

Normalpotential und Aktivitätskoeffizienten

Protokoll zu Versuch 9

Lotte Höpker, Sven Stöttinger, Daniel Schärf
Gruppe A4

13. Dezember 2005
Abgabe: 20. Dezember 2005

Protkollanten: Lotte Höpker <hoepker@students.uni-mainz.de>,
Sven Stöttinger <sstoetti@students.uni-mainz.de>,
Daniel Schärf <schaerf@students.uni-mainz.de>

Datum der Durchführung: 13. Dezember 2005

Datum der Protokollabgabe: 20. Dezember 2005

Dieses Protokoll wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ unter Verwendung des TeXnicCenters erstellt. Dem Textsatz liegt das KOMA-Script von Frank Neukam, Markus Kohm und Axel Kielhorn zu Grunde. Tabellen die mit dem Programm »OPEN OFFICE 2.0« und Graphen die mit dem Programm »ORIGIN« erstellt wurden, sind sowohl in verkleinerter Version direkt in dieses Protokoll integriert worden, als auch in großer Ausührung als Anhang zugefügt. Das Layout wurde zum Teil den Protokollen von Werner Schwalbach (Gruppe A1) entnommen. Der Inhalt stammt natürlich von uns.

Wir bitten eventuell noch enthaltene grammatikalische Fehler, sowie Tippfehler zu entschuldigen.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbereitung	4
1.1	Grundlagen	4
1.1.1	Der Zellenvorgang	4
1.2	Berechnung der Aktivitäten von HCl	5
1.2.1	Bestimmung von E_1^0	5
1.2.2	Bestimmung der Aktivitäten (y_{\pm}) von HCl	6
2	Versuchsdurchführung	7
2.1	Vorbereitung	7
2.1.1	Verdünnungsreihe	7
2.1.2	Aufbau der Apparatur	8
2.2	Durchführung	8
3	Versuchsauswertung	9
3.1	Messwerte	9
3.2	Bestimmung von E_1^0 der Ag/AgCl-Halbzelle durch Extrapolation	9
3.2.1	Bestimmung des Drucks	9
3.2.2	Bestimmung von EMK'	10
3.3	Bestimmung von y_{\pm} und Vergleich mit theoretisch berechnetem Wert	11
4	Auswertung	13
4.1	Diskussion der Ergebnisse	13
4.2	Fehlerquellen	13
	Anhänge	14
	Literatur	14
	Diagramme und Messwerte	15
	Diagramm 1: EMK' gegen $\sqrt{\frac{c}{c_0}}$	15
	Diagramm 2: Vergleich von Theorie und Messung: y_{\pm} gegen c/c_0	16
	Original Messdaten	17

1 Vorbereitung

In diesem Versuch wird die Ruhespannung verschiedener Galvanischer Zellen gemessen (Galvanische Kette), sowie die Aktivitätskoeffizienten verschiedener HCl-Konzentrationen bestimmt.

1.1 Grundlagen

Hier werden wir nur kurz auf die Herleitung der bei der Auswertung verwendeten Formeln eingehen, ausschweifende Erklärungen (Nernst-Gleichung, Elektrochemisches Potential, etc.) würden an dieser Stelle zu weit führen und wurden deshalb ausgelassen.

1.1.1 Der Zellenvorgang

Der Zellenvorgang ist die Summe der an beiden Elektroden ablaufenden Prozesse, deshalb stellt man erst die beiden einzelnen Elektrodenprozesse auf, führt diese dann zum Zellenvorgang zusammen und führt schließlich die Aktivitäten ein.

Aufstellung der an den Elektroden ablaufenden Prozesse

An der Ag/AgCl-Elektrode läuft folgendes ab:



An der Pt(H₂)/HCl-Elektrode läuft folgendes ab:



Zusammenführen zum Zellenvorgang

Aus (1) und (2) ergibt sich der Zellenvorgang



der sich durch die Nernst-Gleichung mit

$$E = E_1 - E_2 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{f_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} \quad (4)$$

beschreiben lässt.

F=Faradykonstante, E=Potential, R=allgemeine Gaskonstante, a=Aktivität, f=Fugazität $\hat{=}$ Aktivität bei Gasen

Diese Formel gilt, da E_2^0 per Definition gleich 0 ist (Standard-Wasserstoff-Elektrode ist Referenzelektrode, das Elektrische Potential aller anderen Elektroden wird im Verhältnis zu dieser angegeben).

