

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

## Protokoll

### Versuch 8: Messung von Zellspannungen und Berechnung von Reaktionsgrößen

Betreuer: Claudia Wöckel

Praktikanten: Sebastian Blanke  
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 15.10.2013

Tag der Protokollabgabe: 29.10.2013

# 1 Einleitung

Die Elektrochemie als Teilgebiet der (physikalischen) Chemie spannt ein weites Feld an Untersuchungsgegenständen auf und spielt bei vielen alltäglichen Prozessen eine Rolle. Sie liefert außerdem ein vertiefendes Verständnis über den Ablauf von Redoxreaktionen. Anwendungen der Elektrochemie umfassen die Nutzung der bei Gleichgewichtseinstellung von Redoxreaktionen freiwerdenden (elektrischen) Energie sowie die Umkehr chemischer Reaktionen unter Anlegen einer äußeren Spannung. Eine zentrale Messgröße in der Elektrochemie ist die Spannung, aus der eine direkte Aussage über die Affinität einer chemischen Reaktion getroffen werden kann.

## 2 Theorie

### 2.1 Grundbegriffe

Die Nutzung der bei Redoxreaktionen freiwerdenden Energie beruht auf der räumlichen Trennung von Oxidations- und Reduktionsmittel und damit auch der räumlichen Trennung der beiden Teilreaktionen. Dies gelingt durch den Aufbau eines galvanischen Elements.

Ein Schema eines einfachen galvanischen Elements ist in Abbildung 1 zu sehen:

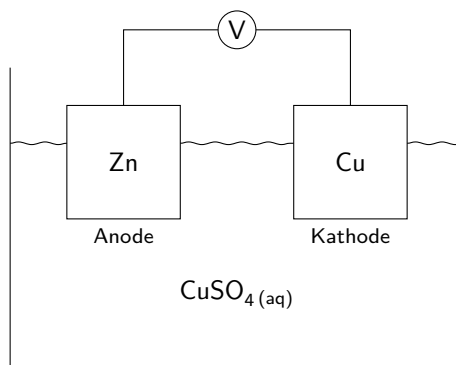
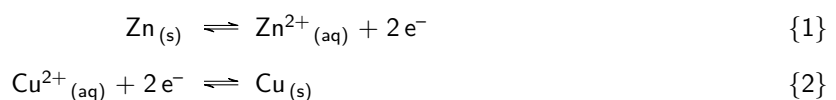


Abbildung 1: Schema eines vereinfachten DANIELL-Elements

Eine Zink- und eine Kupfer-Elektrode tauchen in eine Kupfersulfatlösung. Die beiden Halbzellen sind leitend verbunden, einerseits über ein Spannungsmessgerät, welches an die beiden Elektroden angeschlossen ist, andererseits über die Elektrolytlösung. Unter diesen Voraussetzungen laufen in den beiden Halbzellen folgende Reaktionen ab:



Die Elektronen, die in der Oxidationsreaktion 1 an der Anode (hier die Zink-Elektrode) freiwerden, werden in der Reduktionsreaktion 2 an der Kathode (hier die Kupfer-Elektrode) aufgenommen. Die Elektronen müssen dabei von der linken zur rechten Halbzelle übertragen werden, was über die leitende Verbindung zwischen den

Elektroden geschieht. Zwischen den beiden Halbzellen lässt sich unter idealen Bedingungen ( $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ ,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0\text{ A}$ ) eine Spannung von 1,11 V messen.

Allgemein lässt sich feststellen, dass das elektrische Potential einer Halbzelle unter gleichen Bedingungen (insbesondere Elektrodenmaterial, Zusammensetzung der Lösung, Temperatur, Druck) immer den gleichen Wert hat. Die Messung des absoluten Potentials ist jedoch schwierig, sodass zweckmäßig das elektrochemische Potential  $E$  eingeführt wird, dessen Nullpunkt über die Standardwasserstoffelektrode (eine bei 1 bar und  $25^\circ\text{C}$  von  $\text{H}_2$  umspülte platierte Pt-Elektrode in Salzsäure mit  $\text{pH} = 0$ ) mit  $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = \pm 0,0000\text{ V}$  definiert wird.

## 2.2 Energetische Betrachtung – Nernstsche Gleichung

Die Betrachtung der Energie einer Reaktion in einer galvanischen Zelle erfolgt in der Regel unter der Bedingung, dass sich Druck und Temperatur nicht ändern. Die Freiwilligkeit der Reaktion wird deshalb durch die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta_R G$  während der Reaktion beschrieben. Sie ergibt sich für eine galvanische Zelle aus der übertragenen Ladungsmenge  $q$  und der Potentialdifferenz (=Spannung)  $\Delta E = U$ :

$$\Delta_R G = -q \cdot \Delta E \quad (1)$$

Das Minuszeichen rührt hierbei aus der unterschiedlichen Definition der Zellspannung, die die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ( $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ ) angibt und ein positives Vorzeichen trägt, und der GIBBS-Energie, die für die freiwillig ablaufende Reaktion negativ ist.

