

Versuch 3: EMK – Elektrodenpotentiale und Zellspannungen

1. Theorie und Aufgabenstellung

Theorie

Werden zwei miteinander verbundene **Elektroden** aus verschiedenen Metallen in Elektrolytlösungen getaucht, die jeweils das Elektrodenmaterial in ionischer Form enthalten (z.B. Kupferblech in einer CuSO_4 – Lösung), so kann mit einem Spannungsmessgerät eine **Potentialdifferenz** zwischen diesen beiden sog. **Halbzellen** gemessen werden. Diese Potentialdifferenz erklärt sich aus der Tatsache, dass in derjenigen Halbzelle, in der das edlere Metall in Lösung vorliegt, die Metallkationen Elektronen aufnehmen und so reduziert werden (Reduktion), während die andere Halbzelle die dafür benötigten Elektronen liefert, hier also Elektrodenmaterial ionisch in Lösung geht (Oxidation). Eine solche Zelle, in der zwischen den Lösungen und den Elektroden freiwillig Reaktionen unter Stromlieferung laufen, heißt **galvanische Zelle**, wohingegen **Elektrolysezellen** solche Zellen sind, in denen die umgekehrte Reaktion unter Stromzufuhr abläuft (z.B. Aufladen eines „Akkus“).

Die Potentialdifferenz, die zwischen den beiden Elektroden in Ruhe, d.h. ohne dass Strom entnommen wird, gemessen wird, heißt **Ruheklemmspannung oder Elektromotorische Kraft (EMK) U_0** ; sie ist die Potentialdifferenz der beiden Elektrodenpotentiale der Halbzellen:

$$U_0 = E_1 - E_2; U_0 \geq 0 \text{ V (1)}$$

In der Halbzelle mit dem Potential E_1 muss in diesem Fall also die Reduktion und in der anderen die Oxidation ablaufen. Das Elektrodenpotential E ist u.a. von der Temperatur und der Konzentration der reduzierten und oxidierten Form abhängig und lässt sich nach der **NERNST'schen Gleichung** berechnen:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2),$$

wobei:

R : allgemeine Gaskonstante ($R=8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : Temperatur in Kelvin

n : Anzahl der ausgetauschten Elektronen

F : Faraday-Konstante ($F=96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E_0 : Standardpotential (tabellierte Daten)

$a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}$: Konzentrationsaktivität der oxidierten bzw. reduzierten Form [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Nach Einsetzen der Konstanten und Vereinfachung ergibt sich somit die Nernst'sche Gleichung für 23 °C zu (die Gleichung wird hier auf 23 °C bezogen, da die Lösungen im Praktikum diese Temperatur aufwiesen):

$$E = E_0 + \frac{0,05874}{n} V \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3)$$

Zu dieser Gleichung sollen zwei grundlegende Anmerkungen gemacht werden:

- (a) Das Standardpotential für beliebige Halbzellen ist Tabellenwerken zu entnehmen. Dabei bildet die **Standardwasserstoffzelle NHE** (platiniierte Platinelektrode in einer sauren Lösung mit $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ // H_2 -Gas mit $p = 1013 \text{ mbar}$ bei 25°C) den Nullpunkt und Bezugspunkt in der sog. **Spannungsreihe**. Alle tabellierten Standardpotentiale werden gegen die NHE gemessen und beziehen sich auf 1 molare Lösungen und $T = 25^\circ\text{C}$. Tauscht man nun die NHE als Bezugselektrode aus und schaltet eine andere Halbzelle gegen das zu untersuchende Halbelement, lässt sich die Potentialdifferenz nach Gleichung (1) berechnen.
- (b) In der Nernst'schen Gleichung wird mit **Konzentrationsaktivitäten a** gerechnet, da bereits schon bei sehr kleinen Konzentrationen die „wirksame Konzentration“ a nicht mehr der Konzentration c entspricht (dies wird bewirkt durch die Anziehungskräfte zwischen den Ionen in der Lösung). Daher ergibt sich $a = f \cdot c$; der Faktor f heißt **mittlerer Aktivitätskoeffizient** und lässt sich für Konzentrationen bis $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ recht genau nach der Debye-Hückel-Theorie abschätzen:

$$\log f_{\pm} = 0,5091 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I} \quad (4)$$

(für $I < 0,001$) und für $T = 20^\circ\text{C}$, da bei diesen Bedingungen gearbeitet wurde)

wobei sich die **Ionenstärke I** nach

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (5)$$

ergibt. Dabei bezeichnet z die Ionenladungszahl.

