1 geg.: $c(Zn^{2+}) = 0{,}1$ mol/l
pH = 4,5
$E^0(Zn/Zn^{2+}) = -0{,}76$ V
ges.: ΔE

Lösung:

Anode: Ox.: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$
Kathode: Red.: $2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,H_2O$

$E(Zn/Zn^{2+}) = E^0(Zn/Zn^{2+}) + 0{,}059\text{ V}/n * \lg c(Zn^{2+})$
$= -0{,}76\text{ V} + 0{,}059\text{ V}/2 * \lg 0{,}1$
$= -0{,}79$ V
$E(H_2/H_3O^+) = E^0(H_2/H_3O^+) + 0{,}059\text{ V}/n * \lg c(H_3O^+)^2$
$= 0\text{ V} + 0{,}059\text{ V}/2 * \lg (10^{-4{,}5})^2$
$= -0{,}27$ V
$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$
$= E(H_2/H_3O^+) - E(Zn/Zn^{2+})$
$= -0{,}27\text{ V} - (-0{,}79\text{ V})$
$= 0{,}5$ V

Das Überpotenzial von Wasserstoff an Graphit wurde nicht berücksichtigt, da es erst später im Kapitel Elektrolyse im Unterkapitel Überspannung behandelt wird.

########### Hinweise für Fortgeschrittene ##
Berücksichtigt man das Überpotenzial ergibt sich für die Wasserstoffhalbzelle ein Potenzial von:
$E(H_2/H_3O^+) = -0{,}27\text{ V} + (-0{,}99\text{ V}) = -1{,}26$ V
Damit ist aber die Wasserstoffentwicklung unter diesen Bedingungen nicht möglich.
Die experimentell am Element gemessene Spannung muss folglich auf einer Reduktion von Sauerstoff durch Zink basieren:

Ox.: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$
Red.: $O_2 + 4\,e^- + 4\,H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O + 4\,H_2O$

$E(H_2O/O_2) = E^0(H_2O/O_2) + 0{,}059\text{ V}/4 * \lg c(H_3O^+)^4$
$= 1{,}23\text{ V} + 0{,}059\text{V}/4 * \lg (10^{-4{,}5})^4$
$= 0{,}96$ V
$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$
$= E(H_2O/O_2) - E(Zn/Zn^{2+})$
$= +0{,}96\text{ V} - (-0{,}79\text{ V})$
$= 1{,}75$ V

Für diese Annahme spricht, dass der Stromfluss der Zelle nach kurzer Zeit zusammenbricht. Dies ist auf den begrenzten Sauerstoffgehalt der Lösung zurückzuführen. Durch Herausnehmen der Kohleelektrode und erneutes Eintauchen in den Elektrolyten kann wieder Stromfluss erzeugt werden, da hierdurch erneut Sauerstoff an die Elektrode gebracht wird.
##

2 Anode: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$
$E(Zn/Zn^{2+}) = -0{,}76\text{ V} + 0{,}059\text{ V}/2 \lg c(Zn^{2+})$
Eine Erhöhung der Zinkionenkonzentration führt zu einem positiveren Potenzial.
Der Elektronendruck (die Lösungstension) sinkt.

Kathode: $2\,MnO_2 + 2\,e^- + 2\,H_3O^+ \rightarrow Mn_2O_3 + 3\,H_2O$
$E(Mn_2O_3/MnO_2) = +1{,}04\text{ V} + 0{,}059\text{ V}/2 * \lg c(H_3O^+)^2$
$= 1{,}04\text{ V} - 0{,}059\text{ V}/2 * 2\text{ pH}$

Eine Erhöhung des pH-Werts führt zu einer Verkleinerung des Potenzials an der Kathode. Die Oxidationsmittelstärke sinkt also.

Damit wird insgesamt die Differenz
$\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$
ebenfalls kleiner, d.h. die Spannung der Zelle sinkt.

