

Praktikumsprotokoll

Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

Tobias Schabel
Matthias Ernst
Gruppe A-11

Datum des Praktikumstags: 16.11.2005
Protokoll-Datum: 22.11.2005
Assistent: G. Heusel

7. Versuch: EM - Messung elektromotorischer Kräfte

Aufgabenstellung

1. Die EMK eines Daniell-Elements ($Zn_s/ZnSO_4(aq,0,05M)//CuSO_4(aq,0,05M)/Cu_s$) ist je einmal mit Stromschlüssel und Diaphragma nach Poggendorf und mit einem Voltmeter zu messen und die jeweiligen Messmethoden zu vergleichen.
2. Cu/CuSO₄-Halbzellen mit den Konzentrationen 0,0005M, 0,005M, 0,05M und eine Zn/0,05M ZnSO₄-Halbzelle sind gegen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode zu messen und auszuwerten.
3. Die EMKs der Konzentrationsketten einer 0,005M und einer 0,0005M Kupferhalbzelle gegen eine 0,05M Kupferhalbzelle sind zu messen und mit theoretischen Werten zu vergleichen.
4. Das Potential einer Lösung mit Fe(II)- und Fe(III)-Ionen ist bei verschiedenen Konzentrationen von Fe(III) zu messen und auszuwerten.

Durchführung:

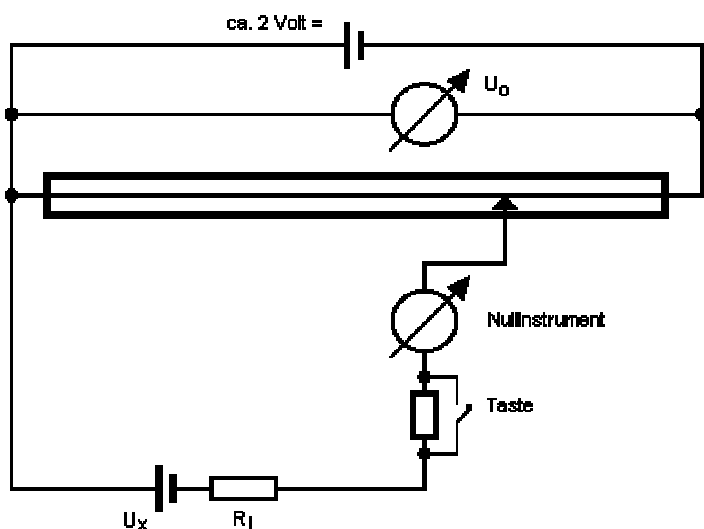
1. Zunächst wurde 0,05M CuSO₄-Lösung hergestellt. Dafür wurden 12,484g CuSO₄ mit bidest. Wasser auf ein Volumen von einem Liter verdünnt. Die Konzentration ist also:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{12,484 \text{ g}}{249,68 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ l}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

In ein Diaphragma (U-Rohr, das durch eine Membran geteilt war), wurden einige ml der bereiteten CuSO₄-Lösung sowie einer ausgegebenen 0,05M ZnSO₄-Lösung gegeben und ein Kupfer- und ein Zinkstab in die jeweilige Lösung getaucht. Daran wurde zunächst die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung angeschlossen und die Spannung gemessen. Dann wurde ein hochohmiges Voltmeter angeschlossen und die Spannung gemessen.

Anschließend wurden zwei Halbelemente mit einem Stromschlüssel, der mit 2M Kaliumnitrat-Lösung gefüllt war, verbunden und wieder nach Poggendorf und mit dem hochohmigen Voltmeter die Spannung gemessen.

Schaltbild und Prinzip der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung:



Es wird eine dem zu messenden Strom entgegengerichtete Spannung aufgebaut. Durch Justieren dieser Spannung kann erreicht werden, dass kein Strom fließt (wird am Nullinstrument angezeigt). In diesem Fall sind die beiden Spannungen betragsmäßig gleich groß.

2. In ein Becherglas wurde je etwas 0,0005M, 0,005M, 0,05M Kupfer- und 0,05M Zinksulfatlösung vorgelegt. Ein Kupfer- bzw. Zinkstab und eine Silberchloridelektrode mit Kaliumnitrat als Elektrolyt wurden in die Lösung eingetaucht und mit dem hochohmigen Voltmeter die jeweilige EMK gemessen.