1. Vorbereitung

Einführen der Aktivitäten

Für die Fugazität und die Aktivitäten gilt:

$$f_{H_2} = y_H \sqrt{\frac{p}{p_0}} \quad (y_H = \text{Aktivitätskoeffizient für } H_{2(g)}) \quad (5)$$

$$a_{H^+} a_{Cl^-} = y_{\pm}^2 \left(\frac{c}{c_0} \right)^2 \quad (y_H = \text{Aktivitätskoeffizient für } HCl_{(aq)}) \quad (6)$$

daraus ergibt sich:

$$E = E_1^0 + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{y_H}}{y_{\pm}^2} \quad (7)$$

1.2 Berechnung der Aktivitäten von HCl

Aus (7) kann man nun die Aktivitätskoeffizienten y_{\pm} durch Messung der EMK bei verschiedenen HCl-Konzentrationen berechnen. Dafür benötigt man aber noch E_1^0 und y_H . Da die Aktivität von H_2 bei 25°C und 1atm ungefähr eins ist setzt man $y_H = 1$.

1.2.1 Bestimmung von E_1^0

Bei der Bestimmung von E_1^0 gibt es ein Problem, man müsste die EMK bei $y_{\pm} = 1$ messen. Dies ist experimentell nicht möglich, da dafür eine Konzentration von $c(\text{HCl})=0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ benötigt. Deshalb führt man eine Extrapolation mit Hilfe des Grenzesetzes der Debye-Hückel-Theorie durch.

$$\log y_{\pm} = -A\sqrt{c} \quad (8)$$

mit $A=0,509$ bei 25°C ergibt sich durch einsetzen von (8) in (7) ergibt sich

$$E = E_1^0 + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} + 2 \frac{2,303RT}{F} A\sqrt{c} \quad (9)$$

Um das E_1^0 Graphisch ermitteln zu können stellt man die Gleichung nach

$$\underbrace{E - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2}}_{EMK'} = 2 \underbrace{\frac{2,303RT}{F} A}_{K} \sqrt{c} \quad (10)$$

um, und erhält so folgende Geradengleichung:

$$EMK' = E_1^0 + K\sqrt{c} \quad (11)$$

Durch experimentelle Ermittlung der EMK' und Auftragung der Werte in einem Diagramm lässt sich E_1^0 als Achsenabschnitt einer Ausgleichsgerade mit der Steigung K ablesen.

1. Vorbereitung

1.2.2 Bestimmung der Aktivitäten (y_{\pm}) von HCl

Nun lassen sich die Aktivitäten beliebiger HCl-Konzentrationen berechnen

$$\log y_{\pm} = \frac{-E + E_1^0 + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2}}{2 \frac{2,303RT}{F}} = \frac{E_1^0 - EMK}{2 \frac{2,303RT}{F}} \quad (12)$$

Die nach dieser Methode ermittelten Werte können dann mit den nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie vorhergesagten verglichen und überprüft werden.

$$\log y_{\pm} = -0,509 |z_+ \cdot z_-| \frac{\sqrt{\frac{c}{c_0}}}{1 + B \sqrt{\frac{c}{c_0}}} \quad B \approx 1 \quad (13)$$

2 Versuchsdurchführung

2.1 Vorbereitung

2.1.1 Verdünnungsreihe

Zu Beginn werden die benötigten HCl-Lösungen aus einer 0,1 molaren Stammlösung mit Hilfe einer Verdünnungsreihe hergestellt. Zur Berechnung der Konzentrationen werden folgende Formeln verwendet.

$$C_2 = \frac{V_1 \cdot c_1}{V_1 + V_2} \quad (14)$$

$$\Delta C_2 = \pm \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \Delta c_1\right)^2 + \left(\frac{c_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} \Delta V_1\right)^2 + \left(\frac{V_1 \cdot c_1}{(V_1 + V_2)^2} \Delta V_2\right)^2} \quad (15)$$

Die berechneten Werte sowie deren Fehler sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

$c_2/\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\Delta c_2/\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	V_1/ml	$\Delta V_1/\text{ml}$	V_2/ml	$\Delta V_2/\text{ml}$	$c_1/\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	Δc_1
3,00	0,01	15,00	0,02	485,00	0,25	100,0	0,1
5,00	0,01	50,00	0,06	450,00	0,25	50,0	0,1
10,00	0,02	50,00	0,06	450,00	0,25	100,0	0,1
20,00	0,04	10,00	0,02	490,00	0,25	1000,0	-
50,00	0,08	25,00	0,04	475,00	0,25	1000,0	-
100,00	0,12	50,00	0,06	450,00	0,25	1000,0	-

