

## Versuch E1. Ionenprodukt des Wassers (V. 3.5)

### I Ziel des Versuchs

Durch die Messung der EMK in einer Konzentrationskette bei verschiedenen pH-Werten soll das Ionenprodukt des Wassers bestimmt werden.

### II Theoretischer Hintergrund

Bei reversiblen Bedingungen, d.h. bei stromloser Messung, ist bei einem Galvanischen Element die Gibbs'sche Energie  $\Delta G$  mit der elektromotorischen Kraft verknüpft. Es gilt:

$$\Delta G = - z \cdot F \cdot E \quad (1)$$

Für die Gibbs'sche Energie gilt außerdem:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \prod a_i^{v_i} \quad (2)$$

Hierbei sind  $a_i$  die Aktivitäten der beteiligten Reaktionspartner und  $v_i$  die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten.

Die Kombination beider Gleichungen führt zur Nernstschen Gleichung:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod a_i^{v_i} \quad (3)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können Standardpotentiale unterschiedlicher Halbzellen bei verschiedenen Temperaturen und Aktivitäten berechnet werden. Umgekehrt können aus EMK-Messungen Aktivitäten bestimmt werden.

Wie aus der Nernstschen Gleichung ersichtlich, entsteht beim gegeneinander Schalten gleichartiger Elektroden, die in unterschiedlichen Elektrolytlösungen eintauchen, allein aufgrund des Konzentrationsunterschiedes eine Potentialdifferenz an den Elektroden. Sind  $a_1$  und  $a_2$  die Aktivitäten eines bestimmten Ions (z.B. das  $H^+$ -Ion), dann gilt für die Potentialdifferenz  $\Delta E$  im Gleichgewicht:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4)$$

Da Wasser sich amphoter verhält, liegt auch in reinem Wasser ein Autoionisationsgleichgewicht vor:



$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) \quad (5)$$

Über das Ionenprodukt des Wassers  $K_w$  sind die Aktivitäten von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  miteinander verbunden. Das Ionenprodukt ist aus EMK-Messungen erhältlich. Es müssen Zellen mit Lösungen bekannter  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Aktivitäten gegeneinander geschaltet werden. Es gilt dann:

$$K_w = a'(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a''(\text{OH}^-) \cdot \exp\left(-\frac{nF\Delta E}{RT}\right) \quad (6)$$

Hierbei sind  $a'(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $a''(\text{OH}^-)$  die Aktivitäten der Ionen in den beiden Zellen. Benutzt man zum Ansetzen der Lösungen starke Säuren bzw. starke Basen, so sind die jeweiligen  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen bekannt. Gleichzeitig können in verdünnten Lösungen die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden.

### III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Ionenprodukt.
- Gleichgewichtsbedingung (elektrochemisches Gleichgewicht).
- Berechnungen von Elektrodenpotentialen, Nernstsche Gleichung mit Ableitung.
- Elektromotorische Kraft (EMK), Berechnung thermodynamischer Größen aus der EMK.
- Elektrolyse.
- Elektroden erster und zweiter Art, Normalelement, Galvanische Ketten.
- Funktion und Sinn einer Spannungsmessung mit einer Kompensationsschaltung

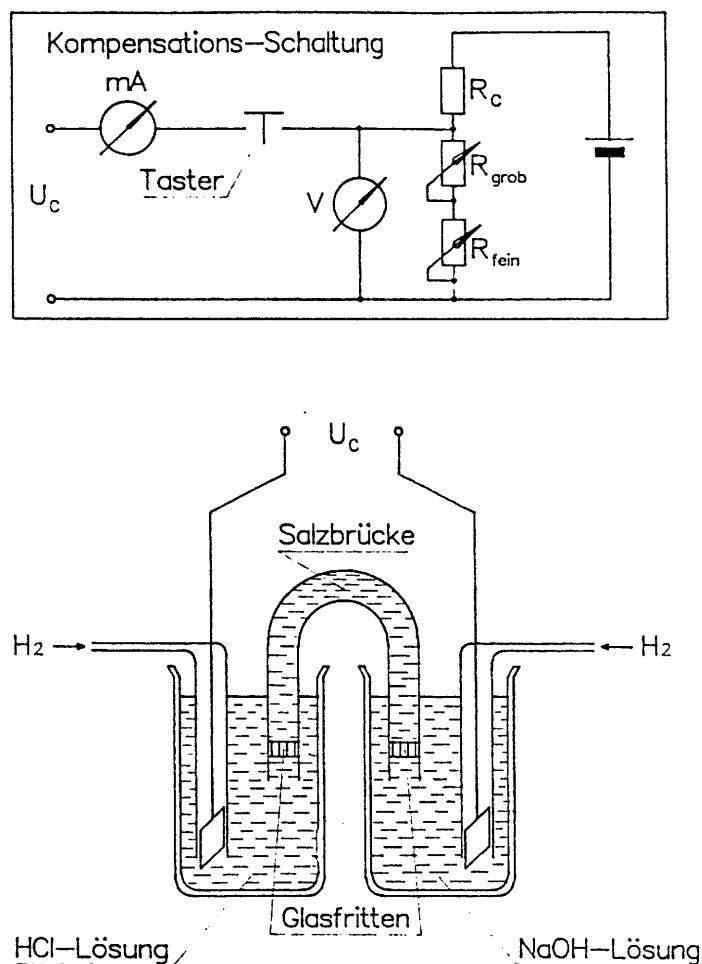
### IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

1. Entwickeln Sie Gleichung (4) aus der Definition der EMK und verifizieren Sie Gleichung (6).
2. Welche Reaktionen laufen an den Elektroden ab?

