

Theorie

Zielsetzung und Lehrinhalte

Ziel des Versuchs ist es, die Grundlagen der Potentiometrie zu lernen und die elektromotorische Kraft (EMK) sowie die Zellspannung mithilfe einer galvanischen Zelle zu untersuchen und zu berechnen. Hierfür wird die Nernst'sche Gleichung verwendet. Zusätzlich sollen die Wechselwirkungen zwischen der Elektrochemie und der Thermodynamik erläutert werden. Dazu gehören unter anderem die Begriffe freie Reaktionsenthalpie, das Diffusionspotential und die Standard-EMK.

Theoretische Grundlagen

Elektrischer Strom wird in Metallen durch Elektronen und in Elektrolyten durch Ionen transportiert. Wenn metallisch verbundene Elektroden in eine Elektrolytlösung getaucht werden, bildet sich eine elektrochemische Zelle. Erfolgen die Reaktionen an den Elektroden spontan, handelt es sich um eine galvanische Zelle, wobei an der Anode die Oxidation und an der Kathode die Reduktion stattfindet.

Wenn die Reaktionen hingegen durch eine externe Spannung ablaufen, spricht man von einer elektrolytischen Zelle. In einer galvanischen Zelle ist die Kathode positiv geladen, während sie in einer elektrolytischen Zelle negativ geladen ist.

Das chemische Potential einer Komponente in einer Mischphase ist die freie Enthalpie (genauer gesagt, die partielle molare freie Enthalpie), die benötigt wird, um 1 mol dieser Komponente aus einer nicht wechselwirkenden Umgebung in die Mischphase zu überführen. Das chemische Potential berechnet sich durch die folgende Formel (3.1):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

In einer elektrisch leitenden Phase existiert zusätzlich ein elektrisches Potential, das als Galvani-Potential ϕ bezeichnet wird. Dieses Potential wird relativ zu einem festgelegten Nullpunkt gemessen. Das elektrochemische Potential wird berechnet durch (3.2):

$$\mu_{\sim i} = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

z_i : Bezieht sich auf durch Phasengrenze tretenden Ladungen beziehen

ϕ : inneres Potential

a_i : dimensionslose Aktivität $a_i = \frac{y_i \cdot c_i}{c_i^0}$

Allgemein besteht eine Halbzelle aus einer Elektrolytlösung und einer darin eingetauchten Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht. Ein einfacher Fall ist eine Metallelektrode, die in eine Lösung der entsprechenden Ionen getaucht ist. Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Halbzellen. Dabei sind verschiedene Elektrolytlösungen durch ein Diaphragma, eine Art Membran oder eine Salzbrücke miteinander verbunden.

Wenn durch die Elektroden kein Stromfluss existiert, arbeitet die Zelle reversibel. Dann ergibt sich die Elektromotorische Kraft als Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Die Formel lautet (3.8):

$$E_0 = \Delta\phi_0(\text{rechts}) - \Delta\phi_0(\text{links})$$

Wichtig hierbei ist die sogenannte Gleichgewichts-Galvanispannung $\Delta\phi_0$. Sie ist die Differenz der beiden Galvanipotentiale.

Damit man die unterschiedlichen Gleichgewichts-Galvanispannungen vergleichen kann, wurde eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) eingeführt, die als Bezugspunkt („Null“) dient. Da die Zellreaktion freiwillig ablaufen soll, ergibt sich, dass an der linken Elektrode die Oxidation und an der rechten die Reduktion abläuft (vgl. 3.8). Die EMK ist somit positiv, wenn die Zellreaktion freiwillig abläuft.

Die Nernst'sche Gleichung lautet, mit Einbeziehung der van't Hoff'schen Reaktionsisothermen (3.13):

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox}, \text{rechts})}{a(\text{Red}, \text{rechts})} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox}, \text{links})}{a(\text{Red}, \text{links})}$$

E_{00} ist dabei die Standard-EMK. Dabei gilt, $E_0 = E_{00}$ unter Standardbedingungen. Die Messung der elektromotorischen Kraft wird auch als Potentiometrie bezeichnet.