Natürlich hat auch Δc_1 eine Einheit ($\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$), auf die Angabe dieser wurde aber aus Platzgründen verzichtet. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutungen:

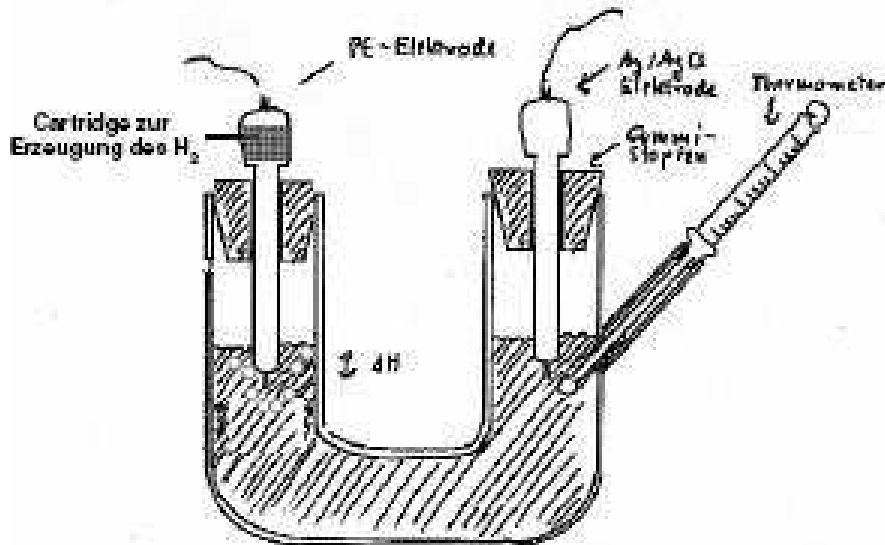
c_1 = Ausgangskonzentration, c_2 = verdünnte Konzentration, V_1 = Volumen Ausgangslösung, ΔV_1 = Fehler der Pipetten, V_2 = Volumen Wasser, ΔV_2 = Fehler der Messkolben

Die Fehler von Pipetten und Messkolben entstammen den Angaben auf den Geräten.

2. Versuchsdurchführung

2.1.2 Aufbau der Apparatur

Die so hergestellten Lösungen werden dann jeweils in die Apparatur überführt. Diese besteht aus einem U-Rohr, einem Thermometer und 2 Elektroden, welche wie in der Abbildung dargestellt wird, zusammengebaut sind.



Die Zusammengebauete Apparatur wird nun in einem Wasserbad auf 25°C temperiert.

2.2 Durchführung

Man füllt die Apparatur mit der jeweiligen HCl-Lösung so hoch, dass beide Elektroden ausreichend tief in die Lösung eintauchen. Damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen kann, muss nun ein paar Minuten gewartet werden. Danach werden so lange die *EMK*-Werte abgelesen, bis sich eine Konstanz über 3 Werte zeigt.

3. Versuchsauswertung

3 Versuchsauswertung

Wie in der Versuchsvorschrift beschrieben, wurden Vergleichswerte mit einem anderen Voltmeter aufgenommen und mit den Messwerten verglichen. Die Werte des Vergleichsmessgeräts lagen konstant ca. 5 mV unter den Messwerten des "guten" Messgeräts. Da wir davon ausgehen, dass das Vergleichsmessgerät nicht richtig geeicht ist, haben wir dessen Messwerte in der Auswertung nicht berücksichtigt.

