

Protokoll E3

Bestimmung thermodynamischer Reaktionsgrößen durch potentiometrische Messungen

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

02. August 1999

Einführung

Aufgabenstellung

1. Bestimmung der Zellspannungen von verschiedenen zusammengesetzten Redoxgemischen bei 0°C , 20°C und 40°C gegenüber einer Bezugs elektrode.
Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie bei den 3 angegebenen Temperaturen sowie der Standardreaktionsenthalpie und Standardreaktionsentropie in diesem Temperaturbereich für die Bezugszellreaktion nach Gleichung (7) anhand der bestimmten Zellspannungen.
2. Bestimmung des Gehaltes an $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in einer Analysenlösung durch Titration mit ZnSO_4 .

Grundlagen

Zwischen thermodynamischen und elektrochemischen Reaktionsgrößen besteht ein grundlegender Zusammenhang, wie er durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\Delta_R G = -z_R \cdot F \cdot U_Z \quad (1)$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen (2) und (3) lassen sich so die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ aus der Zellspannung U_Z bestimmen.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad \text{GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right)_P = -\Delta_R S \quad (3)$$

Da sich U_Z und damit auch $\Delta_R G$ für kleinere Temperaturbereiche linear mit der Temperatur T ändert, kann die Gleichung dahingehend vereinfacht werden, daß der Differentialquotient

aus Gleichung (3) durch den Differenzenquotienten ersetzt werden kann:

$$\Delta_R S = z_R \cdot F \cdot \left(\frac{\Delta U_Z}{\Delta T} \right)_P \quad (4)$$

$$\Delta_R H = -z_R \cdot F \cdot \left(U_Z - T \cdot \frac{\Delta U_Z}{\Delta T} \right) = z_R \cdot F \cdot \left(T \cdot \frac{\Delta U_Z}{\Delta T} - U_Z \right) \quad (5)$$

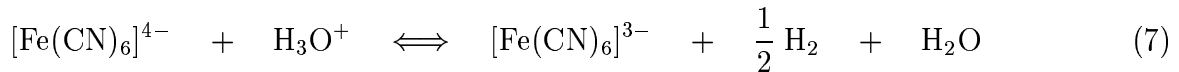
Eine eindeutige Bestimmung des Vorzeichens von z_R erfordert die Angabe des Zellsymbols und der Reaktionsgleichung der Zellreaktion.

Wird wie beim vorliegenden Versuch das Potential nur einer Halbzelle (gegenüber einer Bezugs elektrode) gemessen, erlaubt die Gleichung

$$U_Z = \varepsilon_1(\text{Red./Ox.}) - \varepsilon_{\text{Bez.}} \quad (6)$$

die Rückführung des gemessenen Potentials auf das Halbzellenpotential.

Im Versuch wird folgende Bezugzellreaktion der Berechnung der thermodynamischen Reaktionsgrößen aus dem Standard elektrodenpotential $\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\ominus$ der Redox elektrode mit den Komponenten $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ zugrunde gelegt:

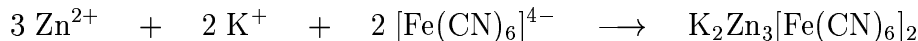


Dadurch ergibt sich für diesen speziellen Fall $z_R = +1$

Zur Berechnung des Standardredoxpotentials $\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\ominus$ dient Gleichung (8) unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Redoxgemisches bei der Messung der Redoxpotentiale.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_H^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} \quad \text{NERNSTsche Gleichung} \quad (8)$$

Eine direkte Anwendung der Ergebnisse aus dem ersten Teil des Versuches stellt die Fällungstiteration für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit einer Zinksulfat-Maßlösung nach folgender Gleichung dar:



Durch die Fällungstiteration wird die Konzentration einer Komponente des Redoxgemisches verändert, was entsprechend der NERNSTschen Gleichung (Gl. (8)) verfolgt werden kann. Daher kann die vorliegende Reaktion zur Gehaltsbestimmung von Hexacyanoferrat(II)-haltigen Lösungen verwendet werden.