Die energetische Betrachtung ist für beide Halbzellen analog. Zwecks Übersichtlichkeit ist es deshalb sinnvoll, zunächst nur eine Halbzelle zu betrachten und dann die Ergebnisse der beiden Halbzellen zusammenzufügen. Wie  $\Delta E$  lässt sich  $\Delta_R G$  als Summe der Änderungen der GIBBS-Energien in der Kathode und der Anode darstellen. Gibt man beide GIBBS-Energien für die jeweilige Reduktion an, kann man  $\Delta_R G$  wie folgt als Differenz angeben:

$$(\Delta G_{\text{Kathode}}) + (-\Delta G_{\text{Anode}}) = -q \cdot (E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}) \quad (2)$$

Es gilt also für beide Halbzellen

$$\Delta G = -q \cdot (E + \varphi_e), \quad (3)$$

wobei die Konstante  $\varphi_e$  als in beiden  $\Delta G$  vorkommender Term für die freien Elektronen eingeführt wird. Die Größe von  $\varphi_e$  ist für die Gesamtbetrachtung unerheblich und soll hier nicht näher untersucht werden.

Die übertragene Ladungsmenge  $q$  ergibt sich aus der Elementarladung und der Anzahl der übertragenen Elektronen  $N_e$  als  $q = e \cdot N_e$ . Dabei gilt  $N_e = z \cdot N_A$ , wobei  $z$  der Stöchiometriefaktor der Elektronen ist:

$$q = z \cdot e \cdot N_A \quad (4)$$

$e \cdot N_A$  wird üblicherweise zur FARADAY-Konstante  $F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$  zusammengefasst:

$$q = z \cdot F \quad (5)$$

Damit folgt aus Gleichung 1

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot (E + \varphi_e) \quad (6)$$

Die Gleichung lässt sich so umstellen, dass ein Ausdruck für das Potential der Halbzelle in Abhängigkeit von der Gibbs-Energie folgt:

$$E + \varphi_e = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (7)$$

Nun hängt  $\Delta G$  nach

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{K} \quad (8)$$

vom Massenwirkungsterm  $Q = \prod a_i^{\nu_i}$  beziehungsweise von den Aktivitäten der beteiligten Spezies ab, sodass sich  $E$  konzentrationsabhängig verändern kann:

$$\begin{aligned} E + \varphi_e &= -\frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{K}}{z \cdot F} \\ E + \varphi_e &= \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{K}{Q}}{z \cdot F} \end{aligned} \quad (9)$$

Drückt man das Standardpotential wie in Gleichung 9 aus, so ergibt sich wegen  $Q^\ominus = 1$  Gleichung 10.

$$E^\ominus + \varphi_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{z \cdot F} \quad (10)$$

Subtraktion der Gleichung 10 von Gleichung 9 liefert folgende Form der Gleichung, in der die Gleichgewichtskonstante nicht mehr vorkommt:

$$\begin{aligned} E - E^\ominus &= \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{K}{Q}}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{z \cdot F} \\ E &= E^\ominus - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q \end{aligned} \quad (11)$$

Gleichung 11 wird als NERNSTsche Gleichung bezeichnet. Da in dieser Gleichung viele Konstanten vorkommen, ist folgende Vereinfachung für  $T = 298,15 \text{ K}$  verbreitet:

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus + \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{z \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln 10 \cdot \lg \frac{1}{Q} \\ E &= E^\ominus + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}} \end{aligned} \quad (12)$$

Diese Form ist für allgemeine Rechnungen weniger gut geeignet, ermöglicht jedoch aufgrund des dekadischen Logarithmus (anstelle des natürlichen) auch Überschläge im Kopf. Sie erlaubt außerdem bereits, den Zusammenhang zwischen Ladezustand und Zellspannung eines galvanischen Elements zu verstehen.

## 2.3 Spannung und Enthalpie/Entropie

Aus den Gleichungen 1 und 5 folgt

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot U \quad (13)$$

Außerdem gilt die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (14)$$

Setzt man die beiden Ausdrücke für die GIBBS-Energie gleich und leitet – unter der Annahme, dass Enthalpie- und Entropieänderung temperaturunabhängig sind – nach der Temperatur ab, so ergibt sich

$$\Delta_R S = z \cdot F \cdot \frac{\partial U}{\partial T} \quad (15)$$

und mit Gleichung 14

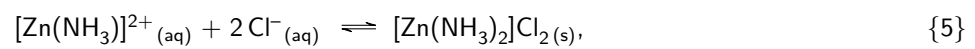
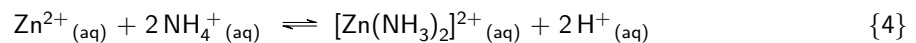
$$\Delta_R H = \Delta_R G(T) + T \cdot \Delta S \quad (16)$$

## 2.4 Zink-Kohle- und Alkali-Batterien

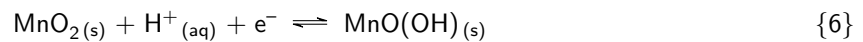
Die historische Zink-Kohle-Batterie – das LECLANCHÉ-Element – zählt zu den Nasselementen. Es besteht aus einer Zn-Anode, einer gepressten  $\text{MnO}_2$ -Kathode und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Elektrolytlösung. Die Anode wird (wie auch im DANIELL-Element) nach



oxidiert und geht in Lösung. Dort bildet sie mit dem Elektrolyten einen Komplex

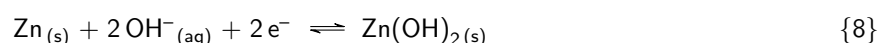
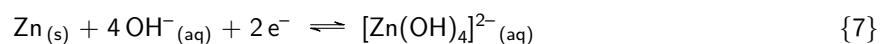


der teilweise ausfällt. An der Kathode wird Mn reduziert:

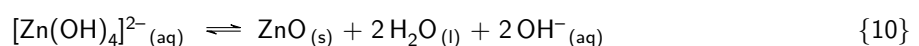


Verbesserungen des LECLANCHÉ-Elements führten zum heute noch verwendeten Trockenelement, in welchem der Elektrolyt geliert vorliegt. Beide Formen der Zink-Kohle-Batterie haben das Problem, dass die Zinkanode gleichzeitig als äußere Hülle dient. Da diese bei entladene Batterien stark korrodiert vorliegt, laufen die entladene Zink-Kohle-Batterien häufig aus. Zink-Kohle-Batterien weisen überdies eine hohe Selbstentladung und geringe Ladungsdichte auf, die sich unter Last zusätzlich dadurch verschlechtert, dass sich der  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ -Komplex an der Anodenfläche absetzt und damit den Innenwiderstand erhöht.

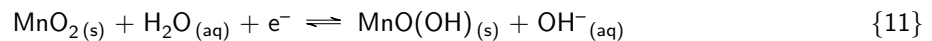
Verdrängt wurde das LECLANCHÉ-Element vom Alkali-Element, das ebenfalls aus Zinkanode und Mangan(IV)oxidkathode besteht, jedoch Kaliumhydroxid als Elektrolyt enthält. An der Anode eines Alkali-Elements wird metallisches Zink oxidiert, wobei (abhängig vom Ladezustand)  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gebildet werden:



Sowohl aus übersättigter  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Lösung und aus dem Niederschlag  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  bilden sich unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung ZnO:



An der Kathode wird  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{MnO}(\text{OH})$  umgesetzt.

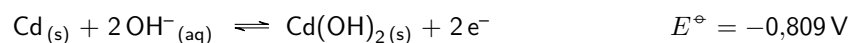


Alkali-Elemente sind von einem äußeren Metallmantel umgeben, der bei der Entladung nicht angegriffen wird, und laufen deshalb nur selten aus. Alkali-Elemente haben gegenüber den LECLANCHÉ-Elementen den Vorteil, dass die Reaktion im Alkalischen besser abläuft, da der KOH-Elektrolyt einerseits den Strom besser leitet als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und sich andererseits das Reaktionsprodukt  $\text{ZnO}$  nicht an der Anode absetzt. Da sich Zink im alkalischen Milieu des Alkali-Elements an der Grenze zwischen Metastabilität und Labilität befindet, kann es dagegen zu  $\text{H}_2$ -Entwicklung („Gasung“) kommen. Diese wird durch hohe Temperaturen, hohen Ladezustand und Verunreinigungen der Anode begünstigt.

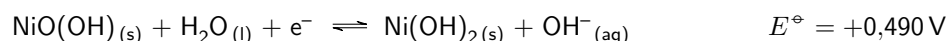
## 2.5 Akkumulatoren

Ein Problem vieler Batterien (Primärelemente) ist, dass bei Anlegen einer Gegenspannung nicht (nur) die Entladereaktion umgekehrt wird, sondern (auch) der Elektrolyt zersetzt wird. Dies geht mit Gasentwicklung einher, die zu Verpuffungen führen kann. Galvanische Elemente, die dieses Problem umgehen und nach Entladung wieder aufgeladen werden können, werden als Akkumulatoren oder Sekundärelemente bezeichnet.

Ein Beispiel für einen Sekundärelement ist der NiCd-Akkumulator. NiCd-Akkus bestehen aus einer Cd-Anode, einer  $\text{NiO}(\text{OH})$ -Kathode und einem wässrigen KOH-Elektrolyten.[3] Bei der Entladung wird an der Anode Cd nach

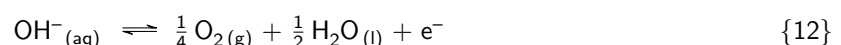


oxidiert, wobei im Elektrolyten unlösliches  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  gebildet wird. An der Kathode wird dafür  $\text{NiO}(\text{OH})$  nach

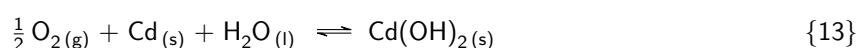


reduziert. Der NiCd-Akku zeichnet sich dadurch aus, dass alle Metallspezies, die an der Reaktion beteiligt sind, im Elektrolyten schwer löslich sind. Dadurch verbleiben diese immer an der entsprechenden Elektrode.