Bei Metallelektroden erübrigen sich diese Überlegungen; ihre Aktivität ist definitionsgemäß $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die EMK einer Zelle kann man auch aus den thermodynamischen Daten berechnen:

$$U_0 = -\frac{\Delta G_R}{zF} \quad (6),$$

wobei sich die **Freie Reaktionsenthalpie** nach

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (7) \text{ berechnet. Genauereres siehe Versuchsauswertung.}$$

Aufgabenstellung:

- (1) Das Potential einer Ag / AgCl – Elektrode soll gegen die NHE gemessen werden.
- (2) Das Potential einer Ag / AgCl – Elektrode soll gegen eine reversible Wasserstoffelektrode RHE gemessen werden.
- (3) Das Potential einer $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ -Halbzelle verschiedener Konzentration wird gegen eine Ag / AgCl – Bezugselektrode gemessen.
- (4) Das Potential einer $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4$ -Halbzelle wird gegen die Ag / AgCl – Bezugselektrode gemessen.
- (5) Bestimmung der Ruheklemmspannung des Daniell-Elements

- (6) Das Potential einer Platinelektrode in einer $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Lösung (zwei verschiedene Zusammensetzungen) wird gegen die NHE gemessen.

2. Versuchsdurchführung

Vorabbemerkung: Der Versuchsaufbau der jeweiligen Versuche wird entsprechend den Skizzen vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass so wenig Messlösung wie möglich verwendet wird (die Platinelektrode muss vollständig, die Bezugselektrode und die Salzbrücke nur mit der Spitze in die Lösung eintauchen). Sämtliche Luftbläschen müssen aus der Salzbrücke entfernt werden, da sonst keine sinnvolle Messung möglich ist.

Alle Versuche im Praktikum wurden bei der Temperatur der Lösungen $T = 296 \text{ K}$ (23°C) durchgeführt, während die Raumtemperatur 20°C betrug.

Laut Skript sollen alle gemessenen Werte sowohl gegen die NHE als auch gegen die Bezugselektrode angegeben werden und mit theoretisch berechneten Werten verglichen werden. Die für die Berechnung benötigten Aktivitätskoeffizienten müssen Tabellenwerken entnommen werden.

2.1 Versuch: Bestimmung des Potentials der Ag / AgCl-Bezugselektrode gegenüber der Wasserstoff-Normalelektrode (NHE)

2.1.1 Geräteliste / Chemiekalien

Multimeter, platiniierte Pt-Elektrode, Ag / AgCl / 3 M KCl – Bezugselektrode, Messzelle, Trichter, 1,2 M HCl ($a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), H_2 -Gas

2.1.2 Durchführung

Nach entsprechendem Versuchsaufbau wird der Wasserstoff-Strom so eingestellt, dass die platiniierte Platinelektrode von einem langsamen, aber gleichmäßigen Wasserstoff-Strom umspült wird. Hat sich das Gleichgewicht eingestellt, d.h. dass die Spannungswerte nicht mehr schwanken, wird die Potentialdifferenz an dem Multimeter abgelesen.

2.1.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

$E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+, \text{exp.}} \text{ NHE [mV]}$	$E_{\text{ber.}} \text{ NHE [mV]} *$	Fehler %
206 mV	210 mV	2,0 %

*Berechnung des theoretisch zu erwartenden Wertes für die EMK:

- Nach Gleichung (1) ergibt sich die gemessene Potentialdifferenz nach $U_0 = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} - E_{\text{H}_2 / \text{H}^+}$.
- Da die Wasserstoffhalbzelle mit $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $p(\text{H}_2) = 1013 \text{ mbar}$ der NHE entspricht und ihr Normalpotential als Nullpunkt in der Spannungsreihe definiert ist, vereinfacht sich der Ausdruck zur Berechnung der zu erwartenden Potentialdifferenz zu $U_0 = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}$. Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung kann somit das Potential berechnet werden:

$$U_0 = E_{Ag/Ag^+} = E_0(Ag/Ag^+) + 0,05874V \cdot \log \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

- Die Aktivität der Ag^+ -Ionen berechnet sich wie folgt: Da die Ionenstärke I wegen der hohen Kaliumchlorid-Konzentration sehr hoch ist, darf der Aktivitätskoeffizient nicht mehr nach der Debye-Hückel-Theorie abgeschätzt werden. Also berechnet man a_{Ag^+} über das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid:

$$K_L(AgCl) = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \Leftrightarrow a_{Ag^+} = \frac{K_L(AgCl)}{a_{Cl^-}}$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient der Chlorid-Ionen bei $I \approx 3,0$ und $T = 23^\circ C$ muss nun Tabellenwerken entnommen werden, da auch er folglich nicht mit der Debye-Hückel-Theorie (4) berechnet werden darf: $f = 0,578$. In dem Aktivitätskoeffizienten ist die geringe Ag^+ -Konzentration nicht enthalten; dies ist zulässig, da sie rund 13 Zehnerpotenzen geringer ist als die Cl^- -Konzentration und somit kaum einen Einfluss ausübt.

