

Versuch EM

Praktikum zur physikalischen Chemie I

Verfasser 1: Maxim Gilsendegen

Matrikelnummer: 3650677

E-Mail-Adresse: 182513@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser 2: Jonathan Käfer

Matrikelnummer: 3650169

E-Mail-Adresse: st184262@stud.uni-stuttgart.de

Assistent: Friedrich Stemmler

Abgabedatum: 09.05.2023

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Theorie	1
2.1	Elektrochemische Zellen	1
2.1.1	Daniell-Element	1
2.1.2	Umkehrreaktion	2
2.2	Elektromotorische Kraft & Zellspannung	2
2.3	Nernst-Gleichung & Aktivitäten	3
2.4	Elektroden 1. und 2. Art	3
3	Versuchsdurchführung	4
3.1	Versuchsteil 1 - EMK eines Daniell-Elements	4
3.2	Versuchsteil 2 - EMK verschiedener Halbzellen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode	4
3.3	Versuchsteil 3 - EMK bei verschiedenen Verhältnissen von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	4
3.4	Versuchsteil 4 - Temperaturabhängigkeit der EMK	5
4	Messwerte	6
4.1	Versuchsteil 1	6
4.2	Versuchsteil 2	6
4.3	Versuchsteil 3	7
4.4	Versuchsteil 4	8
5	Auswertung	9
5.1	Versuchsteil 1	9
5.2	Versuchsteil 2	10
5.3	Versuchsteil 3	12
5.4	Versuchsteil 4	14
6	Fehlerbetrachtung	17
7	Zusammenfassung	18
8	Literatur	18

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch soll die elektromotorische Kraft (EMK) gemessen werden und ihre Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur experimentell ermittelt werden.

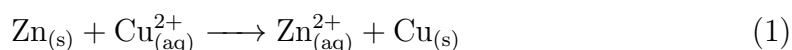
2 Theorie

2.1 Elektrochemische Zellen

Mit elektrochemischen Zellen ist es möglich elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln, dieser Prozess ist auch in die andere Richtung möglich. Hierbei laufen die Reduktion und Oxidation der Gesamtreaktion in separaten Halbzellen ab. Wie eine Halbzelle aufgebaut ist und wie eine solche elektrochemische Zelle funktioniert, wird anhand des Beispiels eines Daniell-Elements erklärt.

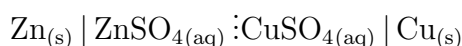
2.1.1 Daniell-Element

Das Daniell-Element besteht aus einer Kupfer- und einer Zink-Halbzelle. Eine Halbzelle besteht hierbei aus einer Elektrode, welche aus dem jeweiligen Metall besteht, welches in ein Elektrolyt, welches die jeweiligen Metall-Ionen beinhaltet, hier ZnSO_4 -Lösung und CuSO_4 -Lösung, getaucht wird. Beide Elektroden sind durch einen Verbraucher miteinander verbunden, wodurch es zu folgender RedOx-Reaktion kommt:



Hierbei werden Elektronen durch den Verbraucher von der Zink-Halbzelle zur Kupfer-Halbzelle transportiert, wodurch die Zinkelektrode an Masse verliert. Dabei geht festes Zink in Lösung, während die Kupferelektrode, durch das Abscheiden von Kupfer an dieser, an Masse dazugewinnt.

Das Zellsymbol des Daniell-Elements lautet:



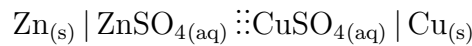
Hierbei steht Links die Oxidation und Rechts die Reduktion, wobei die Feststoffe beide jeweils außen stehen und die jeweiligen Elektrolyte durch eine gestrichelte Linie voneinander getrennt sind.

Die durchgezogenen Linien stehen für einen Phasenübergang, wie zum Beispiel:

Fest \rightarrow Flüssig. Die gestrichelte Linie steht hingegen für die räumliche Trennung zweier mischbaren Flüssigkeiten.

An jedem Strich besteht eine Potentialdifferenz, wobei die zwischen den Elektroden und Elektrolyten Elektrodenpotentiale genannt werden und die zwischen zwei Elektrolyten Diffusionspotentiale.

Das Diffusionspotential kommt zustande, da Anionen und Kationen unterschiedlich schnell durch die Lösung bewegt werden können. Um dieses Diffusionspotential zu minimieren, wird ein Stromschlüssel verwendet. Man schreibt also:



Hier wurde der Stromschlüssel nicht explizit zwischen die zwei gestrichelten Linien geschrieben

2.1.2 Umkehrreaktion

Um diese Reaktion umzukehren, also elektrische Energie in chemische umzuwandeln, wird eine gewisse Spannung angelegt. Diese überschreitet die Potentialdifferenz der Halbzellen. Somit kann Reaktionsgleichung 1 in Richtung der Edukte verlaufen.