Wird an einen entladenen NiCd-Akku eine Gegenspannung angelegt, laufen die Reaktionen umgekehrt ab. Bei hohem Ladezustand ist dabei die angelegte Spannung so hoch, dass sie auch ausreicht um den Elektrolyten zu elektrolysieren. Um Explosion zu verhindern, werden die Akkumulatoren so konzipiert, dass an der Cd-Kathode mehr Material zur Verfügung steht, sodass gegen Ende des Aufladungsprozesses an der Cd-Kathode noch reduziert werden kann, während die Ni-Anode praktisch vollständig oxidiert ist. Dann wird an der Ni-Anode nach



$\text{O}_2$  gebildet. Dieser kann aufgrund des Zell-Aufbaus leicht zur Cd-Kathode gelangen, wo er wieder zurückreagiert und dabei einen kleinen Teil des gebildeten Cd nach



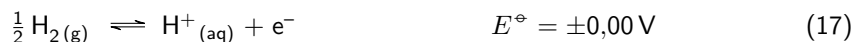
oxidiert, bevor die Kathode stark genug negativiert ist, um  $H_2$  zu bilden. Die Bildung gefährlichen Knallgases wird so verhindert. NiCd-Akkus können aus diesem Grund mit einer definierten Ladespannung ständig überladen werden ohne Schaden zu nehmen. Wird jedoch eine zu hohe Ladespannung angelegt, kann der Akku thermisch durchgehen. Bei Tiefentladung einer Reihenschaltung von NiCd-Akkus kann es zu Verpolung kommen, wenn ein Akku niedrigen Ladezustands von höher geladenen Akkus mit falscher Polung geladen wird. Dann greift der Schutzmechanismus gegen Wasserstoffbildung nicht und der Akku kann infolge von Knallgasbildung explodieren.

NiCd-Akkus haben gegenüber NiMH- und Li-Ion-Akkus Vorteile hinsichtlich ihrer Robustheit gegenüber Tiefentladung. Sie sind außerdem inhärent überladungsgeschützt, sodass Reihenschaltungen von NiCd-Akkus leicht vollständig wieder aufgeladen werden können, was bei anderen Akkus eine komplizierte Ladeelektronik erfordert. Da während des Entlade- und Ladevorgangs nur  $OH^-$  übertragen werden muss, funktionieren sie (mit eingeschränkter Kapazität) auch bei tiefen Temperaturen noch, was sie auch für militärische Zwecke attraktiv macht.

NiCd-Akkus sind (als galvanische Elemente mit  $\frac{m_{Cd}}{m} > 20$  ppm) seit 2006 EU-weit verboten, sofern sie nicht für Not- und Alarmsysteme, medizinische Ausrüstung oder schnurlose Elektrowerkzeuge eingesetzt werden.

## 2.6 Knallgas-Element

In einer Knallgaszelle laufen die Reaktionen



ab. Außerdem gilt:

	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$S^\ominus$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$H_2(g)$	–	131
$O_2(g)$	–	205
$H_2O(l)$	–285	70

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien nach [1]

Damit ergibt sich bezogen auf Gleichung 19 ( $z = 1$ ) eine Reaktionsentropie von

$$\begin{aligned} \Delta_R S^\ominus &= \frac{1}{2} \cdot 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{4} \cdot 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

und nach Gleichung 15 ein Temperaturkoeffizient von

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dT} &= \frac{-82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{1 \cdot 98485 \text{ C mol}^{-1}} \\ &= -0,85 \text{ mV K}^{-1} \end{aligned}$$

Die Daten sind außerdem konsistent mit der Spannung  $U^\ominus$  von 1,23 V.

Die NERNSTsche Gleichung für die Zelle lautet

$$U = U^\ominus + \frac{R \cdot T}{4F} \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{(p^\ominus)^3} \right) \quad (20)$$

### 3 Durchführung

Die Zellspannung eines vereinfachten DANIELL- ( $c_{\text{CuSO}_4} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), eines Alkali-Elements und eines NiCd-Akkumulators (alle in doppelwandigen, an einen Thermostaten angeschlossenen Gefäßen) wurden bei 20 °C mit einem Digitalmultimeter gemessen. Danach wurden die Temperaturen nacheinander auf etwa 30 °C, 40 °C und 50 °C gestellt, wobei jedes Mal etwa 10 min. . . 15 min auf die Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet und anschließend die Zellspannungen gemessen wurden.

Die Spannung eines Knallgaselements wurde gemessen.

### 4 Messwerte

Uhrzeit	Temperatur $\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}}$	Alkali $\frac{U}{\text{V}}$	NiCd $\frac{U}{\text{V}}$	DANIELL $\frac{U}{\text{V}}$
14:13	20,4	1,5622	1,1352	1,0712
14:28	30,0	1,5612	1,1320	1,0685
14:45	40,3	1,5599	1,1310	1,0624
15:03	50,3	1,5584	1,1283	1,0603

Tabelle 2: Gemessene Zellspannungen bei verschiedenen Temperaturen

Für die Knallgaszelle wurde bei 17,9 °C eine Spannung gemessen, die bis auf 1,0501 V anstieg und dann kontinuierlich abfiel. Sie betrug nach etwa 15 min 0,9979 V und nach etwa 30 min 0,9111 V.



