temperaturabhängigkeiten. Galvani'sche Zellen mit Gasreaktionen (z.B. die Zink/Luft-Knopfzelle oder H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle) haben tendenziell einen größeren Reaktionsentropie-Betrag und zeigen in der Folge auch etwas stärkere Temperaturabhängigkeiten. Solche Zellen sind jedoch schwierig zu untersuchen, weil auch die Reaktionsgase auf die entsprechende Temperatur gebracht werden müssen.

Rückblickend auf das Einstiegsproblem ist der Tipp, Batterien zu erwärmen damit sie mehr elektrische Energie abgeben, für den untersuchten Batterietyp nicht plausibel! Selbst in einer fast leeren Batterie findet die gleiche Reaktion statt wie in einer vollen, die Zellspannung würde wahrscheinlich sinken. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass Aufgrund anderer Effekte in einer alten, vertrockneten Batterie doch eine Leistungssteigerung möglich ist. Das bliebe zu untersuchen! An dieser Stelle soll jedoch der große Nutzen einer so kleinen und unbedeutend erscheinenden Temperaturabhängigkeit an einem Beispiel demonstriert werden.

**Überleitung zu Versuch 43:** Vielleicht kommen die Schüler von selbst auf die Idee mit Hilfe einer Knopfzelle ein Thermometer zu bauen. Diese Idee scheint möglich zu sein, aber aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit von nur  $-0,143 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  wäre es ein sehr ungenaues Thermometer. Bedenkt

<sup>18</sup> Auf die Angabe in K [Kelvin] wird für ein besseres Schülerverständnis verzichtet!

man aber, dass heutige übliche, günstige Voltmeter Spannungen bis zu  $\pm 0,1$  mV anzeigen, dann scheint ein Thermometer, das zumindest auf  $1$  °C genau misst, realisierbar. Leider ist der entsprechende Messbereich der Voltmeter nicht groß, meist nur bis zu  $\pm 200$  mV. Die Nutzung einer handelsüblichen Knopfzelle mit einer Zellspannung von z.B. 1550 mV (siehe Versuch 42, bei Raumtemperatur) ist so nicht möglich. Diese rein praktische Problemstellung sollte mit den Schülern ausführlich diskutiert werden, um dann Lösungsstrategien entwickeln zu können.

Eine mögliche Lösungsstrategie kann folgendermaßen aussehen:

Anstatt nur eine Knopfzelle zu verwenden werden zwei gegeneinander geschaltet (siehe Abb. 77) Die resultierende Spannung wäre bei gleichen Knopfzellen 0 mV.

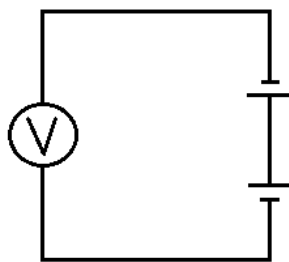


Abbildung 77: gegeneinander geschaltete Knopfzellen

$$U = U(\text{Zelle1}) - U(\text{Zelle2})$$

$$U = 1550 \text{ mV} - 1550 \text{ mV}$$

$$U = 0 \text{ mV}$$

Vergrößert man den Abstand beider Zellen durch längere Kabel, dann kann die Temperatur einer Knopfzelle ohne die andere geändert werden (siehe Abb. 78). Die resultierende Spannung wäre  $0 \text{ mV} \pm$  die Temperaturabhängigkeit der einen Zelle.

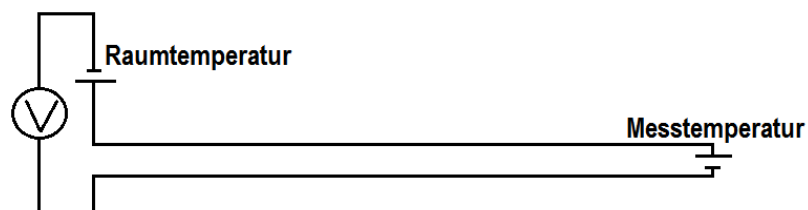


Abbildung 78: Knopfzellen mit größerem Abstand

$$U = U_0(\text{Zelle1}) - \{ U_0(\text{Zelle2}) + 0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0) \}$$

$$U = 1550 \text{ mV} - 1550 \text{ mV} - 0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0)$$

$$U = -0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} (T - T_0)$$

$$\text{Umkehrfunktion: } T = -\frac{1}{0,143 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}}} U + T_0 = -7,0 \frac{^\circ\text{C}}{\text{mV}} U + T_0$$

Ob die Idee tatsächlich funktioniert sollen die Schüler ausprobieren. Ein mögliches Vorgehen beschreibt Versuch 43.