Für $n = c(\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2) \cdot v(\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2)$ gilt

$$\begin{aligned} 2n &= n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} & 3n &= n_{\text{Zn}^{2+}} \\ n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} &= \frac{2}{3} n_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Stoffmenge an $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kann also durch nachfolgende Gleichungen erfolgen:

$$\begin{aligned} n_{\text{Zn}^{2+}} &= c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot v_{\text{Zn}^{2+}} \\ n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} &= \frac{2}{3} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot v_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Durchführung potentiometrischer Messungen an einer Redoxelektrode in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffzusammensetzung (a) zur Bestimmung der Zellspannung und (b) für eine potentiometrische Fällungsreaktion.

Auswertung

Aufgaben

1. Berechnung der Redoxelektrodenpotentiale ε_1 aus den Gleichgewichtszellspannungen unter Berücksichtigung des Elektrodenpotentials der Bezugselektrode nach Gleichung (6). Umrechnung in die Standardredoxpotentiale $\varepsilon_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}^\circ$ mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung (Gl. (8)).
2. Bestimmung von $\Delta_R S^\circ$, $\Delta_R G^\circ$ und $\Delta_R H^\circ$.
3. Bestimmung der Stoffmenge $n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ mittels des Äquivalenzpunktes der Titrationskurve.

1. Berechnung der Redoxelektrodenpotentiale

$$\varepsilon_1(\text{Red./Ox.}) = U_Z + \varepsilon_{\text{Bez.}} \quad (\varepsilon_{\text{Bez.}} = 241 \text{ mV})$$

$$\varepsilon_H^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = \varepsilon_1 - \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}$$

$T = 3^\circ\text{C} = 276,15 \text{ K}$			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	U_Z [mV]	ε_1 [mV]	ε_1° [mV]
10:1	208	449	503,8
2:1	253	494	510.5
1:1	266	507	507.0
1:2	282	523	506.5
1:10	329	570	515.2
Mittelwert ¹		$\overline{\varepsilon_1^\circ}$	508.6
Standardabweichung		$s_{\varepsilon_1^\circ}$	4.4
Vertrauensbereich		$\overline{s}_{\varepsilon_1^\circ}$	5.5

$T = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	U_Z [mV]	ε_1 [mV]	ε_1° [mV]
10:1	187	428	482.8
2:1	231	472	488.5
1:1	250	491	491.0
1:2	265	506	489.5
1:10	306	547	492.2
Mittelwert		$\overline{\varepsilon_1^\circ}$	488.8
Standardabweichung		$s_{\varepsilon_1^\circ}$	3.6
Vertrauensbereich		$\overline{s}_{\varepsilon_1^\circ}$	4.5

¹zur Berechnung vgl. die Fehlerbetrachtung, S. 6

$T = 39.5^\circ\text{C} = 312,65\text{ K}$			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	U_Z [mV]	ε_1 [mV]	ε_1^\ominus [mV]
10:1	158	399	453.8
2:1	206	447	463.5
1:1	224	465	465.0
1:2	241	482	465.5
1:10	286	527	472.2
Mittelwert		$\overline{\varepsilon_1^\ominus}$	464.0
Standardabweichung		$s_{\varepsilon_1^\ominus}$	6.6
Vertrauensbereich		$\overline{\varepsilon_1^\ominus}$	8.2

2. Bestimmung von $\Delta_R S^\ominus$, $\Delta_R G^\ominus$ und $\Delta_R H^\ominus$.

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ wird aus den Mittelwerten der Standardpotentiale ε_1^\ominus bei der jeweiligen Temperatur bestimmt.