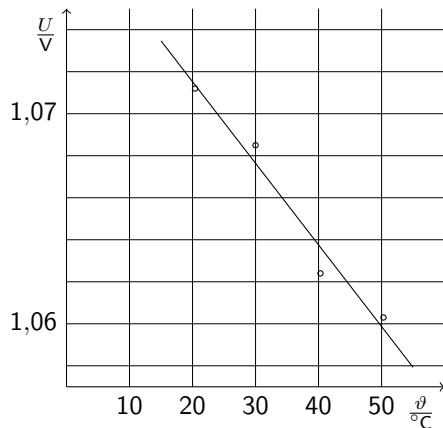
## 5 Auswertung

### 5.1 Kurvenanpassung

Die Messwerte wurden in *qtiplot 0.9.8.9* übernommen und Kurven der Form

$$U(\vartheta) = U_{25\text{ }^\circ\text{C}} + \frac{dU}{dT} \cdot (\vartheta - 25\text{ }^\circ\text{C}) \quad (21)$$

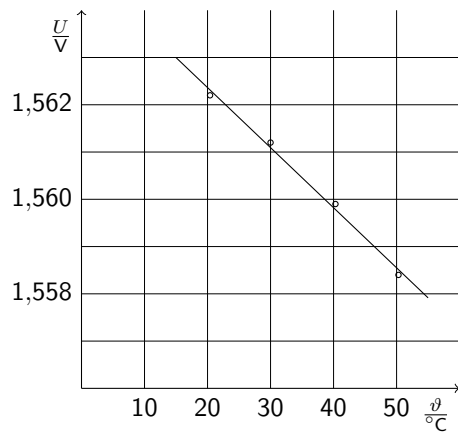
angepasst:



Regressionskurve:

- $U_{25\text{ }^\circ\text{C}} = (1,069\,58 \pm 0,000\,78)\text{ V}$
- $\frac{dU}{dT} = (-0,389 \pm 0,051)\text{ mV K}^{-1}$
- $R^2 = 0,966$

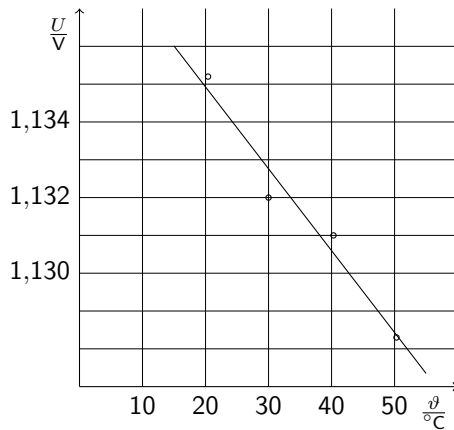
Abbildung 2:  $U(T)$ -Diagramm des DANIELL-Elements



Regressionskurve:

- $U_{25\text{ }^\circ\text{C}} = (1,561\,73 \pm 0,000\,11)\text{ V}$
- $\frac{dU}{dT} = (-0,1271 \pm 0,0072)\text{ mV K}^{-1}$
- $R^2 = 0,9937$

Abbildung 3:  $U(T)$ -Diagramm des Alkali-Elements



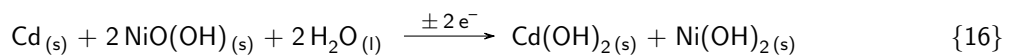
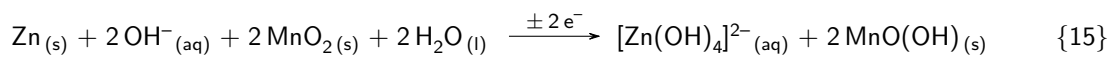
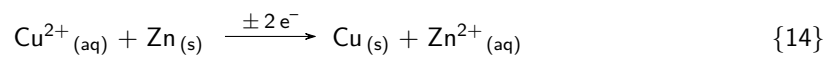
Regressionskurve:

- $U_{25^\circ\text{C}} = (1,13384 \pm 0,00047) \text{ V}$
- $\frac{dU}{dT} = (-0,216 \pm 0,031) \text{ mV K}^{-1}$
- $R^2 = 0,88$

Abbildung 4:  $U(T)$ -Diagramm des NiCd-Akkumulators

## 5.2 Berechnung der Reaktionsgrößen

Bei Zugrundelegen der Reaktionsgleichungen



für die Entladungen des DANIELL-Elements {14}, des Alkali-Elements {15} und des NiCd-Elements {16} ergeben sich folgende Reaktionsgrößen:

Zelltyp	$\frac{\Delta_R G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
DANIELL	-206,40	-228,8	-75
Alkali	-301,37	-308,7	-25
NiCd	-218,80	-231,3	-42

Tabelle 3: Thermodynamische Reaktionsgrößen der untersuchten Zellen

Die Berechnung sei am Beispiel des DANIELL-Elements exemplarisch durchgeführt: Nach Gleichung 13 gilt