### Versuch 43: Das Knopfzellenthermometer

Geräte: 2 Alkali-Mangan-Knopfzelle Typ LR621, 4 Dewar-Gefäße (oder 4 250-mL-Bechergläser), 1 Reagenzglas, Digitalthermometer, Löffel, zwei dünne ( $\varnothing$  max 1 mm) lange (ca. 50 cm) Kabel (z.B. aus Daten-, Telefon-, oder alten Druckerkabeln extrahiert), Kabelmaterial, kurzes Gummischlauch (z.B. Aquarienschlauch aus dem Baumarkt, grün,  $\varnothing_{\text{innen}} = 4$  mm), Wasserkocher (oder Heizplatte)

Messgerät: Es kann ein normales Voltmeter genutzt werden. Die gemessenen Spannungen müssen dann per Hand in die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Praktischer/innovativer ist ein Voltmeter mit Computeranschluss, dessen Computersoftware es erlaubt, die Spannungsmesswerte im Hintergrund nach einer eingestellten Funktion umzurechnen und die Funktionswerte dann direkt anzuzeigen. Der ALL-CHEM-MISST der Firma AK-Kappenberg erfüllt diese Anforderungen.

Chemikalien: Kochsalz (NaCl), Eis, dest. H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur

Vorbereitung:

- a) Wie in Versuch 42 beschrieben werden 4 Wasserbäder vorbereitet.
- b) Da mehrere handelsübliche Batterien nie exakt die gleiche Zellspannung haben, muss ein zu verwendendes Knopfzellenpaar vorbereitet werden, indem zwei Knopfzellen wie in Abb. 77 dargestellt gegeneinander geschaltet und ohne Voltmeter über Nacht kurzgeschlossen werden. Sehr praktisch gelingt das auf die in Abb. 79 dargestellte Weise. Die gegeneinander geschalteten Knopfzellen müssen anschließend eine Spannung von 0,0 mV zeigen (Schaltung siehe Abb. 77)!

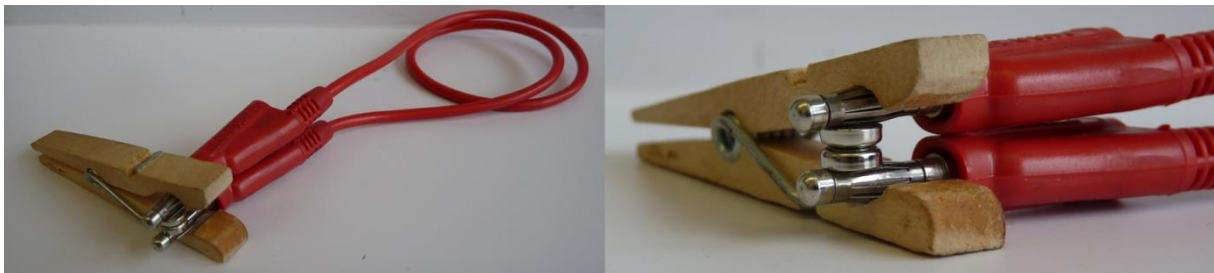


Abbildung 79: Anpassung zweier Knopfzellen

Durchführung: Eine Knopfzelle wird wie in Versuch 42 beschrieben mit zwei langen, dünnen Kabeln versehen. Die in Abb. 78 dargestellte Schaltung wird aufgebaut. Dabei ist es am praktischsten die zweite Knopfzelle ohne Kabel direkt an das Voltmeter zu klemmen (siehe Abb. 80, **Achtung:** Polung beachten und die Knopfzelle nicht kurzschließen!)