$$\Delta_R G = -z_R \cdot F \cdot U_Z \quad (z_R = 1)$$

T [K]	ε_1^\ominus [mV]	$\Delta_R G$ [kJ · mol ⁻¹]
276.15	508.6	-49.07
293.15	488.8	-47.16
312.65	464.0	-44.77

Aus der Auftragung von $\Delta_R G$ gegen T lassen sich die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ und die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ wie folgt bestimmen:

$$y = a \cdot x + b \quad \text{allgemeine Geradengleichung}$$

$$\Delta_R G = \underbrace{-\Delta_R S}_{a} \cdot T + \underbrace{\Delta_R H}_{b}$$

lineare Regression

$$a = 0.1179241$$

a — Anstieg der Geraden

$$b = -81.667707$$

b — y-Achsen-Abschnitt der Geraden

$$u_a = 0.0029293$$

u_a — Fehler des Anstiegs

$$u_b = 9.8267076$$

u_b — Fehler des y-Achsen-Abschnitts

Reaktionsentropie $\Delta_R S$

$$\Delta_R S = -a$$

$$\Delta_R S = (-0.118 \pm 0.003) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R S = (-118 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$

$$\Delta_R H = b$$

$$\Delta_R H = (-82 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

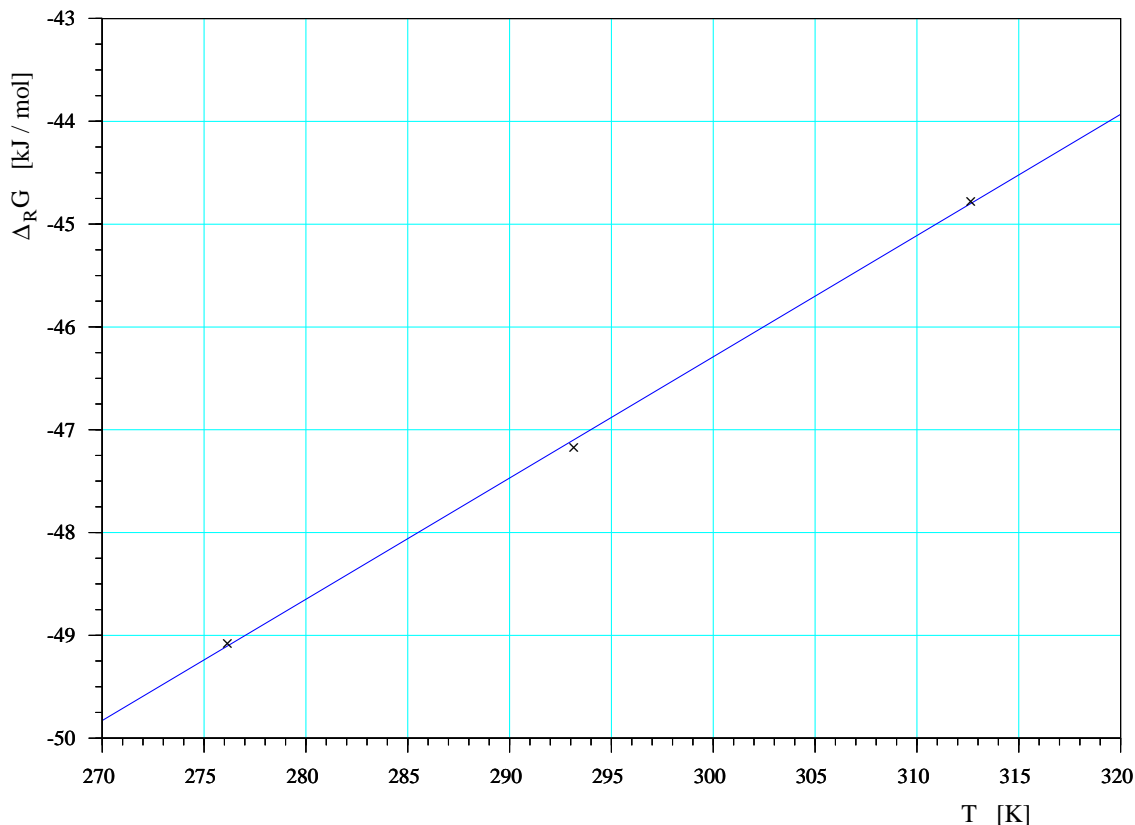


Abbildung 1: Auftragung von T gegen $\Delta_R G$ zur Bestimmung von $\Delta_R S$ und $\Delta_R H$