Praktikumsprotokoll

Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

3. In die eine Hälfte des Diaphragmas wird 0,05M CuSO₄-Lösung gegeben. Die andere Hälfte wird einmal mit 0,005M und einmal mit 0,0005M CuSO₄-Lösung gefüllt, in beide Hälften ein Kupferstab als Elektrode eingetaucht und die Spannung mit dem hochohmigen Voltmeter gemessen.

4. Zunächst wurde 0,05M Eisen(II)chloridlösung hergestellt, indem 0,994g FeCl₂ in 100ml 0,1M Salzsäure gelöst werden (Rechnung wie oben mit M=198,8g/mol). In ein Becherglas wurden 50ml einer ausstehenden 0,05M Eisen(III)chloridlösung pipettiert. Zehn mal wurden je 5ml der Eisen(II)-Lösung zugegeben und die EMK mit einer blanken Pt-Elektrode gegen die Silber-Silberchlorid-Elektrode gemessen.

Verwendete Formeln:

Nernstsche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

$$\text{EMK} = E_2 - E_1$$

Auswertung:

1. Daniell-Element

Die folgende Tabelle enthält die gemessenen Werte:

	Diaphragma	Stromschlüssel
Poggendorf	1,0995V	1,108V
Voltmeter	1,09785	1,10748V

Aus der im Praktikum ausliegenden Tabelle werden die Aktivitätskoeffizienten von CuSO₄ und ZnSO₄ bei je c=0,05M abgelesen. Die Aktivität ergibt sich dann nach a=f*c. Damit können die Potentiale der beiden Halbzellen errechnet werden:

$$E_{\text{Cu}} = 0,337 \text{ V} + \frac{8,31441 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \ln \left(\frac{0,2113 \cdot 0,05}{1} \right) = 0,33680 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ V} + \frac{8,31441 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \ln \left(\frac{0,2701 \cdot 0,05}{1} \right) = -0,76319 \text{ V}$$

$$\text{EMK} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,33680 \text{ V} - (-0,76319 \text{ V}) = 1,09999 \text{ V}$$

Man sieht, dass die Werte, die sich bei Messung mit der Poggendorf-Schaltung ergaben, näher am berechneten Wert liegen, also besser stimmen. Dies ist damit zu erklären, dass bei dieser Schaltung eine tatsächlich stromlose Messung erfolgt, während beim Voltmeter ein (zwar sehr kleiner, aber offensichtlich doch messbarer) Strom fließt. Die Werte bei Einsatz des Diaphragmas stimmten besser mit dem berechneten Wert überein als die bei Einsatz des Stromschlüssels gemessenen. Dies dürfte durch verunreinigte Elektrolyt-Lösung im Stromschlüssel zu erklären sein, wodurch sich an den Grenzflächen ebenfalls Potentiale bilden, die die Messung verfälschen.

2. Unterschiedliche Konzentrationen

Die folgende Tabelle enthält die Messwerte:

	c [M]	EMK [V]	a	log(a)
Cu	0,0500	0,0955	0,0106	-1,9761
	0,0050	0,0723	0,0027	-2,5763
	0,0005	0,0479	0,0004	-3,4096
Zn	0,0500	0,9657	0,2608	-0,5836

Mittels der im Praktikum ausliegenden Tabelle konnten zu den jeweiligen Konzentrationen die Aktivitäten berechnet werden. Die gemessene EMK wurde über dem Logarithmus der Aktivitäten aufgetragen. Es ergab sich näherungsweise eine Gerade. Am Schnittpunkt der Geraden mit der EMK-Achse ist der log=0, also ergibt sich dort:

Praktikumsprotokoll

Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

$$EMK_0 = E_{0, Cu^{2+}/Cu} - E_{0, Ag/AgCl} = 0,1594 \text{ V} \Rightarrow E_{0, Ag/AgCl} = E_{0, Cu^{2+}/Cu} - EMK_0 = 0,34 \text{ V} - 0,1594 \text{ V} = 0,1806 \text{ V}$$

Mittels der Nernst'schen Gleichung lässt sich der zu erwartende Wert für das Potential der Silber/Silberchlorid-Halbzelle errechnen. Es handelt sich um eine Elektrode zweiter Art, das heißt, es liegt ein schwerlösliches Salz vor, so dass das Potential der Elektrode nicht von der freien Ionenkonzentration bzw. Aktivität, sondern vom Löslichkeitsprodukt abhängt. Bei der Silber/Silberchlorid-Elektrode wird eben das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ausgenutzt. Da das Potential außerdem noch von der Chlorid-Ionen-Konzentration abhängt, wird diese mittels einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung auf einem konstanten Wert gehalten.

