

B II – 2 - Nernstsche Gleichung

Aufgaben:

1. Messung der Zellspannung U (EMK) der Zelle
 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0.1\text{M})||[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}|\text{Pt}$ bei verschiedenen Hexacyanoferratkonzentrationen.
2. Bestimmung des Anstiegs m der Geraden $U = E_0 + m \cdot \ln \left[\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right]$ sowie des Standardpotentials der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Elektrode.
3. Messung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung.
4. Bestimmung von ΔG , ΔH und ΔS der Zellreaktion.
(Beachten Sie die Hinweise zur Auswertung!)

Stichworte zur Vorbereitung:

- Elektrolytische und galvanische Prozesse
- Messung der Zellspannung
- Konzentrations-, Druck und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung
- Elektrodenpotentiale
- Salzbrücken
- Mittlere Ionenaktivität und mittlerer Aktivitätskoeffizient
- Aktivitätskoeffizient und Ionenstärke
- Diffusionspotentiale

Literaturhinweise:

- Wedler : Kap. 1.6 ; 2.8
- Atkins : Kap. 10 ; (24)

Grundlagen:

Für die Hexacyanoferrat (III) / Hexacyanoferrat (II)-Elektrode
(Phasenschema: $\text{Pt} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) soll die *Nernstsche Gleichung*

$$(B II - 2 - 1): E_{\text{II/III}} = E_{\text{II/III}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{III})}{a(\text{II})} \right] = E_{\text{II/III}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c(\text{III})}{c(\text{II})} \right] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{f(\text{III})}{f(\text{II})} \right]$$

Mit Index II: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Index III: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

a: Ionenaktivität
f: Aktivitätskoeffizient
F: Faraday-Konstante

verifiziert werden.

Als Bezugs elektrode dient eine Silberelektrode (Phasenschema: Ag / Ag⁺ (0.1M)), deren Einzelpotential gegeben ist durch:

$$(B II - 2 - 2): E_{Ag} = E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(Ag^+)}{1} \right] = E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln[0,1] + \frac{RT}{F} \ln[f(Ag^+)].$$

Um den Stromkreis zu schließen, werden die beiden Elektroden mit einer Salzbrücke (gesättigte KNO₃-Lösung) miteinander verbunden.

Die gemessene Zellspannung ist:

(B II - 2 - 3):

$$U = E_{Ag} - E_{II/III} = E_{Ag/Ag^+}^0 - E_{II/III}^0 + \frac{RT}{F} \left(\ln[0,1] + \ln[f_{Ag^+}] - \ln \left[\frac{c(III)}{c(II)} \right] - \ln \left[\frac{f(III)}{f(II)} \right] \right).$$

Zur Bestimmung ihrer Konzentrationsabhängigkeit werden c(III) und c(II) variiert.

Die individuellen Aktivitätskoeffizienten werden nach der *Debye-Hückel*-Gleichung

$$(B II - 2 - 4): -\lg[f_i] = A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{1 \frac{\text{mol}}{l}} + \sqrt{I}}$$

A: Konstante; Zahlenwert für wässrige Lösungen bei 25°C: 0.509

z_i: Ladungszahl des Ions

I: Ionenstärke / mol·l⁻¹

berechnet.

Aus der gemessenen Zellspannung läßt sich die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion nach

$$(B II - 2 - 5): \Delta G = -v_e F \cdot U$$

v_e: Anzahl der bei der Zellreaktion umgesetzten Elektronen

und aus der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung die Reaktionsentropie ΔS nach

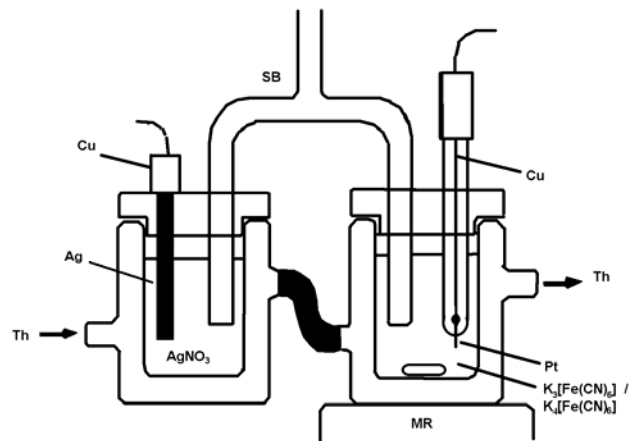
$$(B II - 2 - 6): \Delta S = v_e F \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)$$

bestimmen.