3. Bestimmung der Stoffmenge $n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$

Der Äquivalenzpunkt der Titrationskurve wurde übereinstimmend aus den beiden Abbildungen 2 und 3 zu (6.05 ± 0.05) ml bestimmt. Die Konzentration der ZnSO_4 -Lösung betrug $c = 0.05$ M. Mit diesen beiden Werten läßt sich die Stoffmenge $n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ des Hexacyanoferrat(II) in der Analysenlösung anhand folgender Gleichungen bestimmen:

$$n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{2}{3} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot v_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{2}{3} \cdot 0.05 \text{ mol} \cdot 0.00605 \text{ l}$$

$$n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2.02 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0.202 \text{ mmol} \quad \text{pro } 0.02 \text{ l}$$

$$n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1.01 \text{ mmol} \quad \text{pro } 0.1 \text{ l (Maßkolben)}$$

Die Kreuze in den Abbildungen 2 und 3 geben jeweils die Meßwerte wieder. Bei der in Abb. 2 eingezeichneten Kurve handelt es sich um die Kurve der Feintitration aus Abb. 3. Durch den somit möglichen direkten Vergleich wird deutlich, wie gut beide Titrations übereinstimmen.

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Formeln

Mittelwert \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Standardabweichung s

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Vertrauensbereich \bar{s}

$$\bar{s} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} = \frac{t \cdot \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{N}}$$

t – STUDENTScher Faktor, für $N = 5$ bei Konfidenzintervall von 95% $t = 2.78$

Fehler des Standardpotentials ε_1^\emptyset

Der Fehler der Pipetten ist schwer abzuschätzen, dürfte aber systembedingt $< 0.1\%$ sein und ist damit vernachlässigbar.

Aus der Errechnung des Mittelwertes ergibt sich für ε_1^\emptyset ein Fehler $\bar{s}_{\varepsilon_1^\emptyset}$ wie in der folgenden Tabelle angegeben:

Temperatur	[K]	276.15	293.15	312.65
Mittelwert ε_1^\emptyset	[mV]	508.6	488.8	464.0
Standardabweichung $s_{\varepsilon_1^\emptyset}$		4.4	3.6	6.6
Vertrauensbereich $\bar{s}_{\varepsilon_1^\emptyset}$	[mV]	5.5	4.5	8.2
Ergebnis	[mV]	508.6 ± 5.5	488.8 ± 4.5	464.0 ± 8.2

Fehler der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$

Der Fehler der Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ wurde mittels Fehlerfortpflanzung (absoluter Größfehler) bestimmt:

$$u_F = \pm \sum_{k=1}^l \left| \left(\frac{\partial F}{\partial \langle x_k \rangle} \right)_{\langle x_k \rangle} \cdot \Delta f_{x_k} \right|$$
$$u_{\Delta_R G} = \pm \left| -z_R \cdot F \cdot u_{U_Z} \right|$$
$$u_{\Delta_R G, \text{Halbz.}} = \pm \left| -z_R \cdot F \cdot u_{\varepsilon_1^\emptyset} \right| \quad \text{für die Halbzellenreaktion}$$
$$u_{\Delta_R G, \text{Halbz.}} = \pm \left| -z_R \cdot F \cdot \bar{s}_{\varepsilon_1^\emptyset} \right| \quad \text{da } u_{\varepsilon_1^\emptyset} = \bar{s}_{\varepsilon_1^\emptyset}$$
$$u_{\Delta_R G, \text{Halbz.}} = \pm \left| -1 \cdot 96485.3 \cdot \bar{s}_{\varepsilon_1^\emptyset} \right| \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ C}$$