- Mit dem Literaturwerten $E_0(Ag/Ag^+) = 0,7991 V$ und $K_L(AgCl) = 1,61 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}$; $f = 0,578$ sowie der definitionsgemäßen Annahme $a_{Ag} = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ folgt:

$$U_0 = E_0(Ag/Ag^+) + 0,05874V \cdot \log \frac{K_L(AgCl, 20^\circ C)}{f \cdot c_{Cl^-} \cdot a_{Ag}} = 0,7991V + 0,05874 \cdot \log \frac{1,61 \cdot 10^{-10}}{0,578 \cdot 3} = 210mV$$

NHE

2.2 Versuch: Bestimmung des Potentials einer Ag/Ag^+ -Bezugselektrode gegen eine reversible Wasserstoffelektrode NRE ($c = 0,001 \text{ mol} \cdot l^{-1}$)

2.2.1 Geräteliste / Chemiekalien

Multimeter, platiniierte Pt-Elektrode, $Ag/AgCl/3 M KCl$ – Bezugselektrode, Messzelle, Trichter, $0,001 M HCl$, H_2 -Gas

2.2.2 Durchführung

Nach entsprechendem Versuchsaufbau wird der Wasserstoff-Strom so eingestellt, dass die platiniierte Platinelektrode von einem langsamen, aber gleichmäßigen Wasserstoff-Strom umspült wird. Hat sich das Gleichgewicht eingestellt, d.h. dass die Spannungswerte nicht mehr schwanken, wird die Potentialdifferenz an dem Multimeter abgelesen.

2.2.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

$U_{0, \text{exp}} [\text{mV}]$	$U_{0, \text{ber.}} [\text{mV}]$ * NRE	$E_{(Ag/Ag^+), \text{ber.}} [\text{mV}]$ NHE	Fehler %
384	387	210	0,8 %

*Berechnung des zu erwartenden Potentials:

- (a) Das Potential der Silber / Silberchlorid- Bezugselektrode ist das unter Versuch 2.1 berechnete und beträgt 210 mV . $\rightarrow E_{Ag/Ag^+} = 210 \text{ mV}$

- (b) Das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode E_{H_2 / H^+} wird mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung berechnet. Hierbei muss die Aktivität der Protonen mit der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c \cdot z^2 = \frac{1}{2} \cdot (0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 1) = 0,001$$

$$\log f = 0,505 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I} = 0,5091 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \sqrt{0,001} \Leftrightarrow f \approx 0,9636$$

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,9636 = 0,0009636 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

- (c) Berechnung mit der Nernst'schen Gleichung ergibt für das Potential der Wasserstoffelektrode:

$$E_{H_2 / H^+} = E_0(H_2 / H^+) + 0,05874 \cdot \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

Mit definitionsgemäß $E_0(H_2 / H^+) = 0 \text{ V}$ und $a_{H_2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ folgt für das Potential der Wasserstoffelektrode somit:

$$E_{H_2 / H^+} = 0 \text{ V} + 0,05874 \cdot \log \frac{0,0009638}{1} \text{ V} = -177 \text{ mV}$$

- (d) Die theoretisch berechnete Potentialdifferenz ergibt sich dann nach (1):

$$U_0 = E_{Ag / Ag^+} - E_{H_2 / H^+} = 210 \text{ mV} - (-177 \text{ mV}) = 387 \text{ mV} \quad Ag / AgCl$$

2.3 Versuch: Potential von Cu / Cu²⁺-Halbzellen verschiedener Konzentration gegen eine Ag / AgCl –Bezugselektrode

2.3.1 Geräteliste / Chemiekalien

Multimeter, Kupferblech, Ag / AgCl / 3 M KCl – Bezugselektrode, Messzelle, Trichter, Salzbrücke; 1 M KCl; CuSO₄-Lösungen verschiedener Konzentrationen.