Die Standard-EMK wird aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung ermittelt. In galvanischen Elementen sind Stoffmengenanteil und Aktivität nicht mehr identisch. Daher wird die Debye-Hückel-Näherung benötigt. Zur Berechnung der praktischen Aktivitätskoeffizienten benutzen wir das vereinfachte Debye-Hückel-Grenzgesetz, zusammen mit der Nernst'sche Gleichung ergibt sich schlussendlich (3.19):

$$E_0 + \frac{2RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{c}{c^0} \right)^2 = E_{00} + \frac{4RT}{2F} \cdot (\ln 10) \cdot A \cdot \sqrt{c}$$

Trägt man die linke Seite der Gleichung schließlich gegen $\sqrt{c}$ auf, erhält man eine Gerade mit dem y-Achsenabschnitt der Standard-EMK.

Vorfragen

1. Warum muss zur Messung der EMK der Stromfluss vernachlässigbar klein sein?

Der Strom muss vernachlässigbar klein sein, damit es nicht zu ungewünschten Messergebnissen kommt. Kommt es zu einem zu hohen Stromfluss, hat dieser Auswirkungen auf das Zellpotential, es führt zu abweichenden Messdaten.

2. Zeichnen Sie bitte das Schaltbild der Poggendorf'schen Kompensationsmethode auf.

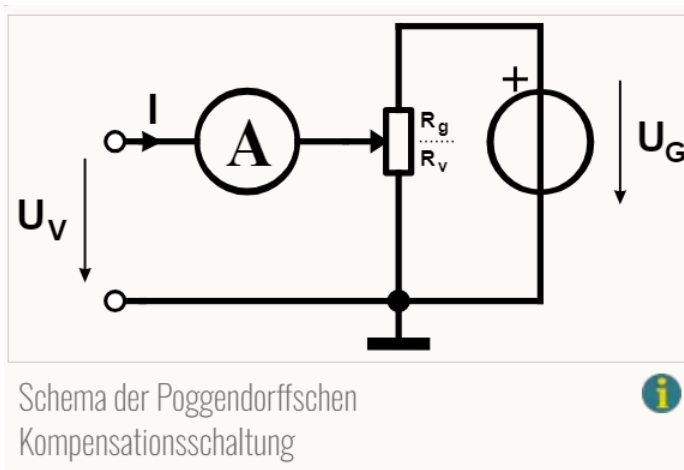


Abb.1 https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Poggendorffsche_Kompensationsschaltung 11.06.24

3. Wie unterscheidet sich obiges Schaltbild von der Wheatstone'schen Brückenschaltung?

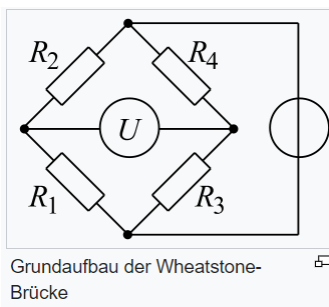


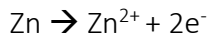
Abb.2 https://de.wikipedia.org/wiki/Wheatstonesche_Messbr%C3%BCcke 11.06.24

Die Wheatstone'schen Brückenschaltung ist eine elektrische Schaltung, die zur Bestimmung unbekannter Widerstände benutzt wird. Diese ist, wie der Name schon sagt, eine Brückenschaltung, die sich aus vier Widerständen zusammensetzt. Einer dieser vier Widerstände ist dabei unbekannt. Bei der Poggendorf'schen Kompensationsmethode stellen wir den Widerstand so ein, dass die nachfolgende Messung ohne einen Stromfluss funktioniert. Die Wheatstone'schen Brückenschaltung dagegen hat einen Stromfluss.

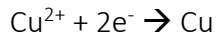
4. Schreiben Sie die Zellreaktionen für die beiden auf eine Normalwasserstoffelektrode bezogenen Halbzellen des Daniell-Elementes und die symbolische Schreibweise für diese Kette an. Wie groß ist die EMK unter Standardbedingungen, falls keine Diffusionspotentiale berücksichtigt werden?

