

# Versuch 07: EMK, Elektrodenpotentiale und Zellspannungen

Gruppe A10 Martin Podszus und Sven Siebler

## 1) Theorie:

Die Ruhespannung  $U_0$  die im Gleichgewichtszustand zwischen zwei Elektroden einer galvanischen Zelle gemessen werden kann wird historisch als Elektromotorische Kraft = EMK bezeichnet.

Sie ergibt sich als Differenz der beiden einzelnen Elektrodenpotentiale:

$$U_0 = E_I - E_{II} \quad (1)$$

Galvanische Zellen sind elektrochemische Zellen, bei denen in den einzelnen Halbzellen bzw. an deren Elektroden freiwillige Reaktionen stattfinden und dabei Strom liefern.

Sie sind also die Umkehrung der Elektrolyse, bei der durch einen von Außen angelegten Strom eine Reaktion an den Elektroden „erzwungen“ wird.

Eine galvanische Zelle besteht aus zwei Halbzellen mit unterschiedlichen Elektrodenpotentialen. Diese kommen dadurch zustande, dass in der einen Halbzelle Metallionen in Lösung gehen und dabei Elektronen „freigeben“ (Oxidation), die dann in der anderen Halbzelle von den in Lösung befindlichen Ionen aufgenommen werden und diese sich dann auf der Elektrode niederschlagen (Reduktion).

Da die Spannung stets positiv ist, muss man bei der Zuordnung von  $E_I$  und  $E_{II}$  beachten in welcher Halbzelle die Oxidation ( $E_{II}$ ) und in welcher die Reduktion ( $E_I$ ) stattfindet. So kann es bei Redoxelektroden durch Änderung der Konzentration eines Reaktanden dazu kommen, dass die Oxidation und die Reduktion sich plötzlich umkehren, sprich, dass die Halbzelle in der vorher die Oxidation stattfand, plötzlich diejenige ist, in der nun die Reduktion stattfindet. Mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung

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

a= Aktivität, F= Faraday-Konstante

lassen sich die Elektrodenpotentiale der Halbzellen berechnen.

Wir verwenden hierbei die Aktivität a, sie ergibt sich aus:

$$a = f^{\pm} \cdot c \quad (3)$$

f=Aktivitätskoeffizient, c= Konzentration

Bei niedrigen Konzentrationen kann man den Aktivitätskoeffizienten nach dem Debye – Hückel – Grenzgesetz berechnen:

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

z=Ionenladung, I= Ionenstärke

und I ergibt sich als Summe aller in der Lösung vorhandener Ionen durch:

$$I = \frac{1}{2} (z_+^2 \cdot c_{Kat} + z_-^2 \cdot c_{An}) \quad (5)$$

Für Gas- und Metall/Metallsalzelektroden lässt sich die Gleichung nach

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \text{ [Volt]} \quad (6)$$

vereinfachen.

Die Zellspannung lässt sich auch aus thermodynamischen Daten nach

$$U_0 = - \frac{\Delta G_{R,298}(Me^{z+} + Me \rightarrow Me + Me^{z+})}{n \cdot F} \quad (7)$$

berechnen.

Eine Aufstellung aller Standardpotentiale liefert die elektrochemische Spannungsreihe der Elemente. Dabei wurde willkürlich die Normalwasserstoffelektrode als Bezugspunkt gewählt und gleich Null gesetzt.

## 2) Versuchsdurchführungen:

### 2.1 Eichung einer Ag/AgCl Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)

#### 2.1.1 Durchführung:

Beide Elektroden werden in eine 1,2N HCL (a=1) getaucht.

Mit Hilfe eines Multimeters wird die Spannung zwischen beiden Elektroden gemessen.

Dies geschieht übrigens in allen folgenden Versuchsteilen auf diese Art und Weise.