3 Anode: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2\,e^-$
$E(Pb/Pb^{2+}) = E^0(Pb/Pb^{2+}) + 0{,}059\ V/2 * lg\ c(Pb^{2+})$
$= -0{,}13\ V + 0{,}059\ V/2 * lg\ (8*10^{-9})$
$= -0{,}37\ V$
Kathode: $PbO_2 + SO_4^{2-} + 2\,e^- + 4\,H_3O^+ \rightarrow PbSO_4 + 6\,H_2O$
$E(Pb^{2+}/PbO_2) = E^0(Pb^{2+}/PbO_2) + 0{,}059\ V/2 * lg\ (\ c(H_3O^+)^4/c(Pb^{2+})\ )$

Berechnung von $c(H_3O^+)$:
$w(H_2SO_4) = 20\%$ (200g H_2SO_4 in 1000g Lösung)
$c(H_2SO_4) = m(H_2SO_4) / (\ M(H_2SO_4) * V(Lsg.)$
$= 200g\ mol/\ (98\ g * 1\ l)$
$= 2{,}0\ mol/l$ => Achtung Ausnahme, dies entspricht nicht mehr einer verdünnten Lösung von maximal 1,0 mol/l
$c(H_3O^+) = 2{,}0\ mol/l$ (falls vereinfacht das erste Proton vollständig abgegeben wird)
$E(Pb^{2+}/PbO_2) = +1{,}46\ V + 0{,}059\ V/2 * lg\ (\ 16/(8*10^{-9})\ )$
$= +1{,}71\ V$
$\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$
$= E(Pb^{2+}/PbO_2) - E(Pb/Pb^{2+})$
$= +1{,}71\ V - (-0{,}37\ V)$
$= 2{,}08\ V$

4 Kathode: $NiO(OH) + e^- + H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
$E(Ni(OH)_2/NiO(OH)) = E^0(Ni(OH)_2/NiO(OH)) + 0{,}059\ V * lg(\ 1/c(OH^-)\ )$
$= +0{,}49\ V + 0{,}059\ V * lg\ (1/10^{-2})$
$= +0{,}61\ V$
Anode: $Cd + 2\,OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2\,e^-$
$E(Cd(Cd(OH)_2) = E^0(Cd(Cd(OH)_2) + 0{,}059\ V/2 * lg\ (1/c(OH^-)^2\ )$
$= -0{,}81\ V + 0{,}059\ V/2 * lg\ (1/10^{-4})$
$= -0{,}69\ V$
$\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$
$= E(Ni(OH)_2/NiO(OH)) - E(Cd(Cd(OH)_2)$
$= +0{,}61\ V - (-0{,}69\ V)$
$= 1{,}30\ V$

5 a) Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der Standardpotenziale:
$\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$
$= +0{,}40\ V - -(-0{,}83\ V)$
$= 1{,}23\ V$
b) Die Konzentration der OH^--Ionen wird über die Nernstsche Gleichung berücksichtigt:
Anode: $H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$
$E(H_2/H_2O) = E^0(H_2/H_2O) + 0{,}059\ V/2 * lg\ (\ 1/c(OH^-)^2\ )$
$= -0{,}83\ V + 0{,}059\ V/2 * lg\ (1/10^{-2})$
$= -0{,}71\ V$
Kathode: $O_2 + 4\,e^- + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH^-$
$E(OH^-/O_2) = E^0(OH^-/O_2) + 0{,}059\ V/4 * lg\ (\ 1/c(OH^-)^4\ )$
$= +0{,}40\ V + 0{,}059V/4 * lg\ (\ (1/10^{-2})^4\ )$
$= 0{,}52\ V$
$\Delta E = E(Kathode) - E(Anode)$
$= +0{,}52\ V - -(-0{,}71\ V)$

= 1,23 V

Die Rechnung zeigt, dass die Leerlaufspannung einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten unter Standardbedingungen stets 1,23 V beträgt.

6 Die Nickeldrahtnetze wirken katalytisch. Somit könnte im Gasraum über dem Elektrolyten zu einer Knallgasrekation zwischen gasförmig entweichendem Wasserstoff und Sauerstoff kommen.

7 pH = 0 $c(H_3O^+) = 1$ mol/l

Anode: $H_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_3O^+ + 2\ e^-$

$E(H_2/H_3O^+) = E^0(H_2/H_3O^+)$

$= 0$ V

Kathode: $O_2 + 4\ e^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow 2\ H_2O + 4\ H_2O$

$E(H_2O/O_2) = E^0(H_2O/O_2)$

$= +1{,}23$ V

$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$

$= +1{,}23\ \text{V} - 0\ \text{V})$

$= 1{,}23$ V