Zellreaktion Daniell-Element, welches aus einer Zink- und Kupfer-Halbzelle besteht:

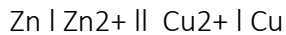
Zinkelektrode: Anode, Oxidation



Kupferelektrode: Kathode, Reduktion



Symbolische Schreibweise:



EMK unter Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$, neuerdings auch 1 bar , Gleichung aus der Anleitung):

$$\begin{aligned} E_0 &= \Delta\phi_0(\text{rechts}) - \Delta\phi_0(\text{links}) \\ &= \Delta\phi_0(\text{Cu}) - \Delta\phi_0(\text{Zn}) \\ &= 0,3402 \text{ V} - (-0,7628 \text{ V}) = 1,103 \text{ V} \end{aligned}$$

5. Beschreiben Sie die Funktionsweise einer $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ -Elektrode.

Die $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ – Elektrode wird auch oft als Referenzelektrode bezeichnet. Ein Silberdraht, der mit Silberchlorid beschichtet ist, wird in eine Lösung getaucht. Diese Lösung enthält Chlorid-Ionen. Bei der Reaktion werden die Chloridionen zu AgCl (Silberchlorid) umgesetzt, das Silber oxidiert. Es kommt zu einer stabilen und somit auch reproduzierbaren Potentialdifferenz.

6. Was ist der Unterschied in E_0 für eine $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$ - und $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ -Elektrode bezüglich ihrer Nernst'schen Gleichungen?

Die erstgenannte $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$ Elektrode ist eine sogenannte „Elektrode erster Art“. Das Potential der Elektrode hängt von der Konzentration des Ions in der Lösung ab, hier von den Silberionen.

Es gilt:
$$E_0 = \Delta\phi_{00}(\text{Ag}^{2+}, \text{NHE}) + \frac{RT}{n_e F} \ln a(\text{Ag}^{2+})$$

Die $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ Elektrode dagegen nennt man auch Elektrode zweiter Art. Das Potential dieser Elektrode hängt von der Konzentration des Anions in der Lösung, hier also von den Chloridionen, ab.

Es gilt:
$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^{2+})$$

7. Wieso wählen Sie diese Konzentrationsreihe? Denken Sie an mögliche Gründe während dem Experiment sowie für die Auswertung.

Die $\sqrt{c}$ – Werte sind gut, da eine lineare Beziehung (Gerade) erstellt werden kann und somit ein Zusammenhang zwischen den Messgrößen entsteht.

8. Berechnen Sie die $\sqrt{c}$ -Werte für die Konzentrationen der 5 Salzsäurelösungen und tragen Sie diese zusammen mit den Konzentrationen in Tab. 1 ein.

Tabelle1: Konzentration

Lösung Nr	1	2	3	4	5
Konz. [mol/l]	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\sqrt{c}$	0,02	0,077	0,14	0,2	0,26
E_0 gemessen [V]					
y +/- nach (3.17)					
$\frac{2 RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$					
Linke Seite Gl. (3.19)					

9. In welcher der beiden Zellen (Kalomel – Ag) befindet sich die Anode, die Sie mit der schwarzen Lo-Buchse des Messgerätes verbinden müssen? Begründen Sie.

Wir vergleichen die Potentiale:

$$\Delta\phi_0 (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = + 0,2415 \text{ V}$$

$$\Delta\phi_0 (\text{Ag}) = + 0,7996 \text{ V}$$

Wir sehen das die Kalomel-Zelle ein geringeres Potential hat, also negativer ist, hier findet die Oxidation statt. Dadurch wissen wir, dass sie die Anode sein muss und somit auch mit der schwarzen LO-Buchse verbunden wird.

Versuchsdurchführung

Im ersten Versuch wird das Standard-Elektrodenpotential E_{00} der Silber- und Silberchlorid Elektrode ($\text{Ag}|\text{AgCl}$) bestimmt. Hierzu werden fünf Salzsäurelösungen mit den Konzentrationen $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ mol/l hergestellt. Die Kette die für die Salzsäurelösung benutzt wurde, sowie der generelle Aufbau des Versuches sind in Abbildung 3 ersichtlich. Für die Messung, beginnend mit der niedrigsten Konzentration, wurde ein Multimeter verwendet, welches mit der galvanischen Zelle verbunden wurde. Danach wurde der Gasstrom geöffnet, sodass die Platin-Elektrode vom Wasserstoff umspült wurde. Mit der Zeit stellte sich eine Konzentration ein, die nun abgelesen werden konnte. Nach Abschluss der Messungen aller fünf Konzentrationen wurden die Behälter mit destilliertem Wasser gereinigt.