#### 2.1.2 Messergebnisse und Auswertung:

Beispielrechnung nach Gleichung (1) für den Literaturwert:

$$U_0 = E_I - E_{II}$$

$$U_0 = 224mV - 0mV = 224mV$$

gemessene Spannung	Literaturwert <sup>1</sup> (Wert für Ag/AgCl in 1M KCl)
218,3 mV NHE	224 mV NHE

Da es sich hierbei jedoch um eine Ag/AgCl – Elektrode in 3M KCl handelt muss man das Potential mittels der Nernst'schen Gleichung ausrechnen.

$$U_0 = E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059V \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

<sup>1</sup> Aus: Carl.H.Hamann und W.Vielstich, „Elektrochemie“, S.91 Tab. 3-3, Wiley-VCH Verlag (1998)

Da in der Silber/Silberchlorid – Halbzelle das AgCl die oxidierte und Silber die reduzierte Form ist, muss die Gleichung wie folgt lauten:

$$U_0 = E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059V \cdot \lg \frac{K_L(AgCl)}{f^{\pm} \cdot c_{Ag}}$$

Da hier jedoch die Konzentration zu hoch ist, dürfen wir nicht mit dem Debye – Hückel – Grenzgesetz arbeiten, sondern müssen den Aktivitätskoeffizienten über das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid berechnen:

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

Da auch der Aktivitätskoeffizient der Chlorid – Ionen nicht nach Debye – Hückel berechnet werden darf, muss er aus Tabellenwerken für T= 23°C entnommen werden. Er beträgt:

$$f^{\pm} \approx 0,578$$

Das Löslichkeitsprodukt beträgt:

$$K_{L(AgCl)} = 1,61 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{l^2}$$

Damit ergibt sich für:

$$a_{Ag} \approx 9,2849 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{l}$$

$$E_{Ag/AgCl}^0 = 0,224V .$$

Hiermit

sowie mit dem definitionsgemäßen  $a_{Ag(Festkörper)} = 1$

kann man nun das Potential, durch einsetzen in die Nernst`sche Gleichung, berechnen:

$$\begin{aligned} U_0 = E_{Ag/AgCl} &= 0,224V + 0,059V \cdot \lg \frac{K_{L(AgCl)}}{f^{\pm} \cdot c_{Ag} \cdot a_{Ag(Festkörper)}} \\ &= 0,224V + 0,059V \cdot \lg \frac{1,61 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{l^2}}{9,2849 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{l} \cdot 1 \frac{mol}{l}} \approx 238mV \end{aligned}$$

Der berechnete Wert für eine Silber/Silberchlorid – Elektrode in 3M KCl beträgt also etwa 238 mV.

### 2.1.3 Fehlerbetrachtung:

Bei so einer geringen Abweichung vom Literaturwert für eine Silber/Silberchlorid – Elektrode in 1M KCl erübrigt sich eine Fehlerbetrachtung.

Für die Abweichung unseres gemessenen Wertes gegenüber der Ag/AgCl – Elektrode in 3M KCl, der bei etwa 8,4% liegt, können mehrere Faktoren verantwortlich sein.

Zum einen wären da die Fehler, die sich beim Rechnen ergeben, da wir teils mit gerundeten Werten gearbeitet haben. Dies ist nicht zu vernachlässigen, da sich bei Werten, die sich, im zehn hoch minus zehn, bzw. minus elf Bereich bewegen, schon

geringe Rundungen im Ergebnis bemerkbar machen. Zum anderen sind da wohl Fehler, die versuchsbedingt entstehen, wie Verluste durch Widerstand etc.

## 2.2 Potentialmessung Ag/AgCl gegen NHE:

### 2.2.1 Durchführung:

Siehe Versuch 2.1. Diesmal wird jedoch eine 0,001M HCl verwendet.

### 2.2.2. Messergebnisse und Auswertung:

Für eine reversible Wasserstoffelektrode ( RHE,  $a_{H^+} \neq 1$  ) ergibt sie aus unseren experimentellen Daten die Ruhespannung durch:

$$U_0^{\text{exp}} = E_{I(\text{Ag}/\text{AgCl})} - E_{II(\text{RHE})} \Rightarrow E_{II(\text{RHE})} = E_I - U_0^{\text{exp}} = 0,218\text{V} - 0,386\text{V} = -0,168\text{V}$$

Die Ruhespannung lässt sich auch durch die Nernst'sche Gleichung berechnen.