Der eigentliche Redox-Vorgang in der Silber/Silberchlorid-Elektrode läuft gemäß folgender Gleichung ab:



Für diese Reaktion ergibt sich das Potential, wenn man die Aktivität von Ag zu 1 setzt:

$$E = E_{0, Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln(a(Ag^+))$$

Für die Löslichkeitsprodukt K_L der Reaktion $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$ gilt, da die Aktivität des festen Silberchlorid 1 gilt:

$$K_L = \frac{1}{a(Ag^+) \cdot a(Cl^-)} \Rightarrow a(Ag^+) = \frac{K_L}{a(Cl^-)}$$

Dies lässt sich in die Gleichung für das Potential einsetzen: $E = E_{0, Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K_L}{a(Cl^-)}\right)$

Wenn man nun die Werte einsetzt, ergibt sich:

$$E = 0,80 \text{ V} + \frac{8,31441 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln\left(\frac{1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}{1 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}\right) = 0,2223 \text{ V}$$

Berechnet wurden also 0,2223V, gemessen nur 0,1806V. Der Unterschied ist sicherlich damit zu erklären, dass die Rechnung von KCl als Elektrolyten in der Silber/Silberchlorid-Elektrode ausgeht, tatsächlich aber Kaliumnitrat verwendet wurde. Daher war eine unbekannte Chloridionenkonzentration in der Lösung, die das Potential entsprechend veränderte.

3. Konzentrationsketten

Die Messung einer 0,005M Kupfer-Halbzelle gegen eine 0,05M Kupfer-Halbzelle ergab eine EMK von 0,02500V, die Messung einer 0,0005M gegen eine 0,05M ergab eine EMK von 0,04793V.

Um diese Ergebnisse mit den Werten von 2. zu vergleichen, kann man einfach dort den Wert der EMK der kleineren Konzentration von dem der großen abziehen. Der Beitrag der Silber/Silberchloridelektrode hebt sich dabei auf. Es ergibt sich für den ersten Fall eine erwartete EMK von 0,0232V, für den zweiten von 0,0476V.

Der theoretische Wert lässt sich wieder mit der Nernstschen Gleichung und den Aktivitäten berechnen.

Dabei gilt für die 0,05M Kupfer-Halbzelle:

$$E_{0,05M} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a(Cu^{2+})) = 0,34 \text{ V} + \frac{8,31441 \cdot 298 \text{ J}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \ln(0,05 \cdot 0,2113) = 0,2816 \text{ V}$$

$$\text{Für die 0,005M: } E_{0,005M} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,31441 \cdot 298 \text{ J}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \ln(0,005 \cdot 0,5305) = 0,2638 \text{ V}$$

$$\text{Für die 0,0005M: } E_{0,0005M} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,31441 \cdot 298 \text{ J}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \ln(0,0005 \cdot 0,7788) = 0,2392 \text{ V}$$

Somit ergibt sich eine theoretische EMK für die Schaltung der 0,005M gegen die 0,05M Halbzelle von 0,0178V, für die Schaltung der 0,0005M gegen die 0,05M eine EMK von 0,0424V.

Man sieht, dass die theoretischen Werte in beiden Fällen kleiner sind als die gemessenen. Offensichtlich ist entweder die Apparatur verschmutzt oder die Aktivitätskoeffizienten stimmten nicht sonderlich gut.