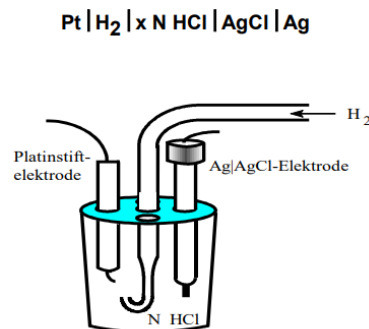


Abb.3: Versuchsaufbau 1 aus der Anleitung

Im zweiten Versuch wird das Elektrodenpotential einer Kalomel-Elektrode in einer gesättigten Kaliumchlorid Lösung bestimmt. Diese Oxidationshalbzelle ist über eine Salzbrücke mit einer Reduktionshalbzelle verbunden, die eine Silber-Elektrode in Silbernitratlösung (AgNO_3) enthält. Die Salzbrücke wird mit gesättigter KNO_3 -Lösung befüllt, um zu verhindern, dass Chlor Ionen in die Silbernitratlösung gelangen. Der Versuchsaufbau ist in der vierten Abbildung zu sehen. Die Silbernitratlösungen haben die Konzentrationen 10^{-3} , 10^{-2} und 10^{-1} mol/l. Es ist darauf zu achten, die Ag-Elektrode nicht in die KCl Lösung zu legen, da sie sonst chlorieren kann. Auch hier beginnt man mit der niedrigsten Konzentration der AgNO_3 Lösung. Somit bestimmt man die drei EMK Werte. Schlussendlich wurden noch alle Behälter mit destilliertem Wasser gespült und die Lösungen vorschriftsgemäß entsorgt.

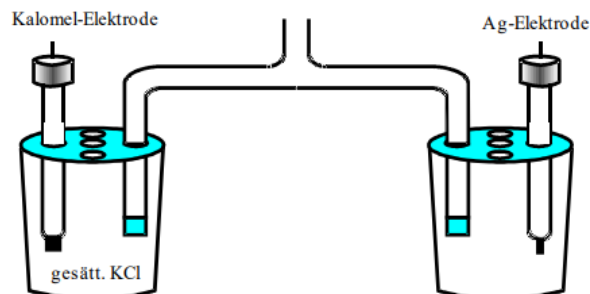


Abb.4: Versuchsaufbau 2 aus der Anleitung

Die Temperatur wurde bei beiden Versuchen auf 25 Grad eingestellt, um die Standardbedingung zu gewährleisten.

Auswertung

6.1 Bestimmung der EMK E_{00}

6.1.1 Linke Seite der Gleichung 3.19

Im ersten Versuchsteil haben wir folgende Werte für E_0 gemessen:

Tabelle 2: E_0 Messergebnisse

	1	2	3	4	5
E_0 gemessen [V]	0,5992	0,4804	0,4205	0,3871	0,3637

Zunächst berechnen wir mit der Gleichung 3.19 das zweite Glied. Die Formel lautet:

$$E_0 + \frac{2RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)^2 = E_{00} + \frac{4RT}{2F} \cdot (\ln 10) \cdot A \cdot \sqrt{c}$$

Die Werte für die allgemeine Gaskonstante R , Temperatur T , Faraday-Konstante F und c^0 haben wir dabei aus der Anleitung/Literatur entnommen.

Für die erste Lösung erhalten wir:

$$\frac{2RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)^2 = \frac{2 \cdot 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96\,485,309 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln\left(\left(\frac{0,0004 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right)^2\right) = -0,402 \text{ V}$$

Die Ergebnisse der Lösungen 2,3,4 und 5 berechnet man analog.

Dabei kommen folgende Werte raus:

Tabelle 3: linke Seite ohne E_0

	1	2	3	4	5
$\frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$	-0,402 V	-0,263 V	-0,201 V	-0,165 V	-0,137 V

Wie man in der obigen Gleichung 3.19 sieht, fehlt noch der gemessene E_0 -Wert. Wir addieren unsere Messwerte zu den Ergebnissen der Tabelle 3.

Für die erste Lösung gilt:

$$0,5992 \text{ V} + (-0,402 \text{ V}) = 0,1972 \text{ V}$$

Es folgt eine Übersicht für alle fünf Lösungen:

Tabelle 4: Gesamtlösung zweites (linkes) Glied:

	1	2	3	4	5
Linke Seite Gl. (3.19)	0,1972 V	0,2174 V	0,2195 V	0,2221 V	0,2267 V

6.1.2 Auswertung in Excel

Als nächsten Schritt sollen die berechneten Werte der linken Gleichung aus 6.1.1 als Funktion von $\sqrt{c}$ in Excel dargestellt werden. Das Ergebnis zeigt folgende Abbildung:

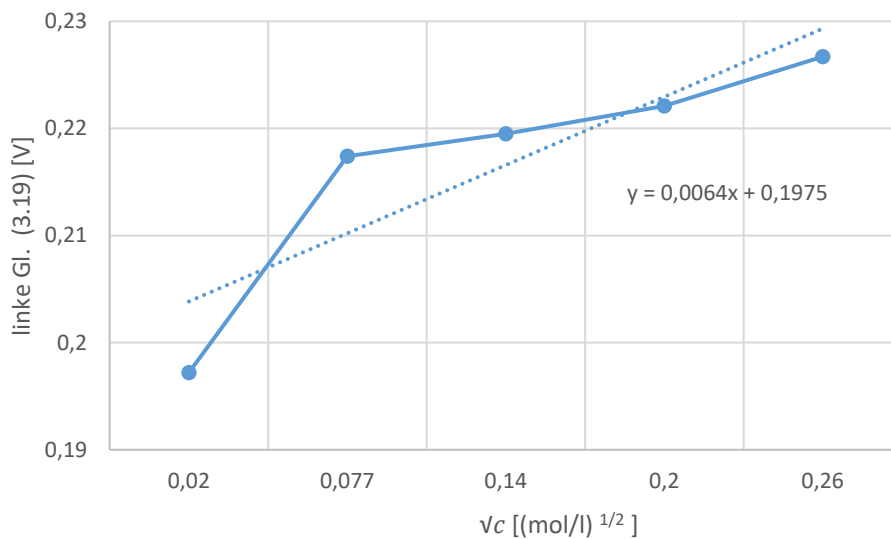


Abb. 5: Graphische Auswertung der berechneten Werte und $\sqrt{c}$ des ersten Versuches

Durch den Excel RGP Befehl, ergibt sich die gestrichelte Ausgleichsgerade, die $y = 0,0064x + 0,1975$ lautet.

6.3 Ergebnisse in zusammengefasster Tabelle

Um die vorgegebene Tabelle zu vervollständigen müssen wir noch $\gamma_{\pm}$ (nach 3.17) berechnen. Das Debye-Hückel-Grenzgesetz lautet (3.17):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I},$$

Da wir $\gamma_{\pm}$ suchen, formen wir die Gleichung danach um. Wir kommen auf die Formel:

$$\gamma_{\pm} = e^{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}$$

Laut Anleitung gilt dabei $A = 0,5093 \text{ (l/mol)}^{1/2}$. Ag^+ und Cl^- haben jeweils nur eine Ladung, der Betrag der Ladungen ist also 1.

Die Ionenstärke I berechnen wir mit der Gleichung 3.18:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Wir berechnen:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Cl}^-} \cdot (-1)^2 + c_{\text{H}^+} \cdot (1)^2) = \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot c_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}}$$

Insgesamt ergibt sich dann für die erste Lösung.

$$\gamma_1 = e^{-0,5093 \sqrt{\frac{\text{l}}{\text{mol}}} \cdot 1 \cdot 0,02 \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}} \approx 0,9899$$

Auch hier berechnen wir die weiteren Lösungen analog, sodass alle Ergebnisse in der folgenden Tabelle dargestellt sind:

Tabelle 5: Alle Ergebnisse

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Konz. [mol/l]	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\sqrt{c}$	0,02	0,077	0,14	0,2	0,26
E_0 gemessen [V]	0,5992	0,4804	0,4205	0,3871	0,3637
y +/- nach (3.17)	0,9899	0,9615	0,9312	0,9032	0,876
$\frac{2 RT}{F} \ln\left(\frac{c}{c^0}\right)$	-0,402 V	-0,263 V	-0,201 V	-0,165 V	-0,137 V
Linke Seite Gl. (3.19)	0,1972 V	0,2174 V	0,2195 V	0,2221 V	0,2267 V

6.1.4 Frage 10)

„Wie groß ist die gesuchte Standard-EMK und der entsprechende Fehler? Berechnen Sie außerdem das Vertrauensintervall des Ergebnisses sowie die prozentuale Abweichung zum Literaturwert. Was sind mögliche Gründe für die Abweichung? Achten Sie bitte auf sinnvolle Nachkommastellen.“

Als Erstes suchen wir die Standard-EMK. Diese erhalten wir durch die Steigung der zuvor berechneten Ausgleichsgeraden. Es ergibt sich: $E_{00} = 0,1975 \text{ V} = 197,5 \text{ mV}$.