Man benötigt hierfür jedoch erst den Aktivitätskoeffizienten. Diesen können wir aufgrund der geringen Konzentration nach dem Debye – Hückel – Grenzgesetz berechnen.

$$\text{Aus (5) ergibt sich: } I = \frac{1}{2} \left( 1^2 \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + (-1)^2 \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Und weiter nach (4): } \lg f^{\pm} = 0,5091 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot \sqrt{0,001} = -0,0161$$

$$f^{\pm} = 10^{-0,0161} \approx 0,964$$

Nach (2) gilt nun:

$$E_{H_2/H^+} = E_{H_2/H^+}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}} = 0 + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{0,964 \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = -0,177\text{V}$$

Nun kann man die Potentialdifferenz  $U_0$  errechnen:

$$U_0 = E_{I(\text{Ag}/\text{AgCl})} - E_{II(\text{RHE})} = 0,218\text{V} - (-0,177\text{V}) = 0,395\text{V}$$

Dieselbe Rechnung wird nochmals mit den Literaturwerten für  $U_0$  durchgeführt.

$U_0^{\text{exp}}$	Aus Nernst'scher Gleichung berechnete $U_0$	Aus Literaturwerten berechnete $U_0$	Abweichung $U_0^{\text{exp}}$ vom, aus exp. Daten berechneten Wert $U_0$	Abweichung vom Literaturwert
386mV NHE	395mV NHE	401mV NHE	2,28 %	3,74 %

### 2.2.3. Fehlerbetrachtung

Unsere Messung war anscheinend sehr genau, da wir noch nicht einmal 4% vom, aus Literaturwerten, errechneten Wert für die Ruheklemmspannung abweichen. Einen Literaturwert für die reversible Wasserstoffelektrode bei dieser Konzentration haben wir jedoch nicht gefunden.

## 2.3 Messung einer Kupferkonzentrationsreihe gegen eine Ag/AgCl Bezugslektrode

### 2.3.1 Durchführung:

Die Bezugslektrode befindet sich in 1N KCL. Der blankgeputzte Kupferstreifen wird in Kupfersulfatlösungen mit jeweils unterschiedlichen Konzentration von 0,0001M bis 1M getaucht. Die Messungen erfolgen jeweils von der geringsten Konzentration aus. Damit ein Strom fließen kann werden beide Halbzellen über eine, mit 1N KCl gefüllte Elektrolytbrücke verbunden. Gemessen wird wieder mit einem Multimeter.

### 2.3.2 Messergebnisse und Auswertung:

Mittels der Nernst'schen Gleichung werden auch hier die Werte für die EMK berechnet.

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}$$

Konzentration $c_{Cu^{2+}} \left[ \frac{mol}{l} \right]$	mittlerer Akt.koeff. <sup>2</sup>	Aktivität $a_{Cu^{2+}} \left[ \frac{mol}{l} \right]$	$U_0^{exp}$ gegen Ag/AgCl	$U_0^{exp}$ gegen NHE	$U_0^{berechnet}$ gegen NHE	Abweichung vom Literaturwert
0,0001	0,91	0,000091	7,6mV	225,90mV	220,8mV	2,31 %
0,001	0,74	0,00074	34,36mV	252,66mV	247,64mV	2,03 %
0,01	0,41	0,0041	61,36mV	279,66mV	269,58mV	3,74 %
0,1	0,149	0,0149	79,46mV	297,76mV	286,11mV	4,07 %
1	0,0423	0,0423	92,56mV	310,86mV	299,48mV	3,8 %