- a) Kalibrierung: Ist die Schaltung fertig wird der feinste Spannungs-Messbereich eingestellt. Sind beide Knopfzellen an der Luft bei Raumtemperatur sollte das Voltmeter nun 0,0 mV anzeigen. Die Raumtemperatur wird gemessen und notiert! Anschließend wird wie in Versuch 42 beschrieben eine Kalibrier-Funktion erstellt, indem Spannungs-Temperatur-Wertepaare in verschiedenen temperierte Wasserbäder gemessen werden. Das Wasserbad bei Raumtemperatur entfällt! **Achtung:** im Eisbad analog zu Versuch 42 ein Reagenzglas mit dest. Wasser verwenden.

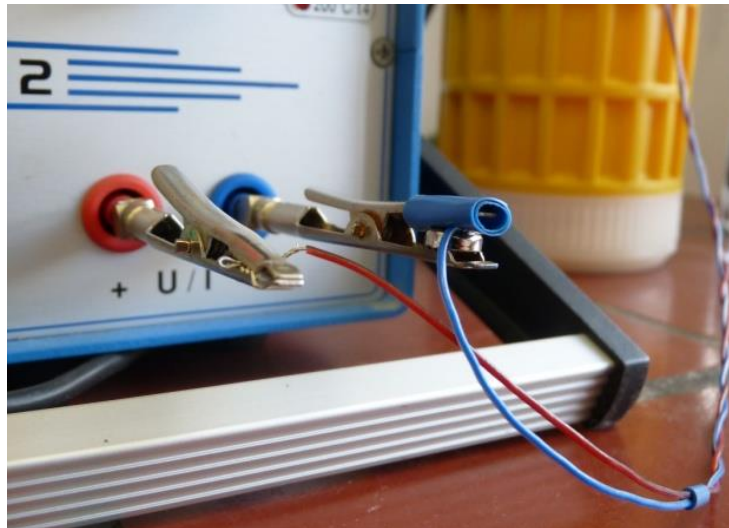


Abbildung 80: zweite Knopfzelle direkt am Voltmeter

Messwerte:

Temperatur / °C	Spannung / mV
Raumtemperatur: 21 (T <sub>0</sub> )	0,0 (U <sub>0</sub> )
Wasserbad1: 48	-4,0
Wasserbad2: 76	-8,2
Wasserbad3: 2	+2,8

Die Messwerte werden wie folgt grafisch dargestellt und eine Ausgleichsfunktion gesucht.

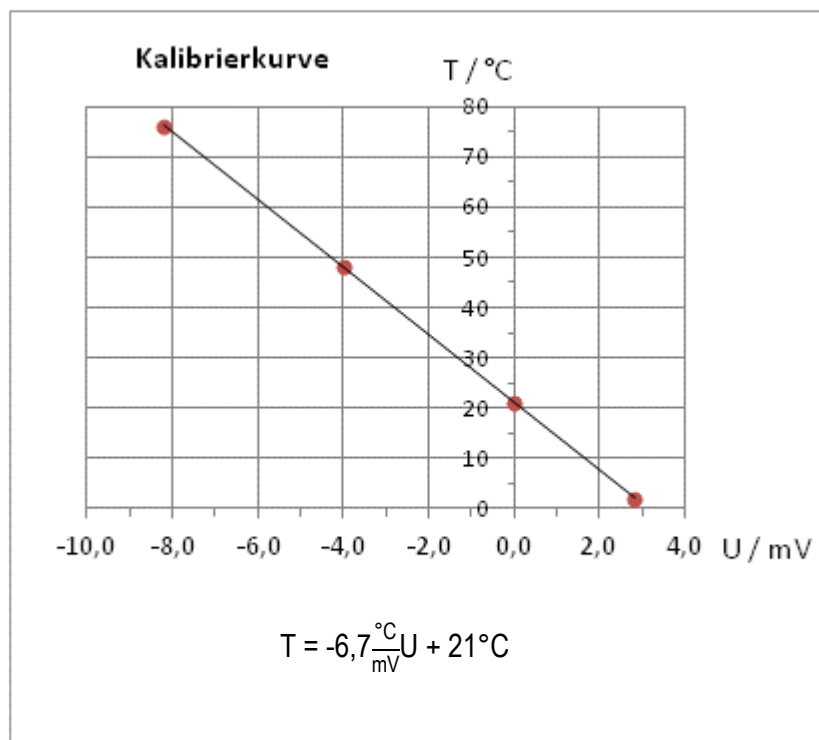


Abbildung 81: Kalibrier-Kurve und Kalibrier-Funktion

b) Messung: Mit Hilfe der Kalibrier-Funktion können nun die angezeigten Spannungen in die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Dies kann per Hand passieren oder automatisch während der Messung durch eine Computersoftware (siehe Anmerkung zum Messgerät oben).