3.1 Messwerte

3 mmol·l ⁻¹	5 mmol·l ⁻¹	10 mmol·l ⁻¹	20 mmol·l ⁻¹	50 mmol·l ⁻¹	100 mmol·l ⁻¹
U / mV	U / mV	U / mV	U / mV	U / mV	U / mV
506	489	457	424	385	354
501	487	456	423	385	353
499	485	456	423	385	352
499	485	456	423	384	351
499	485	-	-	384	351
499	-	-	-	384	351

3.2 Bestimmung von E_1^0 der Ag/AgCl-Halbzelle durch Extrapolation

3.2.1 Bestimmung des Drucks

$$p_{H_2} = p_{Raum} - p_{H_2O} + p_h \quad (16)$$

$$\Delta p_{H_2} = \pm \sqrt{(\Delta p_{Raum})^2 + (\Delta p_h)^2} \quad (17)$$

$$p_h = 0,1 \frac{atm}{m} \cdot h \quad (18)$$

$$\Delta p_h = \pm 0,1 \frac{atm}{m} \cdot \Delta h \quad (19)$$

mit $p_{Raum} = 1030mbar$ und $\Delta p_{Raum} = 1mbar$ ergeben sich folgende Werte:

$c / mmol \cdot l^{-1}$	p_{H_2} / atm	$\Delta p_{H_2} / atm$	p_{Raum} / atm	$\Delta p_{Raum} / atm$	p_{H_2O} / atm
3	0,9867	0,0010	1,017	0,0010	0,0313
5	0,9862	0,0010	1,017	0,0010	0,0313
10	0,9867	0,0010	1,017	0,0010	0,0313
20	0,9857	0,0010	1,017	0,0010	0,0313
50	0,9862	0,0010	1,017	0,0010	0,0313
100	0,9862	0,0010	1,017	0,0010	0,0313

3. Versuchsauswertung

$c / \text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	p_h / atm	$\Delta p_h / \text{atm}$	h / cm	$\Delta h / \text{cm}$
3	0,0015	0,0002	1,5	0,2
5	0,0010	0,0001	1,0	0,2
10	0,0015	0,0002	1,5	0,2
20	0,0005	0,0001	0,5	0,2
50	0,0010	0,0001	1,0	0,2
100	0,0010	0,0001	1,0	0,2

3.2.2 Bestimmung von EMK'

$$c_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (20)$$

$$p_0 = 1 \text{atm} \quad (21)$$

$$EMK' = E - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} \quad (22)$$

$$\Delta EMK' = \pm \sqrt{(EMK')^2 + \left(\frac{2,303R}{F} \log \frac{\sqrt{\frac{p}{p_0}}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} \cdot \Delta T\right)^2 + \left(\frac{RT}{F} \frac{2}{\sqrt{\frac{p}{p_0}} \left(\frac{c}{c_0}\right)}\right)^2 + \left(\frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2}{2 \cdot \frac{p}{p_0}}\right)^2} \quad (23)$$

$$K = 2 \frac{2,303RT}{F} 0,509 \quad (24)$$

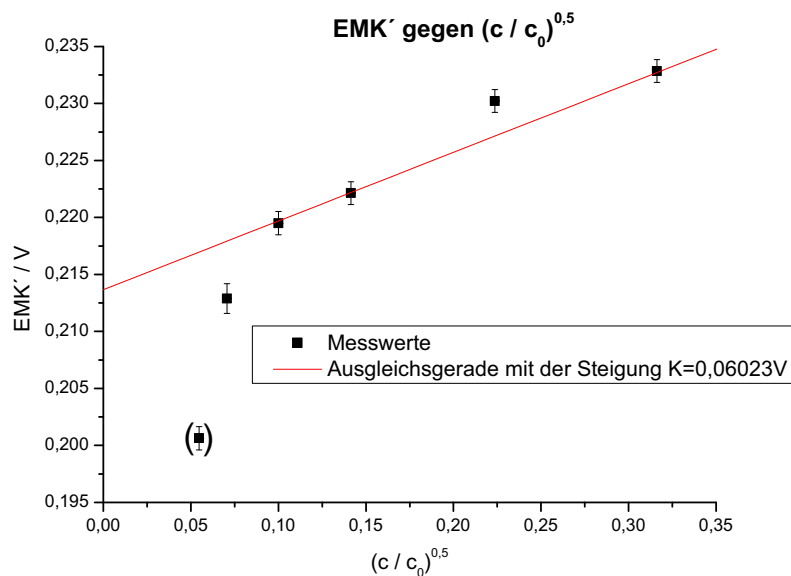
$$\Delta K = \pm 2 \frac{2,303R}{F} 0,509 \Delta T \quad (25)$$