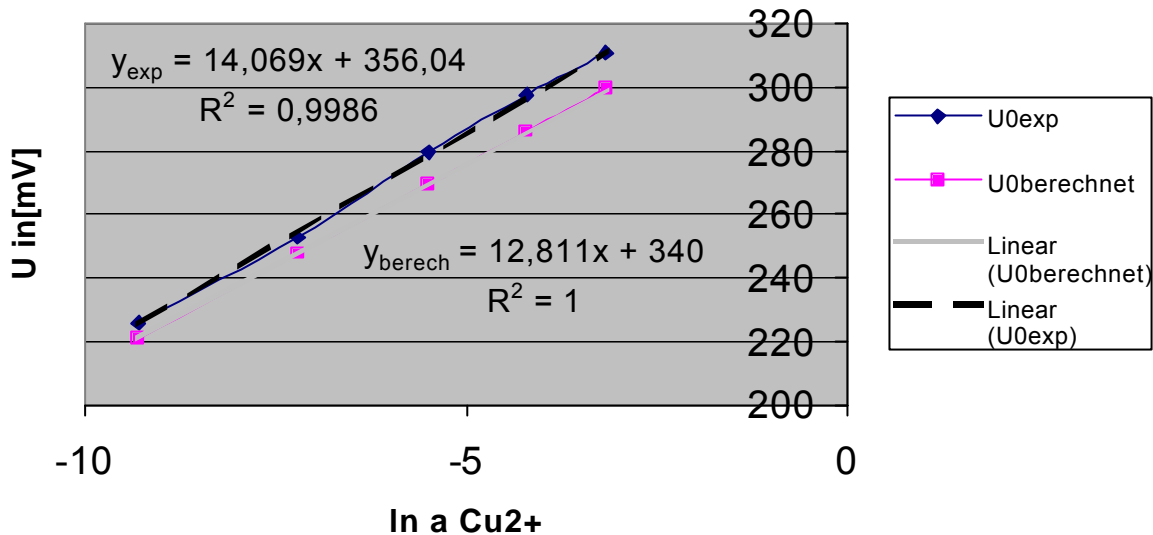
Beispielrechnung für 1M:

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34V + \frac{0,059V}{2} \lg \frac{0,0423 \frac{mol}{l}}{1 \frac{mol}{l}} = 299,48mV$$

<sup>2</sup> K.H.Homann „Größen, Einheiten und Symbole der Physikalischen Chemie“, Wiley - VCH

Nun werden die Aktivitäten graphisch gegen die berechneten bzw. gemessenen Daten dargestellt:

### Spannung einer Cu/Cu<sup>2+</sup> Halbzelle



Jetzt soll mit Hilfe der Steigung dieser Graphen die Klemmspannung einer Cu/Cu<sup>2+</sup> Elektrode mit  $a_{Cu^{2+}} = 5 \cdot 10^{-7}$  berechnet werden.

Hierzu setzen wir wieder in die Nernst'sche Gleichung ein:  
Für die experimentellen Daten erhaltenen wir

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = 356,04mV + 14,069mV \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l}}{1 \frac{mol}{l}} = 151,92mV$$

und für die berechneten

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = 340mV + 12,811mV \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l}}{1 \frac{mol}{l}} = 154,13mV .$$

Die Abweichung beträgt in diesem Fall 1,43%.

Die auf diesem Wege erhaltenen Werte sollen nun mit denen aus thermodynamischen Daten verglichen werden.

Es gilt Gleichung (7)

$$U_0 = - \frac{\Delta G_{R,298}(Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^+)}{n \cdot F}$$

Die freie Reaktionsenthalpie erhält man durch den Satz von Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G_R^T = \Delta H_R^{298} - T\Delta S_{298} \text{ bzw. durch } \Delta G_R^0 = \sum \Delta G_B^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_B^0(\text{Edukte})$$

Da wir verschiedene Konzentrationen berücksichtigen müssen, gilt folgende Konzentrationsabhängigkeit für  $\Delta G$ :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_m (a_m)^{b_m}}{\prod_n (a_n)^{b_n}}$$

$a_m$  und  $a_n$  sind hierbei die Aktivitäten der Produkte bzw. Edukte und  $b_m$  bzw.  $b_n$  die jeweiligen stöchiometrischen Faktoren

$$U_0 = - \frac{\Delta_R G^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_m (a_m)^{b_m}}{\prod_n (a_n)^{b_n}}}{n \cdot F} = - \frac{\sum \Delta G_B^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_B^0(\text{Edukte})}{n \cdot F} + \frac{RT \cdot \ln \frac{\prod_m (a_m)^{b_m}}{\prod_n (a_n)^{b_n}}}{n \cdot F}$$

Ein Einsetzen der Werte liefert folgende Tabelle:

Für die Zellreaktion wurde  $\Delta G_R = -65,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <sup>3</sup> berechnet.