2.3.2 Durchführung

Der Versuchsaufbau wird entsprechend der Skizze im Skript vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich in der mit 1 M KCl gefüllten Salzbrücke keine Luftblase befindet, da sonst keine Messungen möglich sind. Die Messzelle wird in aufsteigender Konzentration mit verschiedenen konzentrierten CuSO₄-Lösungen befüllt und das sich einstellende Potential mit dem Multimeter gemessen.

2.3.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

$c_{CuSO_4} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	$U_{0, \text{exp}} [\text{mV}]$	$f_{+, \text{lit.}}$	$U_{0, \text{ber.}} [\text{mV}]$ * Ag/AgCl	$U_{0, \text{ber.}} [\text{mV}]$ NHE	Fehler
0,0001	32	0,91	11	221	+21 mV

0,001	38,9	0,71	37,5	247	3,6%
0,01	63,9	0,41	60	270	6,2%
0,1	82,9	0,149	76	286	8,4%
1,0	100,2	0,041	89	299	12,1 %

*Beispielrechnung für das zu erwartende Potential für die 0,1 M CuSO₄:

(a) Das Potential der Ag / AgCl-Bezugselektrode beträgt, wie unter 2.1.3 berechnet, 210 mV

(b) Das Potential der Cu / Cu²⁺ - Halbzelle berechnet sich nach der Nernst'schen Gleichung. Hierfür müssen wiederum die Aktivitäten bekannt sein. Da die Ionenstärke I in der Messreihe mit aufsteigender Konzentration jedoch größere Werte als 0,001 annimmt, ist die Debye-Hückel-Theorie nicht mehr genau genug, um die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Daher wird auf tabellierte Literaturwerte zurückgegriffen.

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = E_0 + \frac{0,05874}{n} V \cdot \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}$$

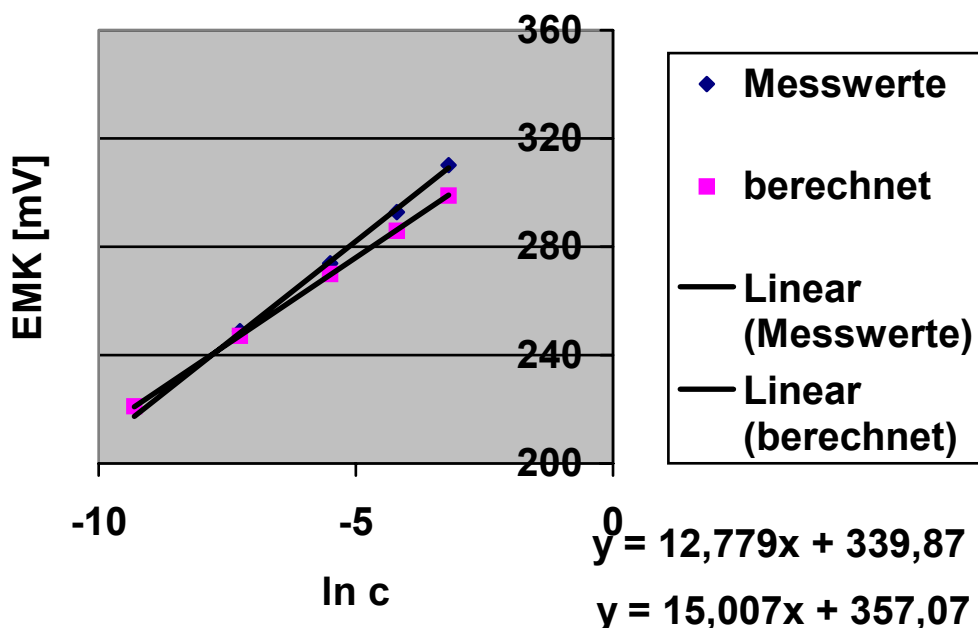
Mit definitionsgemäß $a_{Cu} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dem Standardpotential $E_0 (\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$ und den jeweils entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sowie $n=2$ folgt:

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = 340 \text{ mV} + \frac{0,05874}{2} V \cdot \log \frac{0,1 \cdot 0,149}{1} = 286 \text{ mV NHE.}$$

(c) Nach der Beziehung $U_0 = E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Ag/Ag^+}$ ergibt sich somit 76 mV Ag/AgCl.