Versuchsaufbau:

Die Apparatur besteht aus zwei doppelwandigen Gefäßen, die an einen Thermostaten (Th) angeschlossen sind. In einem Gefäß befindet sich ein Silberstab in 0.1M AgNO_3 -Lösung als Bezugselektrode, in dem anderen ein Platindraht in einer Lösung, die $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ enthält. Diese Lösung wird zur besseren Durchmischung mit einem Magnetrührer (MR) gerührt. Beide Gefäße werden über eine Salzbrücke (ges. KNO_3 -Lösung, SB) miteinander verbunden.

Die Zellspannung wird mit einem Digitalmultimeter gemessen.



Versuchsdurchführung:

1. Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit
 - 1.1 Vor der ersten Messung wird die Silberelektrode in einer 2:1-Mischung aus konz. NH_3 -Lösung und 30%-igem H_2O_2 unter dem Abzug kurzzeitig geätzt.
 - 1.2 Die Temperatur im Meßgerät wird mit einem Thermostaten bei 25°C gehalten.
 - 1.3 Beginnen Sie die Messungen mit 15ml 0.01M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung, zu der Sie die unten angegebenen Volumina V 0.01M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung geben.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V / ml	0.05	0.05	0.10	0.20	0.40	1.00	1.00	2.00	4.00	5.00

Ausreichend genaue Meßergebnisse erhalten Sie nur, wenn Sie sorgfältig pipettieren. Achten Sie bei der Zugabe besonders darauf, dass keine Flüssigkeit am Deckel des Meßgefäßes hängen bleibt.

Auf Temperaturkonstanz achten!

- 1.4 Anschließend legen Sie 15ml 0.01M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung im Meßgefäß vor und geben kleine Volumina (wie oben angegeben) 0.01M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung zu (Messung Nr. 11-20).

2. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

Nach der letzten Zugabe von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung erhöhen Sie die Temperatur im Meßgefäß in Schritten von 5°C auf 50°C . Nach jeder Temperaturänderung sollten Sie ca. 10min warten, bis Sie die Zellspannung messen.

Hinweise zur Auswertung:

zu 2.: Tragen Sie U gegen $\ln\left[\frac{c(\text{III})}{c(\text{II})}\right]$ und $\ln\left[\frac{a(\text{III})}{a(\text{II})}\right]$ in einem Diagramm auf.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\ln\left[\frac{c(\text{III})}{c(\text{II})}\right]$	-5.7038	-5.0106	-4.3175	-3.6243	-2.9312	-2.1203	-1.6784	-1.1394	-0.5333	-0.0834
$\ln\left[\frac{a(\text{III})}{a(\text{II})}\right]$	-3.7337	-3.0416	-2.3504	-1.6611	-0.9754	-0.1818	0.2444	0.7563	1.3204	1.7328

Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\ln\left[\frac{c(\text{III})}{c(\text{II})}\right]$	5.7038	5.0106	4.3175	3.6243	2.9312	2.1203	1.6784	1.1394	0.5333	0.0834
$\ln\left[\frac{a(\text{III})}{a(\text{II})}\right]$	7.3194	6.6277	5.9374	5.2497	4.5670	3.7797	3.3583	2.8530	2.2951	1.8849

Überlegen Sie sich, wie man die in der Tabelle angegebenen Logarithmen der Konzentrations- bzw. Aktivitätsverhältnisse berechnen kann, und berechnen Sie für eine beliebige Spalte der obigen Tabelle die Logarithmen im Protokoll.

$$E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0.799 \text{ V}$$

zu 4.: Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Zellspannung tragen Sie U gegen T auf. Berechnen Sie aus der Zellspannung und ihrer Temperaturabhängigkeit ΔG , ΔH und ΔS der Zellreaktion für 25°C. Für welche Reaktionsrichtung und welche Konzentrationen gelten diese Werte?

Leiten Sie im Protokoll die Gleichung (B II - 2 - 6) her. Erläutern Sie die Begriffe "individueller" bzw. "mittlerer Aktivitätskoeffizient". Vergessen Sie nicht, ins Protokoll ein detailliertes Zellschema mit Formulierung der Elektrodenreaktionen aufzunehmen.