Die Software „AK Analytik 32.Net“ der Firma AK-Kappenberg kann wie folgt zur automatischen Temperaturanzeige eingestellt werden.

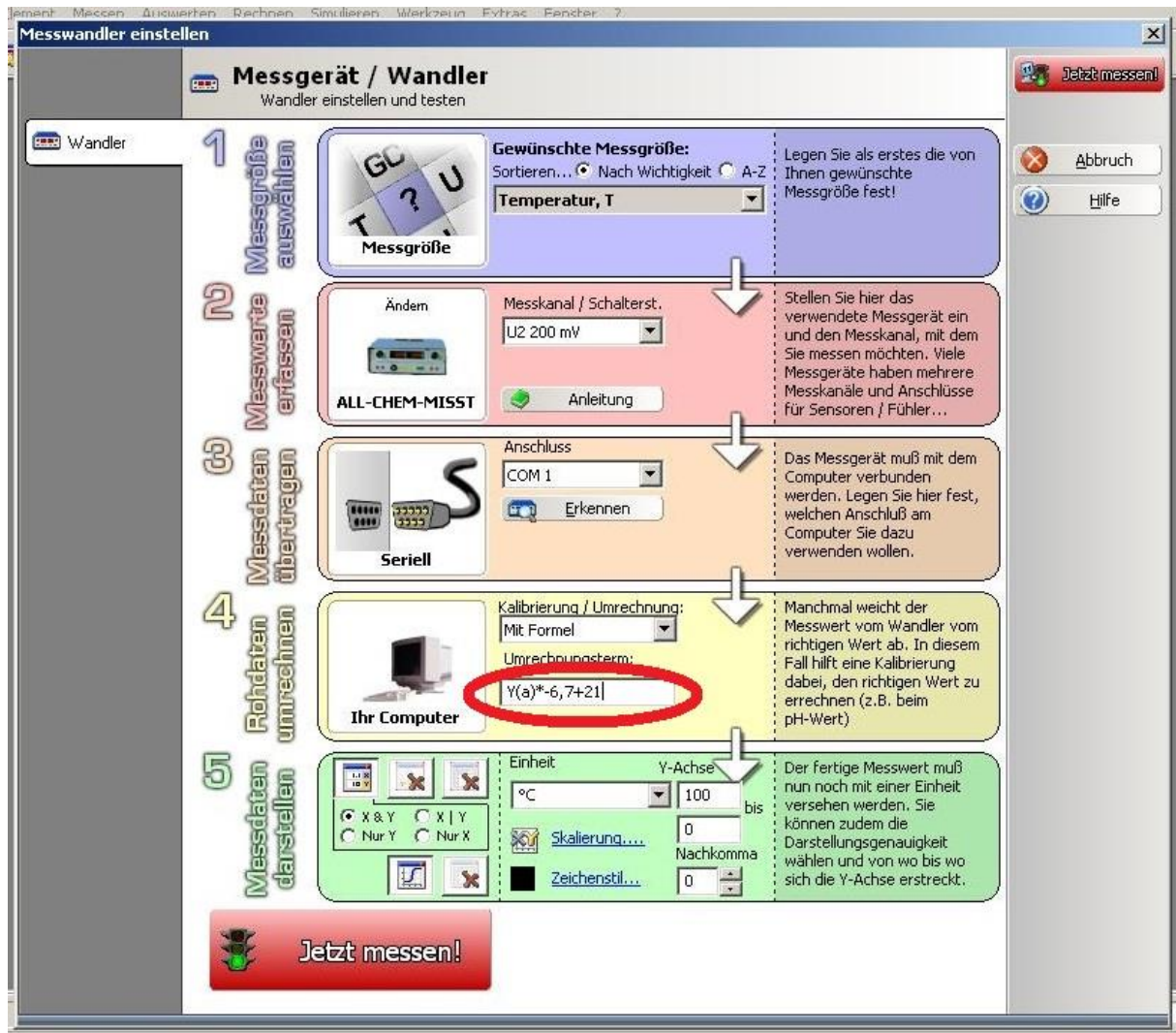


Abbildung 82: Einstellungen der AK Analytik 32.Net-Software

Die Kalibrier-Funktion wird im rot markierten Feld eingegeben,  $Y(a)$  steht für den Spannungsmesswert  $U$ . Das Programm zeigt dann statt einer Spannung die entsprechende Temperatur an (siehe oben, Feld „Messgröße“), der eingestellte Messkanal ist 200 mV. Im untersten hellgrünen Feld wird die Einheit und die Anzahl der Nachkommastellen eingestellt. Unter den dargestellten Bedingungen ist keine Nachkommastelle der Temperaturanzeige sinnvoll.

Zum Abschluss kann das Knopfzellen-Thermometer getestet werden, indem die Temperaturen verschieden temperierter Wasserbäder (dest. Wasser!) gemessen und mit den Messwerten eines handelsüblichen Digitalthermometers verglichen werden. Um auch in elektrisch leitfähigen Medien messen zu können, muss die Knopfzelle durch eine Hülle z.B. ein Reagenzglas mit dest. Wasser geschützt werden.

Fazit: Das Knopfzellen-Thermometer spricht nicht ganz so schnell an wie ein handelsübliches, aber die angezeigten Temperaturen sind bei sorgfältiger Kalibrierung im untersuchten Temperaturbereich auf das Grad-Celsius genau und reproduzierbar!