Die Messwerte und die berechneten Werte für die EMK U_0 werden nun gegen $\ln_{a, Cu^{2+}}$ aufgetragen; die Steigung der Gerade entspricht $R \cdot T / z \cdot F$:

Diagramm Versuch 3



Aus der Steigung $m = 12,779 \text{ mV}$ und dem Y-Achsenabschnitt $b = 339,87 \text{ mV}$ lässt sich nun die EMK einer $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ - Halbzelle mit $a_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegen eine NHE berechnen:

$$U_0 = 339,87 \text{ mV} + 12,779 \text{ mV} \cdot \ln(5 \cdot 10^{-7}) = 154,5 \text{ mV NHE} = -16 \text{ mV Ag/AgCl}$$

Vergleich mit dem theoretisch berechneten Wert:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,340 \text{ V} + \frac{0,05874}{2} \cdot \log(5 \cdot 10^{-7}) = 154,9 \text{ mV NHE}$$

→ 0,3% Abweichung.

Weitere Rechenaufgabe:

Laut Skript sollen die gemessenen Werte und die nach der Nernst'schen Gleichung berechneten Werte verglichen werden mit denjenigen Werten für die EMK, die sich aus den thermodynamischen Daten der Reaktion berechnen lassen.

(A) Allgemein gilt für jede Redoxreaktion die folgende grundlegende Beziehung zwischen der EMK U_0 und der freien Reaktionsenthalpie: $-\Delta_R G = z \cdot F \cdot U_0$ (Bedeutung der Größen siehe Theorie-Teil).

(B) $\Delta_R G^0$ ist auf Standardbedingungen bezogen (298 K, 1 mol Formelumsatz) und lässt sich, wie im Einleitungsteil beschrieben, aus den tabellierten freien Standardenthalpien $\Delta_B G^0$ der Produkte und Edukte wie folgt berechnen:

$\Delta_R G^0 = \sum \Delta_B G^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_B G^0(\text{Edukte})$. Eine so berechnete Freie Reaktionsenthalpie bezieht sich immer auf Standardbedingungen und führt deshalb bei der unter (A) skizzierten Umrechnung auf die EMK immer zu EMK-Werten, die sich ergäben, wenn die jeweiligen Standard-Halbelemente gegeneinander geschaltet werden. Da hier jedoch solche Standardbedingungen wegen der von $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ verschiedenen Konzentrationen keinesfalls vorliegen, muss die Konzentrationsabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie beachtet werden:

(C) Folgende Formel beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_k (a_k)^{b_k}}{\prod_i (a_i)^{b_i}}$$

Dabei sind a_k und a_i die Aktivitäten der Produkte bzw. Edukte, b_k und b_i die zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte bzw. Edukte.

Mit Überlegung (A) und (B) ergibt sich somit ganz unmittelbar für die Konzentrationsabhängigkeit der EMK:

$$U_0 = -\frac{\sum \Delta_B G^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_B G^0(\text{Edukte})}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_k (a_k)^{b_k}}{\prod_i (a_i)^{b_i}}$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Werte ergeben sich die folgenden aus den thermodynamischen Daten ermittelten Werte für die EMK:

c_{CuSO_4} [mol·l ⁻¹]	$U_{0, \text{exp}}$ [mV] Ag/AgCl	$U_{0, \text{ber.}}$ [mV] Ag/AgCl	$U_{0, \text{thermd. ber.}}$ [mV] Ag/AgCl **
0,0001	32	11	10,7
0,001	38,9	37,5	36,78
0,01	63,9	60	59,3
0,1	82,9	76	75,7
1	100,2	89	88,65

➔ Die aus den thermodynamischen Werten berechnete EMK U_0 stimmt also mit den vorher berechneten Werten fast exakt überein; Abweichungen sind auf Rundungen zurückzuführen.

**Beispielrechnung für die 0,001 molare CuSO_4 – Lösung: Es wird in die oben hergeleitete Formel eingesetzt: $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$, wobei der Ausdruck für a_{Ag^+} aus 2.1.3 übernommen wurde.

$$\begin{aligned}
 U_0 &= - \frac{\sum \Delta_B G^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_B G^0 (\text{Edukte})}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_k (a_k)^{b_k}}{\prod_i (a_i)^{b_i}} \\
 &= - \frac{(65,49 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}) - (2 \cdot 77,11 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}})}{2 \cdot 96484,56 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{8,314 \text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296 \text{K}}{2 \cdot 96484,56 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{0,001 \cdot 0,71}{\left(\frac{1,61 \cdot 10^{-10}}{0,578 \cdot 3}\right)^2} \\
 &= -0,4598 \frac{\text{J}}{\text{C}} + 0,4966 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 36,78 \text{mV}
 \end{aligned}$$