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot U$$

Bei Standardbedingungen gilt dabei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , sodass

$$\Delta_R G^\ominus = -z \cdot F \cdot U_{25^\circ\text{C}} \quad (22)$$

Bezogen auf Reaktionsgleichung 14 werden 2 Elektronen pro Formelumsatz übertragen ( $z = 2$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_R G^\ominus &= -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,06958 \text{ V} \\ &= -206397 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Außerdem gilt nach Gleichung 15

$$\Delta_R S = -z \cdot F \cdot \frac{dU}{dT}$$

Nimmt man an, dass im betrachteten Temperaturintervall  $\Delta_R H$  und  $\Delta_R S$  konstant (bei Veränderung von  $T$ ) sind, folgt:

$$\begin{aligned}
 \Delta_R S^\ominus &= \Delta_R S \\
 &= z \cdot F \cdot \frac{dU}{dT} \\
 &= 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0,389 \text{ mV K}^{-1}) \\
 &= -75,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Mit Gleichung 16 folgt

$$\begin{aligned}
 \Delta_R H^\ominus &= \Delta_R G^\ominus + T \cdot \Delta_R S^\ominus \\
 &= -206\,397 \text{ J mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot (-75,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 &= -228\,752 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

## 6 Fehler

### 6.1 Qualitative Fehlerbetrachtung

Folgende Einflüsse haben zu Fehlern in den Messungen geführt:

- Die Thermostattemperatur schwankte ständig um etwa 1 K ( $T_{soll} - 0,2 \text{ K} \dots T_{soll} + 0,8 \text{ K}$ ). Aufgrund der thermischen Trägheit der Akkumulatoren konnte deren Temperatur während der Spannungsmessung deshalb nicht genau bestimmt werden. Es wurde von einer über die letzten 6 min vor Messung gemittelten Temperatur ausgegangen. Der Fehler sollte im Bereich von  $\pm 0,2 \text{ K}$  liegen.
- Das Spannungsmessgerät hatte eine Anzeigegenauigkeit von  $\pm 0,1 \text{ mV}$ . Die tatsächliche Genauigkeit schien jedoch geringer zu sein, da gelegentlich ohne erkennbare Ursache Sprünge von  $\pm 0,4 \text{ mV}$  auftraten.

Bei den untersuchten Batterien handelt es sich um geschlossene Systeme. Die Zellreaktionen sind deshalb in erster Linie isochor, unter den gegebenen Bedingungen (stromloser Zustand) außerdem isotherm. Bei der Berechnung der GIBBS-Energien und Enthalpien wurde jedoch die Annahme gemacht, dass die Reaktionen isobar verlaufen. Da entsprechend den Bruttozellreaktionen 14, 15 und 16 keine Gase an den Reaktionen beteiligt sind, handelt es sich hierbei um eine gute Näherung.

### 6.2 Fehlerrechnung

Angesichts des gewählten Versuchsaufbaus sollten die systematischen Fehler gegenüber den statistischen vernachlässigbar sein. Die statistischen Fehler (Standardabweichungen) wurden von *qtplot* bei der Kurvenanpassung berechnet. Am DANIELL-Element sei die Fehlerrechnung ausgehend von diesen Standardabweichungen exemplarisch dargestellt. Die Standardabweichung von  $\Delta_R G^\ominus$  kann mithilfe der Gleichung 22 nach der GAUSSSchen Fehlerfortpflanzung 1. Ordnung berechnet werden. Dabei wird die Unsicherheit von  $F$  als ver-

nachlässigbar angesehen,  $z$  ist mit keiner Unsicherheit behaftet. Es folgt:

$$\begin{aligned}
 u(\Delta_R G^\ominus) &= \pm z \cdot F \cdot u(U^\ominus) & (24) \\
 &= \pm 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (\pm 0,77 \text{ mV}) \\
 &= \pm 0,15 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Aus Gleichung 15 folgt analog

$$u(\Delta_R S^\ominus) = \pm z \cdot F \cdot u\left(\frac{dU}{dT}\right) \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
 &= \pm 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (\pm 0,051 \text{ mV K}^{-1}) \\
 &= \pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & (26)
 \end{aligned}$$

Da  $\Delta_R G^\ominus$  und  $\Delta_R S^\ominus$  voneinander unabhängig bestimmt worden sind, folgt für die Standardabweichung von  $\Delta_R H^\ominus$

$$\begin{aligned}
 u(\Delta_R H^\ominus) &= u(\Delta_R G^\ominus) + T \cdot u(\Delta_R S^\ominus) & (27) \\
 &= \pm 0,15 \text{ kJ mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot (\pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 &= \pm 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Analoge Anwendung der Gleichungen 22, 23 und 24 liefert:

Zelltyp	$\frac{u(\Delta_R G^\ominus)}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{u(\Delta_R H^\ominus)}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{u(\Delta_R S^\ominus)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
DANIELL	$\pm 0,15$	$\pm 3,1$	$\pm 10$
Alkali	$\pm 0,03$	$\pm 0,5$	$\pm 2$
NiCd	$\pm 0,09$	$\pm 1,9$	$\pm 6$

Tabelle 4: Unsicherheiten der bestimmten Reaktionsgrößen

## 7 Zusammenfassung

Für ein vereinfachtes DANIELL-, ein Alkali- und ein NiCd-Element wurden folgende elektrochemische und thermodynamische Größen bestimmt:

Element	$\frac{U^\ominus}{\text{V}}$	$\frac{dU/dT}{\text{mV K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$
DANIELL	$1,0696 \pm 0,0008$	$-0,39 \pm 0,06$	$-228,8 \pm 3,1$	$-75 \pm 10$	$-206,40 \pm 0,15$
Alkali	$1,5617 \pm 0,0002$	$-0,13 \pm 0,01$	$-308,7 \pm 0,5$	$-25 \pm 2$	$-301,37 \pm 0,03$
NiCd	$1,1338 \pm 0,0005$	$-0,22 \pm 0,04$	$-231,3 \pm 1,9$	$-42 \pm 6$	$-218,80 \pm 0,09$