### Das handelsübliche Digitalthermometer

Das erarbeitete Knopfzellen-Thermometer kann genutzt werden um das Messprinzip handelsüblicher Digitalthermometer zu erläutern.

Handelsübliche Digitalthermometer sind prinzipiell dem Knopfzellen-Thermometer sehr ähnlich. Beide sind nach dem in Abb. 78 dargestellten Stromkreis aufgebaut. Statt der Knopfzellen sind im Digitalthermometer zwei Lötstellen zwischen zwei Metallen verbaut, die zwei gleichgroße, entgegengesetzte Spannungen, sogenannte Kontaktspannungen erzeugen (siehe Abb. 83). Die resultierende Gesamtspannung ist 0 V. Erst wenn sich beide Lötstellen in ihrer Temperatur unterscheiden, ist die Temperaturabhängigkeit einer Lötstelle messbar, analog dem Knopfzellen-Thermometer. Die Ursache der Kontaktspannung an der Berührungsstelle zweier Metalle ist die gleiche wie die der Zellspannung, unterschiedlich große Freie Enthalpien der sich berührenden Stoffe!

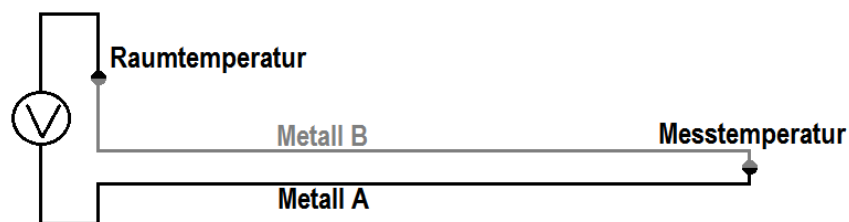


Abbildung 83: prinzipieller Aufbau eines Thermoelementes (Digitalthermometer)

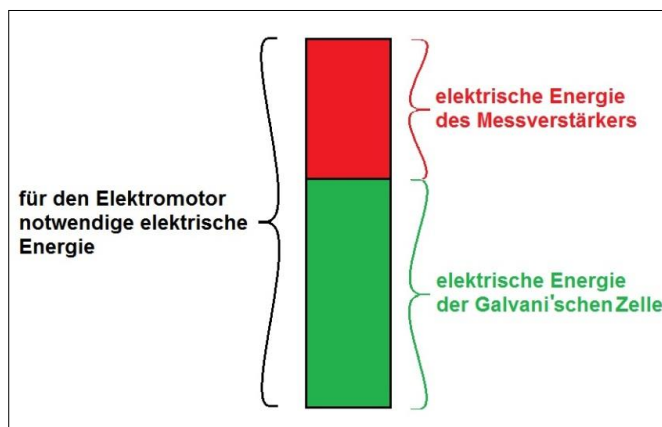
Die Anwendungen der elektrochemischen Kenntnisse zum Nutzen der Menschen werden im folgenden 4. Konzeptbaustein behandelt.