2.4 Versuch: Bestimmung des Potential einer Zn / Zn²⁺-Halbzelle gegen eine Ag/AgCl –Bezugselektrode

2.4.1 Geräteliste / Chemiekalien

Multimeter, Zinkblech, Ag / AgCl / 3 M KCl – Bezugselektrode, Messzelle, Trichter, Salzbrücke; 1 M KCl; ZnSO_4 -Lösung

2.4.2 Durchführung

Der Versuchsaufbau wird entsprechend der Skizze im Skript vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich in der mit 1 M KCl gefüllten Salzbrücke keine Luftblase befindet, da sonst keine Messungen möglich sind. Die Messzelle wird mit ZnSO_4 -Lösungen befüllt und das sich gegen die Ag/AgCl-Bezugselektrode einstellende Potential mit dem Multimeter gemessen.

2.4.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

$c_{\text{ZnSO}_4} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	$U_0, \text{exp} [\text{mV}]$ Ag/AgCl	$f_{\pm, \text{lit.}}$	$U_0, \text{ber.} [\text{mV}]$ *	$U_0, \text{ber.} [\text{mV}]$ NHE	Fehler
1	1002	0,043	1010	-800	0,8 %

*Berechnung der zu erwartenden EMK:

(a) Das Potential der Ag / AgCl-Bezugselektrode beträgt, wie unter 2.1.3 berechnet, 210 mV NHE

(b) Das Potential der Zn / Zn^{2+} - Halbzelle berechnet sich nach der Nernst'schen Gleichung. Hierfür muss wiederum die Aktivität der Zinkionen bekannt sein. Da die Ionenstärke I größer als 0,01 ist, ist die Debye-Hückel-Theorie nicht mehr genau genug, um die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Daher wird auf den tabellierten Literaturwert zurückgegriffen.

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = E_0 + \frac{0,05874}{n} V \cdot \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

Mit definitionsgemäß $a_{\text{Zn}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dem Standardpotential $E_0 (\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$ und dem Aktivitätskoeffizienten 0,043 sowie $n=2$ folgt:

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = -760 \text{ mV} + \frac{0,05874}{2} V \cdot \log \frac{1 \cdot 0,043}{1} = -800 \text{ mV NHE.}$$

(c) Nach der Beziehung $U_0 = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} - E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = 210 \text{ mV} - (-800 \text{ mV}) = 1010 \text{ mV}$ ergibt sich somit die theoretische EMK 1010 mV Ag/AgCl.

Auch bei diesem Versuch soll die zu erwartende EMK aus den thermodynamischen Daten der Reaktion berechnet werden. Dies geschieht nach dem selben Prinzip wie unter 2.2.3 ausführlich dargestellt:

$$\begin{aligned}
 U_0 &= - \frac{\sum \Delta_B G^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_B G^0 (\text{Edukte})}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_k (a_k)^{b_k}}{\prod_i (a_i)^{b_i}} \\
 &= - \frac{(-147 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}) - (2 \cdot 77,11 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}})}{2 \cdot 96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 296 \text{ K}}{2 \cdot 96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1 \cdot 0,043}{(\frac{1,61 \cdot 10^{-10}}{0,578 \cdot 3})^2} \\
 &= 1,5609 \frac{\text{J}}{\text{C}} - 0,5491 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1011 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

→ Die aus den thermodynamischen Werten berechnete EMK U_0 stimmt also mit den vorher berechneten Werten fast exakt überein: Abweichung 0,1 %.

2.5 Versuch: Bestimmung der Klemmenspannung des Daniell-Elements

2.5.1 Geräteliste / Chemiekalien

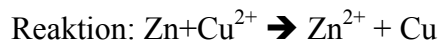
Multimeter, Zinkblech, Kupferblech, 2 Messzellen, Trichter, Salzbrücke; 1 M KCl; ZnSO₄-Lösung (1M), CuSO₄-Lösung (1M).

2.5.2 Durchführung

Der Versuchsaufbau wird entsprechend der Skizze im Skript vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich in der mit 1 M KCl gefüllten Salzbrücke keine Luftblase befindet, da sonst keine Messungen möglich sind. Die linke Messzelle wird mit ZnSO₄-Lösung befüllt, die rechte mit CuSO₄-Lösung und das sich einstellende Potential mit dem Multimeter gemessen.