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\sqrt{\frac{c}{c_0}}$	$\Delta \sqrt{\frac{c}{c_0}}$	EMK' / V	$\Delta EMK' / \text{V}$
0,003	0,0548	0,0001	0,201	0,001
0,005	0,0707	0,0001	0,213	0,001
0,010	0,1000	0,0001	0,220	0,001
0,020	0,1414	0,0001	0,222	0,001
0,050	0,2236	0,0002	0,230	0,001
0,100	0,3162	0,0002	0,233	0,001

Graphische Auswertung

Man kann nun eine Gerade mit der berechneten Steigung K in die graphische Auftragung der Messwerte in einem $(EMK' / \sqrt{\frac{c}{c_0}})$ -Diagramm einfiten, und somit E_1^0 als y-Achsenabschnitt dieser Geraden ablesen. Der erste Wert ($c=0,003 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) wurde auf Grund der großen Abweichung zu den anderen Werten nicht gewichtet. Das Diagramm an dieser Stelle dient nur zum gewinnen eines groben Überblickes, das gleiche Diagramm befindet sich in größerer Version im Anhang dieses Protokolles auf Seite 15.

3. Versuchsauswertung



Als Ergebnis kann man folgenden Wert für E_1^0 aus dem Diagramm ablesen.

K / mV	ΔK / mV	E_1^0 / mV	ΔE_1^0 / mV	E_1^0 Literatur / mV
60,23	0,02	213,67	0,47	222,33

Der theoretische Wert für E_1^0 liegt nicht im Fehlerbereich des ermittelten Wertes. Dennoch ist die relative Abweichung nur 3,9%, was dafür spricht, dass dies eine gute Methode zur Bestimmung der Elektrodenstandartpotentiale ist.

3.3 Bestimmung von y_{\pm} und Vergleich mit theoretisch berechnetem Wert

Verwendete Formeln und Fehler:

$$\log y_{\pm} = \frac{E_1^0 - EMK'}{2 \frac{2,303RT}{F}} \quad (26)$$

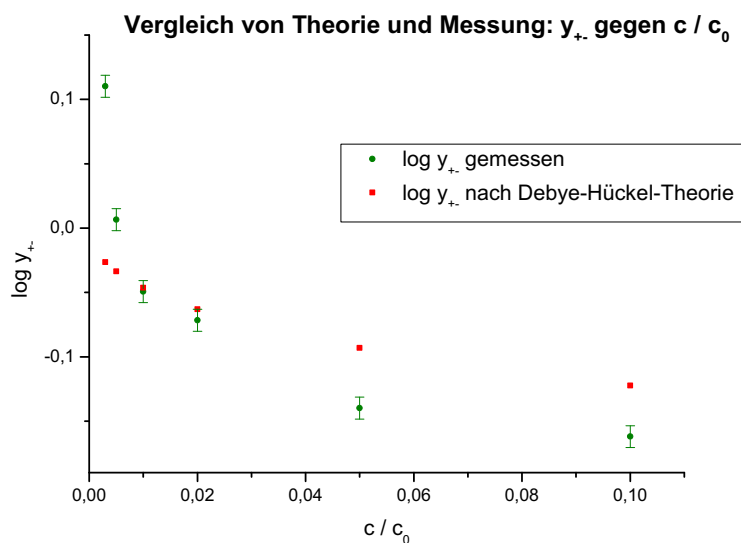
$$\Delta \log y_{\pm} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta EMK' \cdot F}{2 \cdot 2,303RT} \right)^2 + \left(\frac{(E_1^0 - EMK') F \cdot \Delta T}{2 \cdot 2,303RT^2} \right)^2} \quad (27)$$

$$\log y_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \frac{\sqrt{\frac{c}{c_0}}}{1 + B \sqrt{\frac{c}{c_0}}} \quad (28)$$

3. Versuchsauswertung

$c / \text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\log y_{\text{real}}$	$\Delta \log y_{\text{real}}$	$\log y_{\text{theo}}$	y_{real}	Δy_{real}	y_{theo}
3	0,11	0,01	-0,03	1,29	0,01	0,94
5	0,01	0,01	-0,03	1,02	0,01	0,93
10	-0,05	0,01	-0,05	0,89	0,01	0,90
20	-0,07	0,01	-0,06	0,85	0,01	0,86
50	-0,14	0,01	-0,09	0,72	0,01	0,81
100	-0,16	0,01	-0,12	0,69	0,01	0,75

Daraus ergibt sich folgendes Diagramm, welches im Anhang auf Seite 16 noch einmal in einer großen Version an das Protokoll angefügt ist.