Zweitens berechnen wir in Excel den entsprechenden Fehler, der auch als Standardabweichung bezeichnet wird. Der Fehler beträgt $s \approx 0,0102 \text{ V} = 10,02 \text{ mV}$.

Für das Vertrauensintervall und die dazugehörige Abweichung benötigen wir zunächst das Konfidenzniveau. Hierfür nehmen wir standardmäßig das Niveau von 95% ($\alpha = 0,05$). Da wir fünf Lösungen haben, ist $n = 5$. Wir lesen aus der Tabelle 6, für $F = n - 1 = 5 - 1 = 4$, den Wert $t = 2,78$ raus. F steht hierbei für die Freiheitsgrade.

Tabelle 6: Vertrauensgrenzen für verschiedene t-Werte aus der Vorlesung

Freiheits- grad	Faktor für das Vertrauensintervall t, %				
	80	90	95	99	99.9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

Wir berechnen also für die jeweiligen Vertrauensgrenzen, beziehungsweise für das gesamte Vertrauensintervall:

$$\mu = E_{00} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = 0,1975 \text{ V} \pm \frac{2,78 \cdot 0,0102 \text{ V}}{\sqrt{5}} \approx [0,1848 ; 0,2102]$$

Um die prozentuale Abweichung zu berechnen, verwendeten wir den aus der Literatur entnommenen Wert $E_0 = 0,222 \text{ V} = 222 \text{ mV}$. Insgesamt ergibt sich dann für die prozentuale Abweichung:

$$\frac{222 \text{ mV} - 197,5 \text{ mV}}{222 \text{ mV}} \cdot 100\% \approx 11,04 \%$$

Die knapp elfprozentige Abweichung unseres Wertes zum Literaturwert lässt sich vermutlich auf leichte Verunreinigungen der Gefäße zurückführen. Ein weiterer Grund könnte sein, dass die Werte vor der stabilen „Einstellung“ abgelesen wurden, wodurch eine Abweichung begünstigt wurde.

6.2 Ermittlung des Elektrodenpotentials von Kalomel in gesättigter KCl

6.2.1 Elektrodenpotential

Hier sollen wir die in der Anleitung gegebene Tabelle (Tab.: 2) vervollständigen. Hierfür berechnen wir $\gamma_{\pm}$ nach 3.17, $\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+)$ und $\phi_0(\text{Kalomel})$.

Zunächst berechnen wir nach der gegebenen Gleichung (siehe 6.3) $\gamma_{\pm}$. Da die Verhältnisse allgemein 1:1 sind, kann die Formel vereinfacht werden zu:

$$\gamma_{0.1} = 10^{-A \cdot \sqrt{c}}$$

Für die erste Konzentration ergibt sich somit der Aktivitätskoeffizient:

$$\gamma_{0.1} = 10^{-0,5093 \cdot \sqrt{0.1}} \approx 0,6902$$

Die berechneten Werte für die anderen Konzentrationen, sind in der Tabelle 7 dargestellt.

Für die Berechnung der Elektrodenpotentiale der Ag-Elektrode benutzen wir die Nernst'sche Gleichung nach 3.13:

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox, rechts})}{a(\text{Red, rechts})} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox, links})}{a(\text{Red, links})}$$

$$E_0 = E_{00} + \Delta\phi_0(\text{rechts}) - \Delta\phi_0(\text{links})$$

n_e ist hierbei eins, da dies die Anzahl der übertragenen Elektronen ist. Die anderen Konstanten wurden aus der Anleitung/Literatur entnommen.

Außerdem gilt:

$$\Delta\phi_0(\text{rechts}) = \Delta\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) = \Delta\phi_{00}(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Es fehlt nun noch eine Variable, die Aktivität a_{Ag^+} . Hierfür benutzen wir die Gleichung aus der Anleitung:

$$a_i = \frac{\gamma_i \cdot c_i}{c_i^0}$$

c_i^0 sei hier $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, die praktischen Aktivitätskoeffizienten γ_i wurden zuvor berechnet und c_i sind die verwendeten Konzentrationen.