2.5.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

- (a) Die gemessene EMK beträgt 1088 mV.
(b) Zur Berechnung der theoretisch zu erwartenden Klemmspannung wird hier auf bereits in Versuch 3 und Versuch 4 errechnete Potential gegen NHE zurückgegriffen:



$$U_0 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} (\text{NHE}) - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} (\text{NHE}) = 299 \text{ mV} - (-800 \text{ mV}) \approx 1,1 \text{ V}$$

- (c) Abweichung: 1%

2.6 Versuch: Messung des Potentials einer Platinelektrode in zwei Fe²⁺ / Fe³⁺ - Lösungen verschiedener Zusammensetzung gegen die NHE

2.6.1 Geräteliste / Chemiekalien

Multimeter, Messzelle, Trichter, Salzbrücke; 1 M KCl; zwei Platinelektroden, H₂-Gas; 1,2 M HCl, zwei fertig angesetzte Fe²⁺ / Fe³⁺ -Lösungen.

2.6.2 Durchführung

Der Versuchsaufbau wird entsprechend der Skizze im Skript vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich in der mit 1 M KCl gefüllten Salzbrücke keine Luftblase befindet, da sonst keine Messungen möglich sind. Die Messzelle wird mit der jeweiligen Lösung befüllt und das sich einstellende Potential gegen die NHE mit dem Multimeter gemessen.

2.6.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Lösung	E _{Fe²⁺/Fe³⁺, exp} [mV] NHE	E _{Fe²⁺/Fe³⁺, ber.} ** [mV] NHE	f (Fe ²⁺) *	f (Fe ³⁺) *	Fehler
a) 0,001 M FeCl ₃ 0,01 M FeSO ₄ in 0,1 M HClO ₄	687	690	0,3604	0,1509	0,5 %
b) 0,01 M FeCl ₃	803	807	0,3477	0,1429	0,5%

0,001 M FeSO ₄ in 0,1 M HClO ₄					
---	--	--	--	--	--

* Beispielrechnung für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten (für Lösung a)

(1) Die Ionenstärke I für die Lösung a) berechnet sich nach

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot \sum 0,001 \cdot 9 + 0,003 + 0,01 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,1 + 0,1 = 0,146 \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

(2) Damit ist $I > 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und darf damit nicht mehr nach dem gewöhnlichen Debye-Hückel-Gesetz (siehe Theorieteil) berechnet werden; vielmehr wird die modifizierte Formel

$$\log f = - \frac{0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + k \cdot 0,328 \cdot \sqrt{I}} \text{ verwendet (k ist ein tabellierte Parameter, der von der Größe des Ions abhängig ist).}$$

(3) Daraus folgt für die Aktivitätskoeffizienten von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Lösung a:

$$\log f(\text{Fe}^{2+}) = - \frac{0,509 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,146}}{1 + 6 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{0,146}} \Leftrightarrow f = 0,3604$$

$$\log f(\text{Fe}^{3+}) = - \frac{0,509 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,146}}{1 + 9 \cdot 0,328 \cdot \sqrt{0,146}} \Leftrightarrow f = 0,1509$$

** Berechnung der EMK der Lösung 1 gegen die NHE

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = 0,771 + \frac{0,05874}{1} V \cdot \log \frac{0,001 \cdot 0,1509}{0,01 \cdot 0,3604} = 690 \text{ mV NHE}$$

Ebenso wurde die EMK für Lösung 2 berechnet.

3.Fehlerbetrachtung

Insgesamt haben die Versuche recht genaue Ergebnisse geliefert, sodass grobe Fehler ausgeschlossen werden können.

- Eine Fehlerquelle ist sicherlich, dass bei den Messungen gegen die NHE der Wasserstoffstrom nicht genau auf Normbedingungen ($p = 1013 \text{ mbar}$) eingestellt werden kann. Dadurch entspricht die im Praktikum verwendete Wasserstoffelektrode nicht exakt der NHE.
- Eine weitere Fehlerquelle stellen eventuell verunreinigte oder ungenau eingestellte Lösungen dar.
- Temperaturabhängigkeiten wurden bei den Berechnungen, soweit es möglich war genau, berücksichtigt. Allerdings ist es zu beklagen, dass sich die meisten Tabellenwerke auf 25°C bzw. 20°C beziehen, und somit nicht immer die exakten Werte hinzugezogen werden können.
- Ein systematischer Fehler ergibt sich durch die Messanordnung: Die theoretisch berechneten Werte beziehen sich alle auf in Ruhe gemessene Zellen; im Praktikum wurde allerdings mit Messgeräten gearbeitet, die diese Bedingung nicht vollständig erfüllen. Dieser Fehler wird aber nicht allzu sehr ins Gewicht fallen.