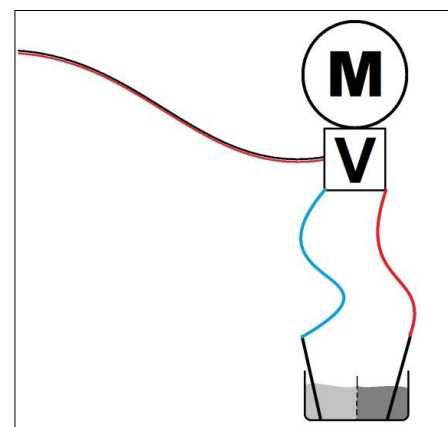
## Anhang

### Der Messmotor „messmo“ (messverstärkter Elektromotor)

In der Schulelektrochemie ist es wünschenswert, dass Schüler die Funktion von Galvani'schen Zellen durch ein direkt wahrnehmbares Phänomen erleben, durch den Betrieb eines Elektromotors. Dabei zeigt der Betrieb des Elektromotors an, dass elektrische Energie von der Zelle abgegeben wird. Leider tut sich dabei häufig ein allgemeines Problem der Schulelektrochemie auf: Viele Galvani'sche Zellen liefern nicht genug elektrische Energie, um einen handelsüblichen Elektromotor für kurze Zeit zu betreiben. Diese benötigen häufig mind. 300 mV und vor allem Ströme von mind. 2 mA bei Leichtlaufelektromotoren! Da aber sehr viele Elektrodenreaktionen kinetisch gehemmt sind, z.B. in modernen Brennstoffzellen-Systemen, liefern viele Galvani'sche Zellen nur Ströme im  $\mu\text{A}$ -Bereich. Es besteht einfach eine deutliche Diskrepanz zwischen den Anforderungen der Elektromotoren und den Leistungen vieler Galvani'scher Zellen. Das führt dazu, dass die Funktionsfähigkeit vieler Zellen nur mit einem Voltmeter demonstriert werden kann. Dem fachkundigen Lehrer ist die Bedeutung einer Spannungsanzeige verständlich, Schülern häufig jedoch nicht. Nun ist es nicht Sinn und Zweck der Schulelektrochemie, nach geeigneten Katalysatoren oder hochempfindlichen Elektromotoren zu suchen, um diese Diskrepanz zu überwinden. Stattdessen sollen den Schülern faszinierende, moderne Möglichkeiten der Elektrochemie auch mit schultechnischen Mitteln erlebbar gemacht werden, die sie motivieren sich in die häufig schwer verständliche Theorie hineinzudenken. Statt der üblichen Strommaximierungsmaßnahmen, wie große Elektroden, kleine Abstände, hohe Elektrolytleitfähigkeiten, große Diaphragmenflächen und hohe Konzentrationen gibt es noch eine andere Möglichkeit, die für die Schulelektrochemie sehr hilfreich sein kann. Zwischen die Galvani'sche Zelle und den Elektromotor wird ein Messverstärker geschaltet, der die fehlende elektrische Energie zum Betrieb des Elektromotors liefert (siehe Abbildungen unten).



Funktionsprinzip des Messmotors



Aufbauprinzip des Messmotors

Der Messverstärker hat eine eigene Energieversorgung, um die fehlende Energie beizutragen. Da der messverstärkte Motor nur läuft, wenn die Galvani'sche Zelle elektrische Energie liefert, behält er die Aussagekraft eines „normalen“ Motors. Im Gegensatz zum „normalen“ Motor läuft der Messmotor aber schon bei Strömen im  $\mu\text{A}$ -Bereich und Spannungen ab 10 mV, was alle Strommaximierungsmaßnahmen erübrigt und kinetische Reaktionshemmungen bedeutungslos macht. Auf diese Weise ergeben sich

viele neue Möglichkeiten in der Schulelektrochemie (siehe 2. und 3. Konzeptbaustein) und auch anderen Fächern wie Biologie und Physik. Denn immer dann, wenn ein prinzipieller Stromfluss (z.B. bei Redoxreaktionen und Elektrochemie), Potentialunterschiede (z.B. Membranpotentiale) oder allgemein Energieumwandlungen (z.B. Thermoelemente, Photoelement, Grätzel-Zelle) demonstriert werden sollen, kann der Messmotor bequem eingesetzt werden.

