
V.4 Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten

V.4.1 Gegenstand des Versuches

Für die Beschreibung des chemischen Potentials μ wird nach der Gleichung

$$\mu = \mu^\circ(T, p) + R T \ln(a)$$

die Aktivität a des Stoffes benötigt. Im Idealfall entspricht dieser Parameter (bei Betrachtung in Konzentrationsgrößen) der Konzentration des Stoffes. Für nichtideale Fälle gilt dagegen

$$a = g (c / c^\circ)$$

mit dem korrigierenden Aktivitätskoeffizienten $\gamma(T, p) \neq 1$.

Diese Tatsache spielt z.B. bei allen Stoffen, die in Ionen dissoziieren (die untereinander Wechselwirkungen unterliegen) eine große Rolle. Der „Korrekturfaktor“ γ ist von den Ausmaßen der Wechselwirkung abhängig. Hier handelt es sich um elektrische Anziehung/Abstoßung zwischen den Ionen und γ muß von der Konzentration (also indirekt vom mittleren „Begegnungsabstand“) der Ionen abhängen.

Genauer gilt nach der Theorie von Debye und Hückel:

$$\ln g = \frac{(z^2 * A * \sqrt{I / M})}{(1 + B * \sqrt{I / M})}$$

Dabei ist z die Wertigkeit des einzelnen Ions; A und B sind Parameter; I ist die Ionenstärke. Im Falle des hier betrachteten (1, -1)-Elektrolyten gilt:

$$I = c \text{ (Konzentration); } z = 1$$

In diesem Versuch soll zunächst die c -Abhängigkeit von γ experimentell gezeigt und mit der Theorie überprüft werden. Des weiteren werden aus den experimentellen Daten die Werte für A und B sowie Werte für den Ionen-Kontaktabstand r und das Standardpotential der Halbzelle gewonnen.

V.4.2. Experimentelles Vorgehen

Als Meßobjekt dient eine Harned-Meßzelle (galvanische Zelle aus Normalwasserstoffelektrode und Ag/AgCl-Elektrode). Es liegt eine HCl-Lösung der Konzentration c vor, die dem Elektrolyten im obigen Abschnitt entspricht. Meßgröße ist die EMK (E) der Zelle. Über die Gleichung

$$\ln g = (E^\circ(\text{AgCl/Ag}) - E(\text{Messung})) * (F / 2 R T) - \ln(c/M)$$

erhält man aus den Meßwerten direkt den Aktivitätskoeffizienten.

Es wird mit verschiedenen Konzentrationen (siehe Tab., verdünnt aus HCl-Lösung $c^\circ=1 \text{ M}$) jeweils nach einiger Zeit der entsprechende E -Wert gemessen.

Alle weiteren Berechnungen und Erklärungen siehe Tabelle.

Tab. 1 – Meßergebnisse und berechnete Werte

Meßgrößen					Ergebnisse			
T / K =								
Ansatz	c / mol/l	E / mV	$\sqrt{c}$ / $\sqrt{(\text{mol/l})}$	E* / mV	ln (γ) - exp.	γ - exp.	ln (γ) - theor.	γ - theor.
1	1	230,1	1,0000	230,1	-0,3534	0,7023	-1,6954	0,1835
2	0,5	265,3	0,7071	230,4	-0,3603	0,69748	-0,9633	0,3816
3	0,1	342,1	0,3162	226,3	-0,2782	0,75715	-0,3413	0,7108
4	0,05	374,5	0,2236	223,9	-0,2294	0,79502	-0,2300	0,7945
5	0,01	448,5	0,1000	216,9	-0,0916	0,91246	-0,0968	0,9077
6	0,005	481,5	0,0707	215,1	-0,0547	0,94672	-0,0675	0,9347
7	0,001	561	0,0316	213,7	-0,0264	0,97399	-0,0296	0,9708
8	0,0005	595,8	0,0224	213,6	-0,0253	0,97504	-0,0209	0,9793

Verwendete Werte für die Berechnung der Ergebnisse:

E° =	212,33 (mV)	aus Graphik A
F =	9,65E+04 (C/mol)	
R =	8,3145 (J/K*mol)	
T =	291,8 (K)	
A =	0,924 ()	aus Graphik A
B =	-0,455 ()	aus Graphik B

Zur Berechnung der einzelnen Spalten:

- Die experimentellen Werte für γ / ln γ ergeben sich aus der oben bereits zitierten Gleichung:

$$\ln \gamma = (E^\circ (\text{AgCl/Ag}) - E (\text{Messung})) * (F / 2 R T) - \ln (c/M)$$
- Die E*-Werte berechnen sich als:

$$E^* = E (\text{Messung}) + (2RT/F) * \ln (c/M)$$
- Diese E*-Werte sind in Graphik A gegen die Wurzel aus c aufgetragen. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit (mit Schwankungen).
- Durch lineare Extrapolation auf c=0 erhält man nach der Gleichung

$$E^* = E^\circ + A * (2RT/F) * \sqrt{(c/M)}$$
den Wert für E° = 212,33 mV.
- Die Steigung m der Ausgleichsgeraden ist nach derselben Gleichung gegeben durch $m = (A * (2RT/F))$, so daß sich ergibt:

$$A = m / (2RT/F) = 0,924$$
- In Graphik B wurden, um die eingangs zitierte Debye-Hückel-Gleichung zu testen, die experimentellen ln(γ) – Werte gegen $\sqrt{(c/M)}$ aufgetragen. Die Streuung der Werte wird durch eine Ausgleichskurve korrigiert, aus der sich zum Wert c=0,05 M ein Wert von ln γ = -0,23 ergibt. Damit berechnet man:

$$B = - [(A/\ln \gamma) + (1/\sqrt{(c/M)})] = -0,455$$

- Werden die bisher gewonnenen Werte für A und B nun in die Debye-Hückel-Gleichung eingesetzt, so erhält man die „theoretischen Werte“ der Tabelle. Sie sind ebenfalls gegen $\sqrt{c/M}$ aufgetragen. (Graphik B).
- Als dritte Vergleichskurve dient der Wert nach dem Debye-Hückel-Grenzgesetz, das eigentlich nur für kleine c gilt und B vernachlässigt:
 $\ln \gamma = -A \cdot \sqrt{c/M}$
 Sie ist ebenfalls in Graphik B aufgetragen.
- Graphik C zeigt die eben genannten Kurven in linearer Darstellung, das heißt γ gegen c.
- **Resultat:**
 Es zeigt sich in beiden Darstellungen: Debye-Hückel-Theorie und Grenzgesetz sind nur für kleine c anwendbar. Für ca. $c < 0,1 \text{ M}$ decken sich die theoretischen Werte mit den Messwerten.
 Des weiteren zeigen alle Kurven, auch die praktisch gemessene, den nach der Theorie sinnvollen Verlauf für sehr kleine c: $\gamma \rightarrow 1$. Das entspricht einer idealen Lösung bei der hypothetischen „unendlichen Verdünnung“ $c=0$.
- Zuletzt wird die Gleichung

$$B = r \sqrt{2} \sqrt{\frac{F^2}{\epsilon \epsilon_0 R T}}$$

verwendet, um den Kontaktabstand der Ionen auszurechnen. Man erhält:
 $r = \dots$