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse des Experiments

## 8 Diskussion

### 8.1 Theoriewerte

[4] gibt für  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  die Komplexbildungskonstante mit  $10^{-17,66}$  und [5] für  $\text{MnO}(\text{OH})$  die Bildungs-GIBBS-Energie mit  $-132,2$  kcal an. Umrechnung und Ergänzung mit Werten aus [6] ergibt folgende thermodynamische Daten:

Spezies	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
$\text{Cu}_{(s)}$	–	–	33
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	65	66	–100
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	–286	–237	70
$\text{MnO}_2_{(s)}$	–520	–465	53
$\text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$	?	–553	?
$\text{OH}^-_{(aq)}$	–230	–157	–11
$\text{Zn}_{(s)}$	–	–	42
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	–154	–147	–112
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(aq)}$	?	–876	?

Daraus folgt für die untersuchten Reaktionen 14 und 15

Element	$\frac{\Delta_R G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{U^\ominus}{\text{V}}$	$\frac{dU/dT}{\text{mV K}^{-1}}$
DANIELL	–213	–21	1,104	–0,11
Alkaline	–264	?	1,368	?
NiCd	?	?	?	?

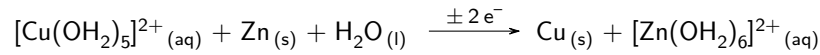
Tabelle 6: Theoretische Reaktionsgrößen für die untersuchten galvanischen Elemente

### 8.2 Daniell-Element

Für das DANIELL-Element stimmt die gemessene Spannung gut mit der theoretischen überein. Die Abweichung ist in Anbetracht des experimentellen Aufbaus erstaunlich klein. Aufgrund des einfachen Aufbaus überzog sich die Zn-Anode vor Messung der Spannung bereits mit einer Cu-Schicht, die die Wechselwirkung der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen mit der Zn-Elektrode behinderte. Andererseits ging Zn in Lösung, wobei die lokale  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration um die Elektrode herum nicht gemessen wurde. Unter der Annahme, dass alle  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Anodennähe durch Reaktion mit der Anode durch  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen ersetzt wurden, ist (unabhängig von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration im Volumen) bei Aktivitätskoeffizienten von 1 die berechnete Spannung von 1,104 V zu erwarten. Über die genaue Ursache der Abweichung des experimentellen Wertes lässt sich anhand der vorliegenden Daten jedoch keine Aussage treffen.

Anders als bei der absoluten Spannung stimmt beim Temperaturkoeffizienten der theoretische Wert nicht mit dem praktischen überein. Der große Unterschied legt nahe, dass nicht allein experimentelle Unzulänglichkeiten

die Ursache sind. Ein Problem liegt in den theoretischen Daten aus dem Tafelwerk [6], welches für die  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ - und  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Ionen nicht angibt, von wie vielen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen die Ionen koordiniert werden. Für  $\text{Zn}^{2+}$  als  $d^{10}$ -System ist die unverzerrt oktaedrische Koordination bevorzugt,  $\text{Cu}^{2+}$  als  $d^9$ -System ist dagegen tetragonal gestreckt oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden weiter entfernten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nur schwach an das  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentrum gebunden sind und gegenüber dem freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül nur einen Teil ihrer Beweglichkeit einbüßen. Nimmt man an, dass Reaktion 14 korrekt



lauten müsste und die im Tafelwerk angegebenen Entropien sich auf diese Spezies beziehen, ergäbe sich eine Reaktionsentropie von  $-91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $\frac{dU}{dT} = -0,47 \text{ mV K}^{-1}$ ), was den experimentellen Werten nahekommt. Ob dies die richtige Erklärung für die Abweichung ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht feststellen.

### 8.3 Alkali-Element

Die gemessene Spannung des Alkali-Elements ist bedeutend höher als die theoretisch berechnete und liegt auch etwas über der Nennspannung von 1,5 V. In Anbetracht der Spannung frischer Alkali-Zellen, die regelmäßig über 1,6 V liegt, ist der gemessene Wert jedoch normal. Die hohe Abweichung zum theoretischen Wert kommt dadurch zustande, dass bei frischen Alkali-Zellen der Massenwirkungsterm aufgrund der niedrigen  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Konzentration sehr klein ist, sodass sich entsprechend Gleichung 11 eine höhere Spannung ergibt.

Zur Berechnung der Reaktionsentropie des Alkali-Elements fehlen einige Standardentropien. Ein Vergleich mit dem theoretischen Wert ist deshalb nicht möglich.

### 8.4 NiCd-Element

Zum NiCd-Element lässt sich feststellen, dass die bestimmte Spannung von 1,1388 V verhältnismäßig stark von der Nennspannung von 1,2 V abweicht. Anders als bei den meisten anderen galvanischen Elementen liegen die aktiven Spezies im NiCd-Element alle im festen Zustand vor, sodass sich die Zellspannung während des Entladungsvorgangs kaum ändert. Sie liegt unter den Bedingungen, die in der Zelle herrschen, bei etwa 1,22 V und sinkt erst bei fast vollständiger Entladung unter 1,2 V ab. Allerdings kann die Zellspannung auch durch Alterungserscheinungen (etwa Bildung intermetallischer Phasen) abfallen.