4. EMK verschieden geladener Ionen desselben Elements

Praktikumsprotokoll

Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

Die folgende Tabelle enthält die Messwerte:

V Fe(III)	V Fe(II)	V _{ges}	[Fe(III)]	[Fe(II)]	EMK	$\log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$
50	5	55	0,045	0,005	0,57231	1,0000
50	10	60	0,042	0,008	0,55655	0,6990
50	15	65	0,038	0,012	0,54679	0,5229
50	20	70	0,036	0,014	0,54003	0,3979
50	25	75	0,033	0,017	0,53446	0,3010
50	30	80	0,031	0,019	0,53003	0,2218
50	35	85	0,029	0,021	0,52628	0,1549
50	40	90	0,028	0,022	0,52245	0,0969
50	45	95	0,026	0,024	0,51887	0,0458
50	50	100	0,025	0,025	0,51776	0,0000

Zur Bestimmung des Standardpotentials $E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ wurde für jede Messung die Konzentration von Eisen(III) durch die von Eisen(II) geteilt und die gemessenen EMKs über dem Logarithmus des Quotienten aufgetragen. Durch die sich so ergebenden Punkte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt, wobei sich der Achsenabschnitt zu 0,5175V ergab. An dieser Stelle sind die beiden Konzentrationen gleich groß, der Logarithmus ist gleich 0 ist und somit gilt $E_{0, \text{Fe(II)/Fe(III)}} = \text{EMK} + E_{0, \text{Ag/Ag(I)}} = 0,5175\text{V} + 0,1806\text{V} = 0,6981\text{V}$.

Fehlerbetrachtung:

Der Fehler der Konzentration $c = \frac{n}{V}$ ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu $\Delta c = \frac{1}{V} \cdot \Delta n + \frac{n}{V^2} \cdot \Delta V$.

Abgeschätzt wird ein Fehler bei der Einwaage von 0,005g, also $\Delta n = \frac{0,005}{249,68} \text{ mol} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ und $\Delta V = 0,005\text{l}$.

Somit ergibt sich: $\Delta c = \frac{1}{1\text{l}} \cdot 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + 0,05 \frac{\text{mol}}{1\text{l}^2} \cdot 0,005\text{l} = 2,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, dies entspricht einem relativen Fehler von 0,54%. Der Fehler der Zinksulfat-Lösung wird auf 2%, also 0,001 mol/l abgeschätzt, da diese Lösung schon einige Zeit stand.

In der Nernstschen Gleichung $E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$ wird nur T als fehlerbehaftet angesehen, der Fehler wird auf 4K abgeschätzt.

Somit gilt: $\Delta E = \left| \frac{R}{zF} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) \Delta T \right|$.

Für die Kupfer-Halbzelle des Daniell-Elements ergibt sich also: $\Delta E = 3,921 \cdot 10^{-4} \text{ V}$ und für die Zink-Halbzelle:

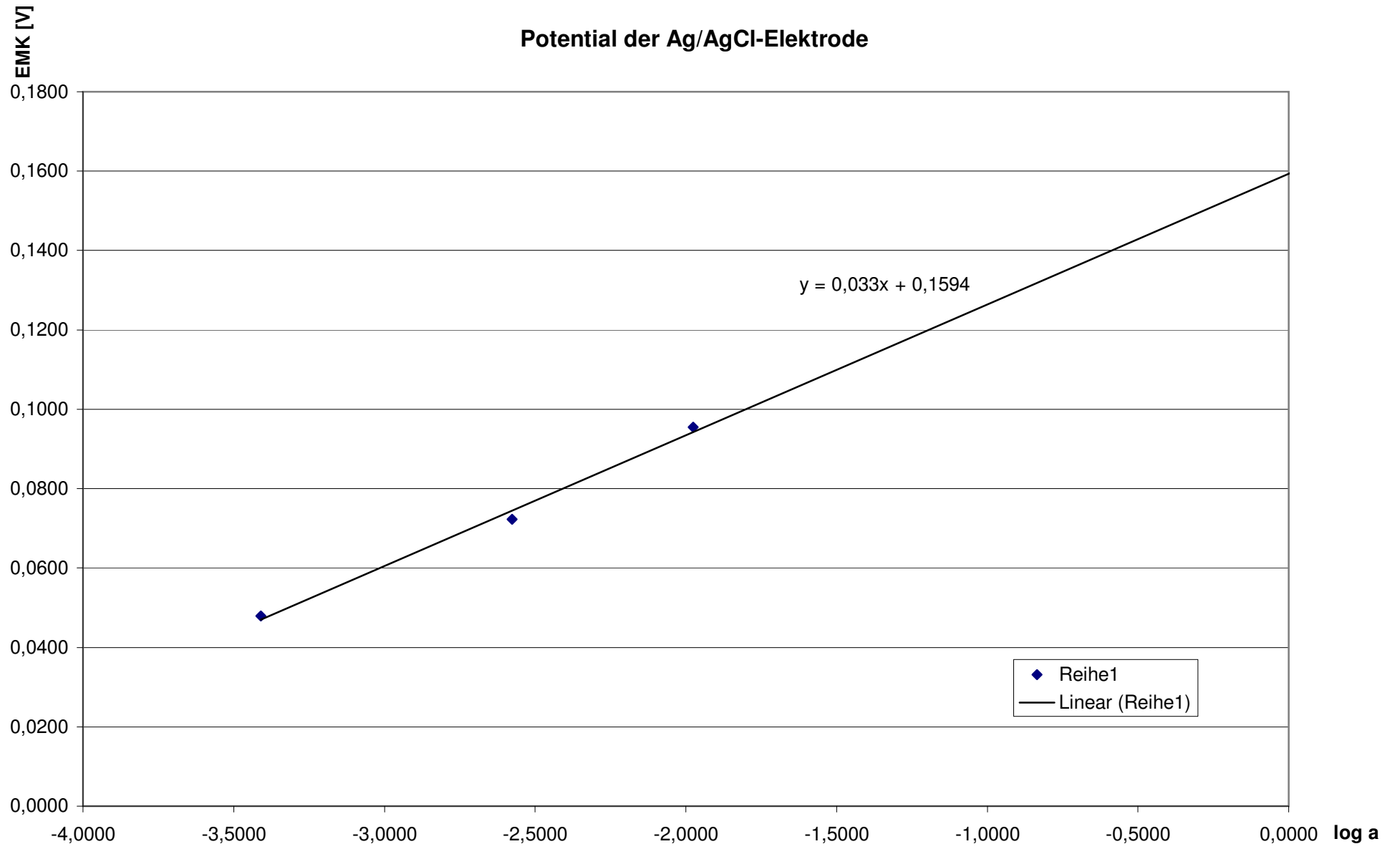
$$\Delta E_{\text{Zn}} = 3,709 \cdot 10^{-4} \text{ V}.$$

Somit gilt: $\Delta \text{EMK} = \Delta E_{\text{Cu}} + \Delta E_{\text{Zn}} = 7,36 \cdot 10^{-4} \text{ V}$.

Anhang:

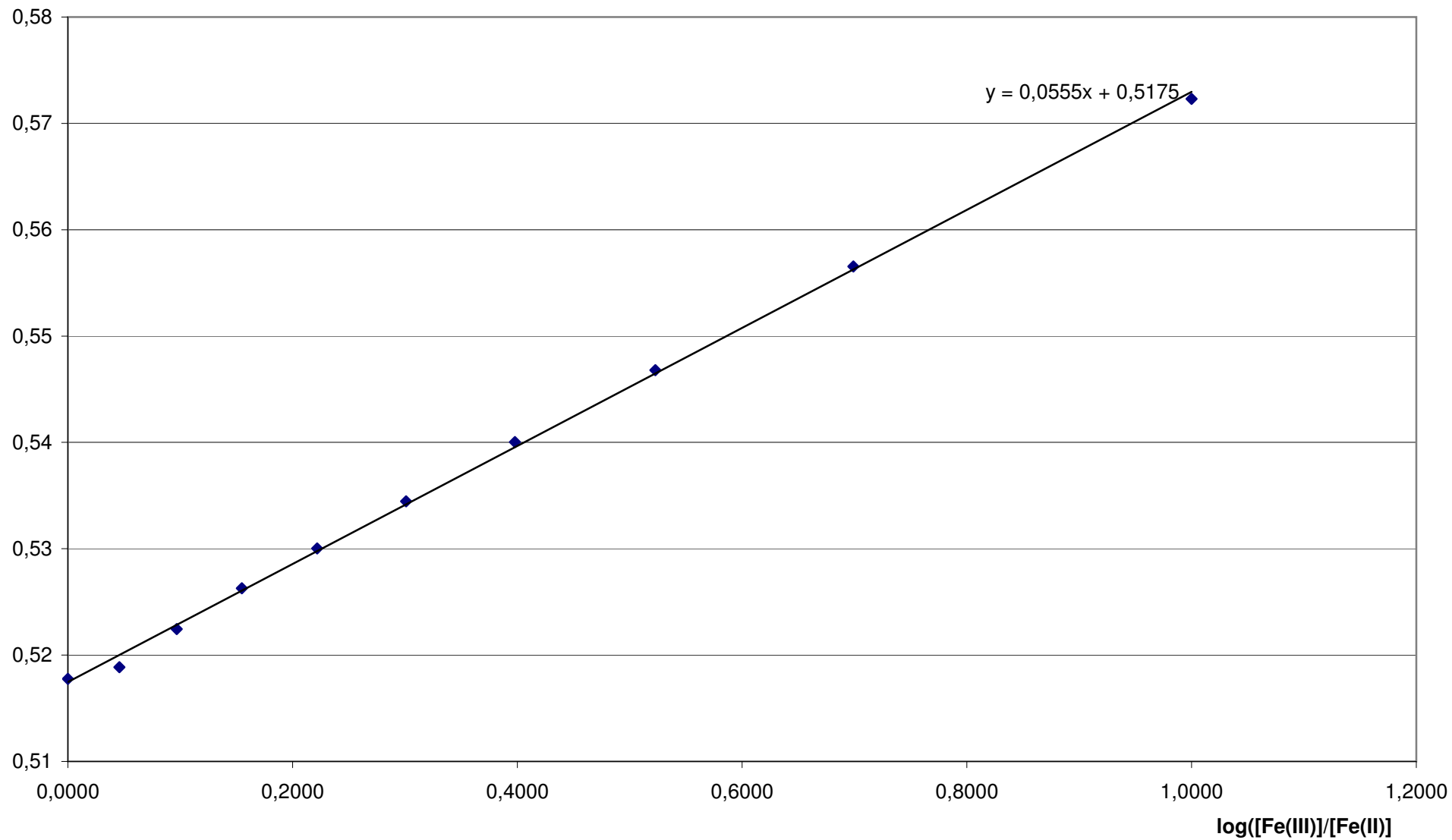
- Diagramme

Potential der Ag/AgCl-Elektrode



EMK [V]

Fe(III)/Fe(II)



EMK

1. Messung Daniell-Element

Diaphragma Stromschlüssel

Poggendorf	1,09995	1,108
Voltmeter	1,09785	1,10748

2. Konzentrationsvariation

	c [M]	U [V]	a	log(a)
Cu	0,0500	0,0955	0,0106	-1,9761
	0,0050	0,0723	0,0027	-2,5763
	0,0005	0,0479	0,0004	-3,4096
Zn	0,0500	0,9657	0,2608	-0,5836

3. Konzentrationskette

c [M]	U [V]
0,005	0,02500
0,0005	0,04793

4. Eisen

V Fe(III)	V Fe(II)	V ges	[Fe(III)]	[Fe(II)]	U	log(c(Fe(III))/c(Fe(II)))
50	5	55	0,045	0,005	0,57231	1,0000
50	10	60	0,042	0,008	0,55655	0,6990
50	15	65	0,038	0,012	0,54679	0,5229
50	20	70	0,036	0,014	0,54003	0,3979
50	25	75	0,033	0,017	0,53446	0,3010
50	30	80	0,031	0,019	0,53003	0,2218
50	35	85	0,029	0,021	0,52628	0,1549
50	40	90	0,028	0,022	0,52245	0,0969
50	45	95	0,026	0,024	0,51887	0,0458
50	50	100	0,025	0,025	0,51776	0,0000

Aktivitäten:

c [mol/l]	fa(CuSO4)	fa(ZnSO4)
0,0001	0,8129	0,7437
0,0002	0,8041	0,737
0,0005	0,7788	0,7175
0,001	0,7398	0,6872
0,002	0,6721	0,634
0,005	0,5305	0,5301
0,01	0,4094	0,4201
0,02	0,3146	0,3447
0,05	0,2113	0,2701
0,1	0,1449	0,2101
0,2	0,1018	0,1704
0,5	0,0585	0,1601
1	0,0421	0,16