Aus dieser Beziehung ergeben sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten endgültigen Werte für $\Delta_R G$:

T [K]	$\Delta_R G$ [kJ · mol ⁻¹]	\bar{s}_{ε_1}	Ergebnis $\Delta_R G$ [kJ · mol ⁻¹]
276.15	-49.07	5.5	-49.1 ± 0.5
293.15	-47.16	4.5	-47.2 ± 0.4
312.65	-44.77	8.2	-44.8 ± 0.8

Fehler der Titration

Auch für die Fehlerberechnung der Titration fanden die Gesetze zur Fehlerfortpflanzung (absoluter Größtfehler) Anwendung:

$$\bar{s}_n = \left| \frac{2}{3} \cdot c_{Zn^{2+}} \cdot \bar{s}_v \right|$$

$$\bar{s}_v = 0.1 \text{ ml} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ l}$$

$$\bar{s}_n = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

für 20 ml Lösung

$$\bar{s}_n = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

für 100 ml Lösung

Der Endwert für die Stoffmenge $n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ des Hexacyanoferrat(II) in der Analysenlösung ergibt sich somit zu:

$$n_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = (1.01 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

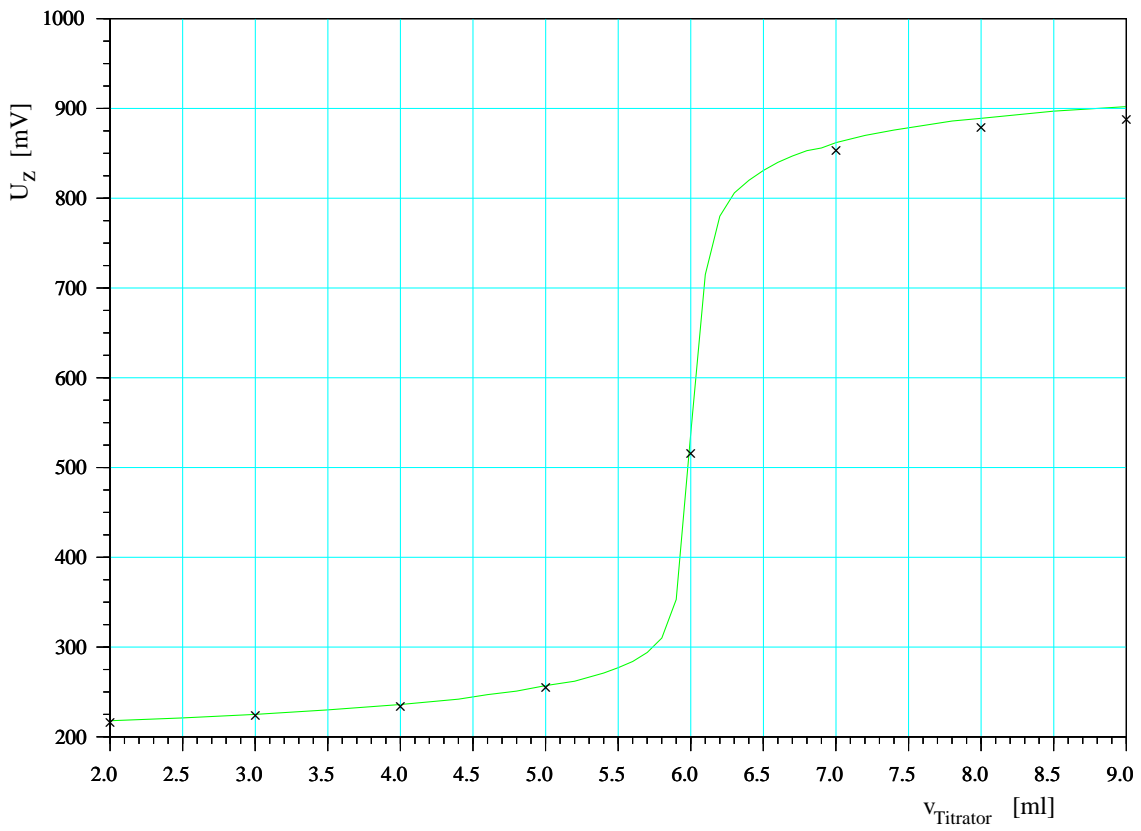


Abbildung 2: Titrationskurve der Grobtitration

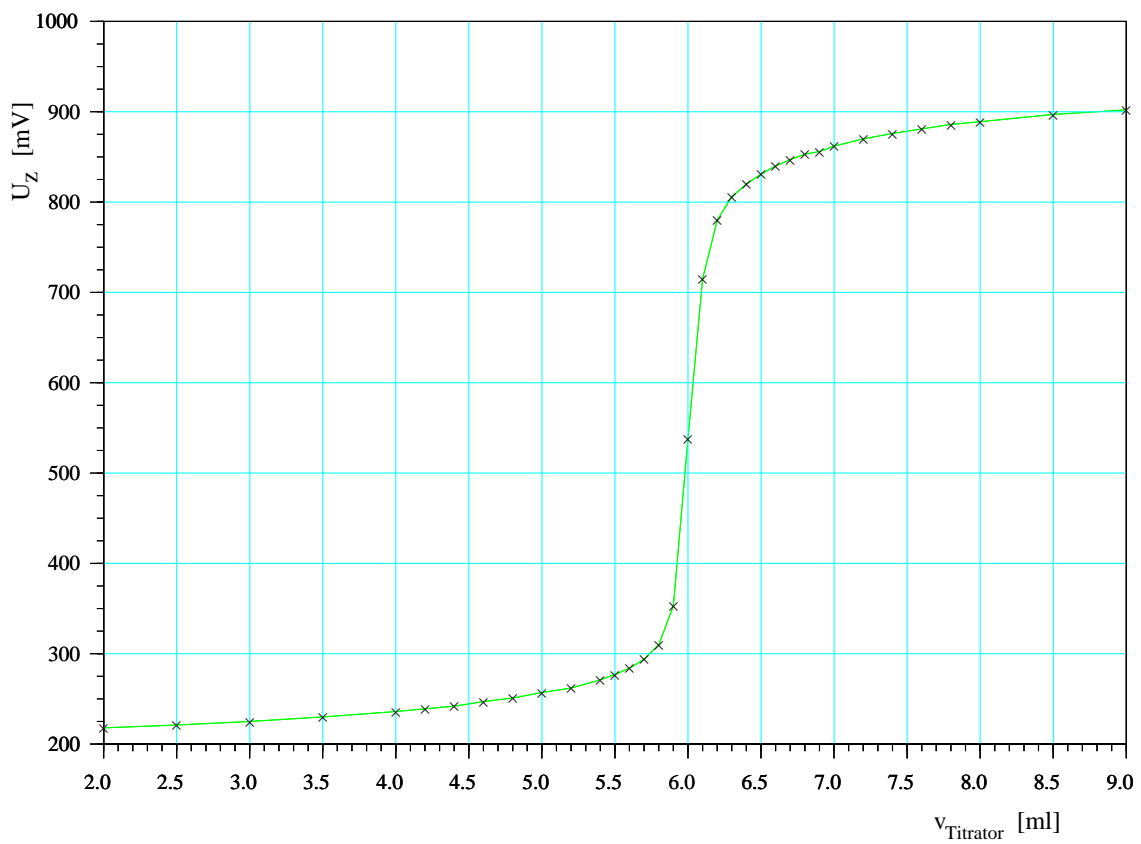


Abbildung 3: Titrationskurve der Feintitration