Für die an der Zellreaktion beteiligten Stoffe im NiCd-Element fehlen die entsprechenden thermodynamischen Zustandsgrößen zur Berechnung der Reaktionsgrößen des Elements. Eine formale Betrachtung ist deshalb nicht möglich.

## 8.5 Knallgas-Element

Das Knallgaselement wurde mit elektrolytisch gewonnenem  $H_2$  und Luft- $O_2$  betrieben. Unter der Annahme, dass der  $H_2$  rein war und ein Druck von 1 bar herrschte, ergibt sich entsprechend Gleichung 20

$$U = +1,23 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 291,05 \text{ K}}{4 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \left( \frac{(1 \text{ bar})^2 \cdot 0,21 \text{ bar}}{(1 \text{ bar})^3} \right) \\ = +1,220 \text{ V}$$

Der außerordentlich niedrige gemessene Wert ließe sich mit einem  $H_2$ -Partialdruck von 0,14 Pa erklären. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass zusätzliche Potentialdifferenzen zu diesem Unterschied führten.

Die Beobachtung, dass die Spannung während des Experiments kontinuierlich abfiel, könnte mehrere Gründe haben:

1. Erwärmung des Versuchsaufbaus durch den Thermostaten oder durch Rekombination von  $H_2$  und  $O_2$ . Beides führt wegen des negativen Temperaturkoeffizienten und des Korrekturterms in der NERNSTschen Gleichung zu einem Spannungsabfall.
2. Abfall des  $H_2$ -Partialdrucks durch langsame Rekombination mit  $O_2$  in  $H_2O$ .
3. Dies könnte in Verbindung mit einer langsamen  $O_2$ -Desorption die beobachtete anfängliche Verzögerung bewirken.
4. Inhibition des Katalysators durch Anlagerung gebildeten Wasser an seiner Oberfläche. Dies würde die  $H_2$ - und  $O_2$ -Drücke beträchtlich herabsetzen, da diese nur begrenzt in  $H_2O$  löslich sind.

Der Versuchsaufbau war so konzipiert, dass die Spannung stromlos gemessen werden konnte. Die Gründe 2 bis 4 kommen deshalb als Erklärung nur dann infrage, wenn die untersuchte Zelle bauliche Mängel aufweist, die dazu führen, dass die Reaktion auch im Leerlauf stattfindet.

Zur weiteren Untersuchung des Phänomens könnten Zeitreihen aufgenommen werden, in denen Spannung und Temperatur gemessen werden. Außerdem sollte das Erscheinungsbild der Katalysatoroberfläche (beispielsweise Bildung von Wassertropfen) dokumentiert werden. Interessant wäre auch die Untersuchung der Wirkung von Pausen (Entfernung des  $H_2$ -Stroms).

## 8.6 Affinität der Reaktionen

Alle untersuchten galvanischen Elemente wiesen Spannungen über 1,0 V auf, laufen also freiwillig in der angegebenen Richtung ab. Außerdem ist für alle Elemente der Temperaturkoeffizient negativ, sodass die Affinität der Reaktionen bei steigender Temperatur abnimmt. Dabei ist die Temperaturabhängigkeit für das DANIELL-Element am größten, für das Alkali-Element am kleinsten. Insgesamt ist die Temperaturabhängigkeit jedoch mit weniger als  $\pm 0,01 \text{ V}$  im betrachteten Temperaturintervall (20 °C... 50 °C) sehr gering.

Unter praktischen Bedingungen spielt weniger die Leerlaufspannung eines galvanischen Elements als vielmehr die Spannung unter Last eine Rolle. Für diese ist eine stärkere Temperaturabhängigkeit anzunehmen, da insbesondere der Innenwiderstand mit steigender Temperatur abnehmen sollte. Die Bestimmung von Spannungen

unter Last ist jedoch mit größerem zeitlichen und materiellen Aufwand verbunden und konnte deshalb im Rahmen dieses Experiments nicht durchgeführt werden.

## 9 Literatur

- [1] Formelsammlung bis zum Abitur. 1. Auflage 2003, Duden Paetec Schulbuchverlag, Berlin, EAN 978-3-89818-700-8.
- [2] A. F. HOLLEMAN, Egon und Nils WIBERG: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage 2007, de Gruyter Berlin. Seite 1488.
- [3] Technical Marketing Staff of Gates Energy Products: Rechargeable Batteries Applications Handbook. 1998, Elsevier Inc. EAN 978-0-7506-7006-7. Kapitel 2.3.
- [4] <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&prop=Komplexe&sel=abc&selector=all> abgerufen am 27.10.2013, 13:58
- [5] Owen BRICKER in The American Mineralogist, Volume 50 (September 1965), Seite 1296.
- [6] Das große Tafelwerk – Formelsammlung für Sekundarstufen I und II. 1. Auflage 2010, Cornelsen/Volk und Wissen Berlin, EAN 978-3-06-020760-2.