2.2 Elektromotorische Kraft & Zellspannung

Nach Konvention wird zur Bestimmung der Potentialdifferenz E der galvanischen Zelle $E_{\text{ox}} = E_L$ von $E_{\text{red}} = E_R$ abgezogen, demnach ist die Gleichung:

$$E = E_R - E_L \quad (2)$$

Wird diese Potentialdifferenz ohne Stromfluss gemessen, so wird die elektromotorische Kraft (EMK) erhalten, dies kann durch ein hochohmiges Voltmeter oder das anschließen einer Spannung $U = E$ erreicht werden.

Unter Standardbedingungen wird folgende Formel verwendet um durch tabellierte Werte die EMK zu berechnen:

$$E^0 = E_R^0 - E_L^0 \quad (3)$$

2.3 Nernst-Gleichung & Aktivitäten

Die Aktivitäten der Lösungen können durch

$$a_i = f_i \frac{x_c}{x^0} \quad (4)$$

berechnet werden, wobei $x^0 = 1 \frac{\text{mol}}{1}$ ist und f_i ein stoffspezifischer Aktivitätskoeffizient ist.

Die Nernst-Gleichung nach den Aktivitäten a_i und den stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Ionen ν_i lautet:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right) \quad (5)$$

Beispielsweise wird die Potentialdifferenz zweier Halbzellen durch die Formel 2 berechnet, wobei für E_R und E_L jeweils die Nernst-Gleichung nach den Aktivitäten, Formel 5, eingesetzt wird, daraus resultiert:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right) \quad (6)$$

2.4 Elektroden 1. und 2. Art

Eine Elektrode 1. Art wurde zuvor bereits beschrieben, eine Elektrode 2. Art besitzt im Elektrolyt ein Lösungsgleichgewicht, da eine gesättigte Lösung mit etwas Feststoff im Elektrolyten in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Ionen steht. Da durch dieses Gleichgewicht das Elektrolyt bis zum kompletten Verbrauch des Feststoffes auf einer konstanten Konzentration gehalten wird, ist diese optimal, sofern ein konstantes Potential benötigt wird.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Versuchsteil 1 - EMK eines Daniell-Elements

Es wurde ein Daniell-Element aufgebaut, indem eine Kupferelektrode in eine 0.05 M CuSO_4 -Lösung und eine Zinkelektrode in eine 0.05 M ZnSO_4 -Lösung getaucht wurde, beide Halbzellen waren durch einen Stromschlüssel mit 2 M KNO_3 -Lösung verbunden. Die Kupferelektrode wurde an den Pluspol des hochohmigen Voltmeters angeschlossen, die Zinkelektrode an den Minuspol.

3.2 Versuchsteil 2 - EMK verschiedener Halbzellen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode

Eine Ag/AgCl-Elektrode wurde in ein Metallsulfat-Elektrolyt mit der dazugehörigen Metallelektrode getaucht, die Ag/AgCl-Elektrode wurde an den Minuspol des hochohmigen Voltmeters angeschlossen. Folgende Elektroden und die dazugehörigen Metallsulfat-Lösungen wurden verwendet:

Tab. 1: Verwendete Metallelektroden und die dazugehörigen Metallsulfat-Lösungen.

Metallelektrode	Metallsulfat-Lösung
Kupfer	CuSO_4 0.0005 M
Kupfer	CuSO_4 0.005 M
Kupfer	CuSO_4 0.05 M
Zink	ZnSO_4 0.05 M

Diese verwendeten Elektroden wurden jeweils an den Pluspol des Voltmeters angeschlossen.

3.3 Versuchsteil 3 - EMK bei verschiedenen Verhältnissen von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Eine an den Pluspol angeschlossene Platinelektrode und eine an den Minuspol des Voltmeters angeschlossene Ag/AgCl-Elektrode wurden in 50 ml einer 0.05 M

FeCl₃-Lösung getaucht, nach jeder Messung wurden 5 ml einer 0.05 M FeCl₂-Lösung dazugegeben, bis ein Gesamtvolumen von 50 ml an 0.05 M FeCl₂-Lösung hinzugegeben wurde.

3.4 Versuchsteil 4 - Temperaturabhängigkeit der EMK

Eine Knopfzelle (Typ SR 44) wurde auf 38.6 °C erhitzt und die EMK zum Start und während dem Abkühlungsprozess alle 2 Minuten notiert, bis zum letzten Wert bei 30 Minuten.

4 Messwerte

4.1 Versuchsteil 1

Für die Messung der EMK des Daniell-Elements, ergab sich 1.05626 V

4.2 Versuchsteil 2

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen EMK-Werte sortiert nach den jeweiligen verwendeten Metallsulfat-Lösungen nach Tabelle 1.

Tab. 2: Gemessene EMK-Werte in den jeweiligen Metallsulfat-Lösungen.

Metallsulfat-Lösung	Gemessene EMK [mV]
CuSO ₄ 0.0005 M	23.183
CuSO ₄ 0.005 M	40.474
CuSO ₄ 0.05 M	91.024
ZnSO ₄ 0.05 M	30.944

4.3 Versuchsteil 3

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Werte für die EMK bei den Mischverhältnissen von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Tab. 3: Gemessene EMK-Werte nach hinzugabe der jeweiligen Volumina an FeCl_2 -Lösung

$V \text{ FeCl}_2 \text{ [ml]}$	Gemessene EMK [V]
0	0.60273
5	0.58785
10	0.56044
15	0.54516
20	0.53672
25	0.53006
30	0.52304
35	0.51966
40	0.51552
45	0.51327
50	0.51012

4.4 Versuchsteil 4

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Werte der EMK und die Temperatur zur jeweiligen Zeit des Abkühlungsprozesses.