Aktivität $a_{\text{Cu}^{2+}}$	$U_{0,\text{berechnet}}$ gegen NHE
0,000091	220,7mV
0,00074	247,5mV
0,0041	269,3mV
0,0149	285,5mV
0,0423	299,1mV

Beispielrechnung für 0,1M:

$$U_0 = - \frac{\sum \Delta G_B^0(\text{Cu} + 2\text{H}^+) - \sum \Delta G_B^0(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2)}{n \cdot F} + \frac{RT \cdot \ln \frac{\prod_m (a_m)^{b_m}}{\prod_n (a_n)^{b_n}}}{n \cdot F}$$

$$= - \frac{0 + 2 \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (65,49 + 0) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 296 \text{K} \cdot \ln \frac{0,0149 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}{2 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} =$$

$$= 0,3394 \text{V} + (-0,0536 \text{V})$$

$$= 0,2858 \text{V} \Rightarrow 285,8 \text{mV}$$

<sup>3</sup> Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, dritte Auflage, Wiley VCH Verlag

### 2.3.3 Fehlerbetrachtung:

Die, in unseren Augen recht geringen, Abweichungen der Potentiale der Kupferhalbzelle gegen die NHE, sowohl aus unseren experimentellen, als auch den thermodynamisch errechneten Daten sind auf mehrere Fehlerquellen zurückzuführen.

Zum einen wäre da eine neu angesetzte  $\text{CuSO}_4$  – Lösung, deren Farbe wesentlich dunkler war als die vorher vorhandene. So bleibt nicht auszuschliessen, dass diese Lösung eventuell nicht ganz 1M war. Auch die übrigen Lösungen waren bereits fertig angesetzt und es ist nicht auszuschliessen, dass diese gealtert sind und ihre Genauigkeit, in Bezug auf die Molarität, nicht mehr ganz exakt war. Des weiteren waren auch hier versuchsbedingte Fehler vorhanden, die im Wesentlichen in Verlusten durch Widerstand und schlecht leitenden Kontakten („wackelig“ sitzende Kontaktklemme) bestanden.

## **2.4 Messung einer Zn Elektrode gegen Ag/AgCl Bezugelektrode**

### 2.4.1 Durchführung:

Der Aufbau der Bezugelektrode bleibt bestehen (vgl. Versuch 2.3), die zweite Halbzelle wird diesmal jedoch mit einer 1M Zinksulfatlösung gefüllt in die ein Zinkblech eintaucht. Verbunden sind die beiden Zellen wiederum mit der Elektrolytbrücke.

### 2.4.2 Messergebnisse und Auswertung:

Auch bei diesem Versuch sollen die experimentellen Resultate mit den, aus thermodynamischen Daten erhaltenen Werten verglichen werden.

Die Zellreaktion lautet diesmal:  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}^+$

Die freie Reaktionsenthalpie beträgt:  $\Delta G_R = 147,06 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <sup>4</sup>

Nun wird wieder in die im vorherigen Versuch vorgestellte Gleichung eingesetzt. Man erhält:

$$\begin{aligned} U_0 &= - \frac{\sum \Delta G_B^0(\text{Zn} + 2\text{H}^+) - \sum \Delta G_B^0(\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2)}{n \cdot F} + \frac{RT \cdot \ln \frac{\prod (a_m)^{b_m}}{\prod (a_n)^{b_n}}}{n \cdot F} \\ &= - \frac{147,06 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 296 \text{K} \cdot \ln \frac{0,0435 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}{2 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \\ &= -0,7621 \text{V} + (-0,03998 \text{V}) \\ &= -0,802 \text{V} = V \Rightarrow -802 \text{mV} \end{aligned}$$

Da die Spannungen immer positiv sind, dies aber bei den thermodynamischen Daten nicht berücksichtigt wird, müssen wir den Betrag des Ergebnisses verwenden.

<sup>4</sup> Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, dritte Auflage, Wiley VCH Verlag

Konzentration $c_{\text{Zn}^{2+}}$	mittl. Akt.koeff. <sup>5</sup> $f^{\pm}$	Aktivität $a_{\text{Zn}^{2+}}$	$U_0^{\text{exp}}$	$U_0^{\text{exp}}$	$U_0^{\text{lit } 6}$	$U_0^{\text{thermodyn}}$	Abweichung
1M	0,0435	0,0435	1001mV Ag/AgCl	782,7mV NHE	760mV NHE	802mV NHE	2,99%

### 2.4.3 Fehlerbetrachtung

Auch hier sind im Grunde genommen die selben Fehler zu sehen, wie unter Versuch 2.4, daher und aufgrund unserer geringen Abweichungen, wird in dieser Fehlerbetrachtung auf die in Versuch 2.4 verwiesen.