Setz man alles in die obige Formel, ergibt sich für die erste Konzentration:

$$a_{0.1} = \frac{0,6902 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 0,06902$$

Für die zwei weiteren Konzentrationen sind die Berechnungen analog. Es ist dann:

$$a_{0.01} = 0,008893$$

$$a_{0.001} = 0,0009636$$

Setzen wir nun die erhaltenen Werte in die Formel für $\Delta\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+)$ ergibt sich für die erste Lösung:

$$\Delta\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) = 0,7996 \text{ V} + \frac{8,31446 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \cdot 96485,3365 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln(0,06902) \approx 0,7309 \text{ V}$$

Die restlichen Werte sind in der Tabelle 7 zu finden.

Die letzten Tabellenwerte beziehen sich auf $\Delta\phi_0$ (Kalomel). Hierfür stellen wir die Formel:

$$E_0 = \Delta\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) - \Delta\phi_0(\text{Kalomel})$$

um und erhalten dann:

$$\Delta\phi_0(\text{Kalomel}) = \Delta\phi_0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) - E_0$$

$$\Delta\phi_0(\text{Kalomel}) = 0,7309 \text{ V} - 0,4878 \text{ V} = 0,2431 \text{ V}$$

Alle Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zu finden:

Tabelle 7: Ergebnisse der Kalomel-Elektrode

c [mol / l] AgNO₃	0.1	0.01	0.001
E₀ gemessen [V]	0,4878	0,4332	0,3660
γ +/- nach (3.17)	0,6902	0,8893	0,9636
φ₀ (Ag Ag⁺) ber. [V]	0,7309	0,6783	0,6212
φ₀ (Kalomel) [V]	0,2431	0,2451	0,2552

6.2.1 Frage 11)

„Mit den gemessenen EMK-Werten ergeben sich nach Gl. (3.13) drei Werte für das Potential der Kalomel-Elektrode in der gesättigten KCl-Lösung, aus denen der Mittelwert gebildet wird. Wie groß ist die Standardabweichung des Mittelwertes? Berechnen Sie bitte die prozentuale Abweichung zum Literaturwert. Geben Sie auch hier mögliche Gründe an.“

Als Erstes berechnen wir den Mittelwert. Die Formel dazu lautet:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{(0,2431 + 0,2451 + 0,2552) \text{ V}}{3} = 0,2478 \text{ V}$$

Die Standardabweichung wird mit folgender Formel berechnet:

$$\begin{aligned} sdv(\bar{x}) &= \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{6} \cdot ((0,2431-0,2478)^2 + (0,2451-0,2478)^2 + (0,2552-0,2478)^2)^{1/2}} \\ &\approx 0,0037448 \text{ V} \approx 3,7448 \text{ mV} \end{aligned}$$

Um die prozentuale Abweichung zu berechnen, verwenden wir den aus der Literatur entnommenen Wert $E_0 = 0,2415 \text{ V} = 242,5 \text{ mV}$. Insgesamt ergibt sich dann für die prozentuale Abweichung:

$$\frac{242,5 \text{ mV} - 247,8 \text{ mV}}{242,5 \text{ mV}} \cdot 100\% \approx |-2,1\%| = 2,1\%$$

Die knapp zweiprozentige Abweichung unseres Wertes zum Literaturwert lässt sich vermutlich auf leichte Verunreinigungen der Gefäße zurückführen. Bei der Durchführung des Versuches fällte im rechten Behälter Silber aus, das Wasser trübte sich. Womöglich wurde das Gefäß zuvor nicht ausreichend gereinigt, sodass es zu einer Abweichung kam. Ein weiterer Grund könnte sein, dass die Werte beim Ablesen noch nicht vollständig eingestellt haben, wodurch auch hier eine Abweichung begünstigt wurde.

6.4 Bonusaufgabe Vertrauensintervall

Wir verwenden zur Berechnung folgende Formel:

$$\mu = \Delta\Phi_0(\text{Kalomel}) \pm t \cdot sdv(\bar{x})$$

Für das Vertrauensintervall benötigen wir wieder das Konfidenzniveau. Hierfür nehmen wir nochmals standardmäßig das Niveau von 95% ($\alpha = 0,05$) an. Da wir 3 Potentiale haben, ist $n = 3$. Wir lesen aus der Tabelle 6, für $F = n - 1 = 3 - 1 = 2$, den Wert $t = 4,3$ raus. Insgesamt ergibt das Vertrauensintervall:

$$\mu = 0,2478 \text{ V} \pm 4,3 \cdot 0,0037448 \text{ V} \approx [0,2317 ; 0,2639].$$