Literaturangaben:

Den folgenden Werken wurden die Tabellenwerte entnommen:

D'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Bd. I: Physikalisch-chemische Daten. 4. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1992.

CRC: Handbook of Chemistry and Physics. 79. Auflage. London, New York: CRC Press 1998

Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. II. Band. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1960.

Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 2. Auflage. Weinheim: VCH 1996.

Korrektur

1. (S. 6 / 7):

Hier wurde versehentlich der Wert der Steigung aus dem Diagramm eingesetzt, der sich ergibt, wenn man aus Literaturwerten berechnete Daten aufträgt. Dieser Wert wurde dann mit theoretischen Wert verglichen, der sich aus der Nernst'schen Gleichung ergibt – es wurden also zwei theoretisch errechenbare Werte miteinander verglichen.

Richtig muss es also heißen:

Aus der Steigung $m = 15,007 \text{ mV}$ und dem Y-Achsenabschnitt $b = 357,07 \text{ mV}$ lässt sich nun die EMK einer $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ - Halbzelle mit $a_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gegen eine NHE berechnen:

$$U_0 = 357,07 \text{ mV} + 15,007 \text{ mV} \cdot \ln(5 \cdot 10^{-7}) = 139,34 \text{ mV NHE}$$

Vergleich mit dem theoretisch berechneten Wert:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,340\text{V} + \frac{0,05874}{2} \cdot \log(5 \cdot 10^{-7}) = 154,9\text{mV NHE}$$

→ 10 % Abweichung.

2. (S. 11)

Unter Punkt 2.6.3 wurde mit der modifizierten Debye-Hückel-Theorie gerechnet; als Korrektur soll hier mit Debye-Hückel-gerechnet werden. Richtig muss es also heißen:

2.6.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Lösung	$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}, \text{exp}}$ [mV] NHE	$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}, \text{ber.}}$ ** [mV] NHE	$f(\text{Fe}^{2+})$ *	$f(\text{Fe}^{3+})$ *	Fehler
a) 0,001 M FeCl_3 0,01 M FeSO_4 in 0,1 M HClO_4	687	724	0,167	0,261	5,1 %
b) 0,01 M FeCl_3 0,001 M FeSO_4 in 0,1 M HClO_4	803	842	0,1497	0,241	4,6 %

* Beispielrechnung für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten (für Lösung a)

(1) Die Ionenstärke I für die Lösung a) berechnet sich nach

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot \sum 0,001 \cdot 9 + 0,003 + 0,01 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,1 + 0,1 = 0,146$$

- (2) Daraus folgt mit dem Debye-Hückel-Gesetz $\log f_{+-} = 0,5091 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I}$ für die Aktivitätskoeffizienten von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Lösung a:

$$\log f(\text{Fe}^{2+}) = 0,5091 \cdot 2 \cdot (-2) \cdot \sqrt{0,146} \Leftrightarrow f(\text{Fe}^{2+}) = 0,167$$

$$\log f(\text{Fe}^{3+}) = 0,5091 \cdot 3 \cdot (-1) \cdot \sqrt{0,146} \Leftrightarrow f(\text{Fe}^{3+}) = 0,261$$

**** Berechnung der EMK der Lösung 1 gegen die NHE**

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = 0,771 + \frac{0,05874}{1} V \cdot \log \frac{0,001 \cdot 0,261}{0,01 \cdot 0,167} = 724 \text{ mV} \quad \text{NHE}$$

Ebenso wurde die EMK für Lösung 2 berechnet:

- (1) Die Ionenstärke I für die Lösung b) berechnet sich nach

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,164$$

- (2) Daraus folgt mit dem Debye-Hückel-Gesetz $\log f_{+-} = 0,5091 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I}$ für die Aktivitätskoeffizienten von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Lösung a:

$$\log f(\text{Fe}^{2+}) = 0,5091 \cdot 2 \cdot (-2) \cdot \sqrt{0,164} \Leftrightarrow f(\text{Fe}^{2+}) = 0,1497$$

$$\log f(\text{Fe}^{3+}) = 0,5091 \cdot 3 \cdot (-1) \cdot \sqrt{0,164} \Leftrightarrow f(\text{Fe}^{3+}) = 0,241$$

Berechnung der EMK der Lösung 2 gegen die NHE

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = 0,771 + \frac{0,05874}{1} V \cdot \log \frac{0,01 \cdot 0,241}{0,001 \cdot 0,1497} = 842 \text{ mV} \quad \text{NHE}$$