## **2.5 Ruheklemspannung des Daniell-Elementes**

### 2.5.1 Durchführung:

Es wird das klassische Daniell-Element aufgebaut, bestehend aus einer Cu/Cu<sup>2+</sup> Halbzelle und einer Zn/Zn<sup>2+</sup> Halbzelle. Die Konzentrationen der Salzlösungen betragen jeweils 1M.

### 2.5.2 Messergebnisse und Auswertung

Als Ruheklemspannung des Daniell-Elementes wurden 1110mV gemessen. Der Literaturwert beträgt genau 1100mV. Er ergibt sich aus der Differenz der Standardpotentiale der beiden Halbzellreaktionen: 0,34V - (-0,76V) = 1,1V.

### 2.5.3 Fehlerbetrachtung

Von einer Fehlerbetrachtung sehen wir hier aufgrund des genauen Ergebnisses ab.

## **2.6 Messung einer Pt-Elektrode in Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Lösung gegen eine NHE Bezugselektrode**

### 2.6.1 Durchführung

Die NHE Bezugselektrode befindet sich wieder in einer 1,2N HCl Lösung und ist über eine Salzbrücke mit der Messelektrode verbunden. Diese besteht aus einem Platinblech, dass in eine Lösung aus 0,01mol/l Fe<sup>2+</sup> und 0,001mol/l Fe<sup>3+</sup> Ionen eintaucht. Die Messung wird zweimal durchgeführt, da die Konzentration der beiden Ionensorten verschieden ist und sie bei der zweiten Messung umgedreht wird. Die Lösung ist 0,1N HClO<sub>4</sub> sauer.

### 2.6.2 Messergebnisse und Auswertung

Da wir die Aktivitäten der Eisenlösungen benötigen, müssen wir zuerst die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des Debye – Hückel - Gesetzes berechnet werden:

$$\lg f^{\pm} = 0,5091 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}$$

Mischung Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>: 0,01/0,001

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

<sup>5</sup> K.H.Homann „Größen, Einheiten und Symbole der Physikalischen Chemie“, Wiley - VCH

<sup>6</sup> Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, dritte Auflage, Wiley VCH Verlag

Mischung  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ : 0,001/0,01

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot \sum 0,01 \cdot 9 + 0,03 + 0,001 \cdot 4 + 0,001 \cdot 4 + 0,1 + 0,1 = 0,164 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Da das Debye –Hückel - Grenzgesetz leider nur für Ionenstärken

$I \leq 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  aussagekräftig ist, verwenden wir zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die erweiterte Debye - Hückel Gleichung:

$$\lg f^{\pm} = -\frac{0,5091 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

B ist eine dimensionslose Konstante, man kann sie physikalisch als kürzeste Entfernung zw. zwei Ionen interpretieren

Konz. $\text{Fe}^{2+}$	Konz. $\text{Fe}^{3+}$	$f^{\pm}_{\text{Fe}^{3+}}$	$f^{\pm}_{\text{Fe}^{2+}}$	$U_0$	$U_{\text{berechnet}}^{\text{lit}}$	Abweichung
0,01	0,001	0,054	0,274	658mV NHE	669mV	1,64%
0,001	0,01	0,048	0,587	781mV NHE	765mV	2,09%

Zur Auswertung wird folgende Gleichung verwendet:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = +0,77V$$

Mischung A:

$$= 0,77V + 0,059 \cdot \lg \frac{0,054 \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{0,274 \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 669,38mV$$

Mischung B:

$$= 0,77V + 0,059 \cdot \lg \frac{0,048 \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{0,587 \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 764,84mV$$

### 2.6.3 Fehlerbetrachtung

Die Abweichung unserer Werte ist wohl auch hier hauptsächlich auf die unter Versuch 2.4 genannten Gründe zurückzuführen. Also auf Rundungsfehler bei den Berechnungen und auf Verluste durch den Versuchsaufbau.