Der Verlauf der berechneten Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten ähnelt dem Verlauf der theoretischen Werte. Man kann erkennen, dass die Abweichungen bei geringen Konzentrationen am größten ist. Die besten Übereinstimmungen liegen bei Konzentrationen zwischen $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dort liegen die Theorie-Werte im Fehlerbereich der berechneten Werte. Bei größeren Konzentrationen liegen die Werte unterhalb der theoretischen Werten.

4 Auswertung

4.1 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen aus der Versuchsauswertung von 3.3 kann man entweder schließen, dass die Annäherung von Debye-Hückel für geringe Konzentrationen nicht mehr exakt ist oder dass ein Fehler bei der Verdünnung von der Lösung $c=3 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ und $c=5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ passierte, so dass die Konzentrationen von HCl geringer als angenommen war. Wenn man von dem ersten Wert absieht, dient die Debye-Hückel-Theorie gut, um eine Vorhersage über die Aktivitäten zu machen. Besonders gut gelang die Übereinstimmung bei Konzentrationen von $c=10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ und $c=20 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$. Bei größeren Konzentrationen stimmen die Verläufe beider Kurven überein, wobei die Kurve für die gemessenen Werte etwas nach unten gegenüber der Theorie-Kurve verschoben ist. Wenn der Logarithmus der Aktivität der Messungen kleiner als der der Theorie ist, dann ist auch die Aktivität geringer, als die der Erwartung. Dies kann an zwischenmolekularen Wechselwirkungen von HCl liegen, die die Debye-Hückel-Theorie nicht berücksichtigt, so dass die Aktivität geringer ist, als erwartet. Die berechneten Aktivitäten, die größer als die Erwarteten sind, könnten sich aus Messfehlern beim Verdünnen erklären lassen oder aus der Vermutung, dass die Debye-Hückel-Theorie für geringe Konzentrationen nicht mehr gilt.

4.2 Fehlerquellen

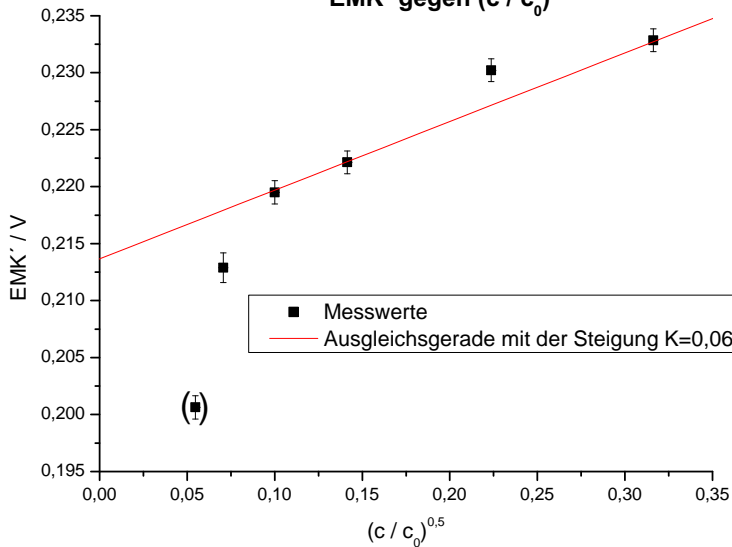
Wahrscheinlich trugen folgende Fehlerquellen zu den Abweichungen des Ergebnisses bei:

- Messfehler durch fehlerhafte Geräte beim Ablesen von EMK, T, p
- Falsche Konzentrationen der Lösungen durch Pipetierfehler
- Verunreinigung der Geräte
- ungleichmäßige Umströmung der Platin- Elektrode mit Wasserstoff

Literatur

- [1] Maskos, Michael; *Scriptum zum PC-Grundpraktikum*, WS05/06 Auflage, Johannes Gutenberg Universität Mainz
- [2] Maskos, Michael; *Scriptum zum Seminar PC-Grundpraktikum*, WS05/06 Auflage, Johannes Gutenberg Universität Mainz
- [3] Atkins, Peter, W.; *Physikalische Chemie*. Dritte, korrigierte Auflage: Wiley-VCH, 2004. - ISBN 3-527-30236-0
- [4] Lide, David R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Cd-Rom Version 1997.

EMK' gegen $(c / c_0)^{0,5}$



Vergleich von Theorie und Messung: y_{\pm} gegen c / c_0