3. Berechnen Sie für die im Versuch zu verwendeten Konzentrationen die theoretisch zu erwartenden Werte für  $\Delta E$ .

## V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die Apparatur besteht aus zwei Wasserstoffelektroden. Die Gefäße, in denen sich die Elektroden befinden, sind durch eine Salzbrücke verbunden. Die Spannung zwischen den Elektroden wird mit Hilfe einer Kompensationsschaltung gemessen. Hierbei wird eine Gegenspannung angelegt, die mit regelbaren Widerständen so eingestellt wird, dass kein Strom zwischen den Elektroden fließt. Stromstärke und Spannung werden mit einem Ampere- bzw. Voltmeter gemessen. Der Stromkreis zwischen den Elektroden ist grundsätzlich unterbrochen und wird nur durch eine Schalttaste geschlossen.



**Abb. 1:** Experimenteller Aufbau:

Die Gleichgewichtsspannung der Kette aus einer  $x$  N HCl und einer  $x$  N NaOH Lösung ist zu messen.

Aus der bereitgestellten 1 N Säure und Lauge sind folgende Normalitäten herzustellen:  $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,5$ . Die Salzbrücke wird mit gesättigter KCl-Lösung befüllt, sodass keine Luftblasen mehr vorhanden sind (Hilfsmittel: Pasteurpipetten).

**Assistent: Vor Beginn der Messreihen sind beide Halbzellen gründlich, d.h. ca. 5 min mit starkem Wasserstoffstrom zu spülen. Während der Messungen ist der Wasserstoffstrom so zu regulieren, dass auf beiden Seiten eine gleichmäßige, nicht zu starke Umspülung der Wasserstoffelektroden erfolgt.**

Zur Messung werden die beiden Gefäße mit je einer  $x$ -normalen Säure- bzw. Basenlösung gefüllt und die Brückenschaltung abgeglichen. Dabei darf die Schalttaste immer nur maximal 0,5 s gedrückt werden. Nach Abgleich der Brücke wird die Spannung am Voltmeter abgelesen. Der Abgleich ist dreimal zu wiederholen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Vor dem erneuten Befüllen der Gefäße wird immer mit destilliertem Wasser gespült. Die Messung wird für alle fünf Konzentrationen durchgeführt.

Die Elektroden müssen immer feucht bleiben, daher sind nach Beendigung des Versuchs die Gefäße mit destilliertem Wasser aufzufüllen.

## **VI a) Auswertung während des Versuchstages**

Aus den erhaltenen Meßwerten ist  $K_w$  zu berechnen.

### **b) Auswertung nach dem Versuchstag**

Vergleichen Sie die theoretisch berechneten Werte für  $\Delta E$  mit den gemessenen und diskutieren Sie die Abweichungen.

Vergleichen Sie die berechneten Werte für das Ionenprodukt mit dem Literaturwert und diskutieren Sie mögliche Abweichungen unter Berücksichtigung der von Ihnen eingesetzten Konzentrationen an Säure und Base.

## VII Materialien

### 1. Ionenprodukt des Wassers

$$K_w = 4.5051 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{für } T = 15^\circ\text{C}$$

$$K_w = 6.8093 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{für } T = 20^\circ\text{C}$$

$$K_w = 1.0000 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{für } T = 24^\circ\text{C}$$

$$K_w = 1.0081 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{für } T = 25^\circ\text{C}$$

aus: R.C. Weast, D.R. Lide, M.J. Astle, W.H. Beyer (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, 70<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.

### 2. Verwendete Chemikalien

**Wasserstoff:**



H220: Extrem entzündbares Gas.

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P281: Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

**Salzsäure 1N:**



H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H335: Kann die Atemwege reizen.

P261: Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P305+351+338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen.

P281: Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

Schutzhandschuhe: Informationen bei den Assistenten erfragen

WGK1: schwach wassergefährdend.

**Natriumhydroxid 1N:**



H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P305+351+338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser

spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen.

P281: Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

Schutzhandschuhe: Informationen bei den Assistenten erfragen

WGK1: schwach wassergefährdend.

# Versuch E1

## Messprotokoll

### *„Ionenprodukt des Wassers“*

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name		

Konzentrationen HCl und NaOH	EMK
<b>0,01 N</b>	
<b>0,05 N</b>	
<b>0,1 N</b>	
<b>0,5 N</b>	