Eine Bauanleitung für den Messmotor ist zu finden unter: [www.chemie-fuers-leben.de](http://www.chemie-fuers-leben.de)



## Literaturverzeichnis

- [Atkins 1997] D.F.Shriver, P.W.Atkins, C.H.Langford, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [Burger 2000] N.Burger, Vorstellungen von Schülern über Elektrochemie – eine Interviewstudie, Dissertation Dortmund, 2000, S. 136
- [Chemie 8 MV Gym] G.-D.Schmidt, A. Wehser, Chemie 8 Mecklenburg-Vorpommern · Gymnasium, paetec Gesellschaft für Bildung und Technik mbH, 1. Auflage, Berlin, 2003
- [Chemie heute T1] W.Asselborn, M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute Teilband 1, (für Klasse 7 und 8), Bildungshaus Schulbuchverlage Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, Braunschweig, 2007
- [Chemie heute SekII] M.Jäckel, K.T.Risch, Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, 1993
- [deBethune 1955] A.J.deBethune, The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions, Journal of the Electrochemical Society, Vol.102, No. 12, p. 289C
- [Hamann 2005] C.H.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [Handbook] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89<sup>th</sup> Edition, 2008-2009
- [Heinzerling 2010] P.Heinzerling, Elektrochemie - Von Nernst über Batterien zur Korrosion, Präsentation und Handout, MNU-Tag Hannover, 15.09.2010, 13:30 Uhr, S.29ff  
[http://www.lv-niedersachsen.mnu.de/index.php?option=com\\_content&view=article&id=46%3Alinks-und-downloads-mnu-tag-2010&catid=9%3Aintern&Itemid=10](http://www.lv-niedersachsen.mnu.de/index.php?option=com_content&view=article&id=46%3Alinks-und-downloads-mnu-tag-2010&catid=9%3Aintern&Itemid=10) (Stand 31.03.2012)
- [Jansen, Kenn 1994] W.Jansen, M.Kenn, B.Flintjer, R.Peper, Elektrochemie - Wechselwirkungen zwischen stofflicher Veränderung und elektrischer Energie, 4 verbesserte Auflage, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994
- [Jansen 1994] W.Jansen (Hrsg.), Handbuch der experimentellen Chemie – Sekundarbereich II, Band 6, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner & Co. KG, Köln, 1994

- [Jansen 1986] W.Jansen, et al, Geschichte der Chemie im Chemieunterricht - das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren Teil1&2, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht (MNU), 1986, Ausgabe 39, S.321 ff
- [Job-Stiftung] <http://www.job-stiftung.de/index.php?id=11,0,0,1,0,0> (Stand: 31.03.2012)
- [Kappenberg 2002] F.Kappenberg, Materialien für den Chemieunterricht, Band II, Analytik, Teil A, 4. veränderte Auflage, 2002, E00, S. 17/21
- [Marohn 1999] A.Marohn, Falschvorstellungen von Schülern in der Elektrochemie – eine empirische Untersuchung, Dissertation Dortmund, 1999
- [Melle 1993] I.Melle, B.Flintjer, W.Jansen, Zur Geschichte der "Triebkraft" chemischer Reaktionen & Chemische Energetik - Neues experimentelles Konzept zur Behandlung in der gymnasialen Oberstufe, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule, 1993, Ausgabe 2, S. 2-5 & S. 5-14
- [Melle, Diss., 1993] I.Melle, Chemische Energetik im Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe - ein neues experimentelles Konzept -, Dissertation Oldenburg, 1993
- [Moore 1990] W.J.Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Berlin; New York : de Gruyter, 1990
- [Riedel 1999] E.Riedel, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Berlin; New York : de Gruyter, 1999
- [Tafelwerk 1996] B.Grimm, W.Wörstenfeld, W.Pfeil, K.Martin, Das große Tafelwerk, 2. durchgesehene Auflage, Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin, 1996