Tab. 4: Gemessene EMK-Werte und die jeweiligen Temperaturen nach Beginn des Abkühlungsprozesses.

ΔT nach Abkühlungsbeginn [min]	Temperatur [°C]	Gemessene EMK [V]
0	38.6	1.58944
2	38.6	1.58945
4	38.4	1.58951
6	37.5	1.58962
8	36.9	1.58972
10	36.3	1.58983
12	35.8	1.58991
14	35.0	1.59004
16	34.5	1.59013
18	34.0	1.59024
20	33.4	1.59032
22	32.9	1.59042
24	32.3	1.59050
26	31.8	1.59059
28	31.3	1.59067
30	30.9	1.59074

5 Auswertung

5.1 Versuchsteil 1

Für die Berechnung der theoretischen EMK des Daniell-Elements wurde Formel 6 verwendet, wobei hierfür zu erst die Aktivitäten mit den gegebenen Aktivitätskoeffizienten Aus Tabelle 6 berechnet werden mussten. Es ist $x^0 = 1 \frac{\text{mol}}{1}$ anzunehmen.

Tab. 5: Gegebene Aktivitätskoeffizienten und den berechneten Aktivitäten

Metallsulfat-Lösung	Aktivitätskoeffizient f_i	Aktivität a_i
CuSO ₄ 0.0005 M	0.7788	0.000389
CuSO ₄ 0.005 M	0.5305	0.0026525
CuSO ₄ 0.05 M	0.2113	0.010565
ZnSO ₄ 0.05 M	0.2701	0.013505

Am Beispiel der 0.0005 M CuSO₄-Lösung wurde die Aktivität berechnet, die weiter Werte können Tabelle 6 entnommen werden.

$$a_i = f_i \frac{x_c}{x^0} = 0.7788 \cdot \frac{0.0005 \frac{\text{mol}}{1}}{1 \frac{\text{mol}}{1}} = 0.7788 \cdot 0.0005 = 0.000389 \quad (7)$$

Das Einsetzen der Aktivitäten der 0.05 M CuSO₄ und 0.05 M ZnSO₄-Lösung in Formel 6, liefert mit $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = -0.75 \text{ V}$ und $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0.35 \text{ V}$:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right) = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} \right) \quad (8) \\ &= 0.35 \text{ V} - (-0.75 \text{ V}) + \frac{2478.86382 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485.33212 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \left(\frac{0.010565}{0.013505} \right) = 1.10 \text{ V} - 0.00185087994 \text{ V} \approx 1.0981 \text{ V} \end{aligned}$$

Die Abweichung der berechneten Spannung $U_{\text{Berechnet}} = 1.0981 \text{ V}$ von $U_{\text{Gemessen}} = 1.0562 \text{ V}$, beträgt:

$$d = \frac{E_{\text{Berechnet}} - E_{\text{Gemessen}}}{E_{\text{Berechnet}}} = \frac{1.0981 \text{ V} - 1.0562 \text{ V}}{1.0981 \text{ V}} \approx 0.0382 = 3.82 \% \quad (9)$$

Der berechnete Wert für die EMK liegt somit mit 3.82 % über dem gemessenen Wert.

5.2 Versuchsteil 2

Für die EMK des Daniell-Elements wird die gemessene Zellspannung bei Verwendung der 0.05 M ZnSO_4 -Lösung von der gemessenen Zellspannung bei Verwendung der 0.05 M CuSO_4 -Lösung abgezogen.

$$E_{\text{Daniell-Element}} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+} \text{ 0.05 M}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+} \text{ 0.05 M}} = 91.024 - 30.944 \text{ mV} = 60.0804 \text{ mV} \approx 0.0601 \text{ V} \quad (10)$$

Die Abweichung vom gemessenen Wert der EMK aus dem Versuchsteil 1 beträgt:

$$d = \frac{E_{\text{Gemessen}} - E_{\text{Daniell-Element}}}{E_{\text{Gemessen}}} = \frac{1.0562 \text{ V} - 0.0601 \text{ V}}{1.0562 \text{ V}} \approx 0.9431 = 94.32 \% \quad (11)$$

Da dieser Wert eine starke Abweichung aufweist, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um einen Fehler handelt, dieser wird in der Fehlerbetrachtung näher diskutiert.

Die berechneten Aktivitäten sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Mit den Aktivitäten a_i lautet die aufgestellte Nernst-Gleichung mit der Gleichung 6 durch Einsetzen in Gleichung 2:

$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Ag|Ag}^+} \quad (12)$$

$$E_{\text{Cu|Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu|Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \quad (13)$$

$$E_{\text{Ag|Ag}^+} = E_{\text{Ag|Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) \quad (14)$$

Somit:

$$E = E_{\text{Cu|Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) - E_{\text{Ag|Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) \quad (15)$$

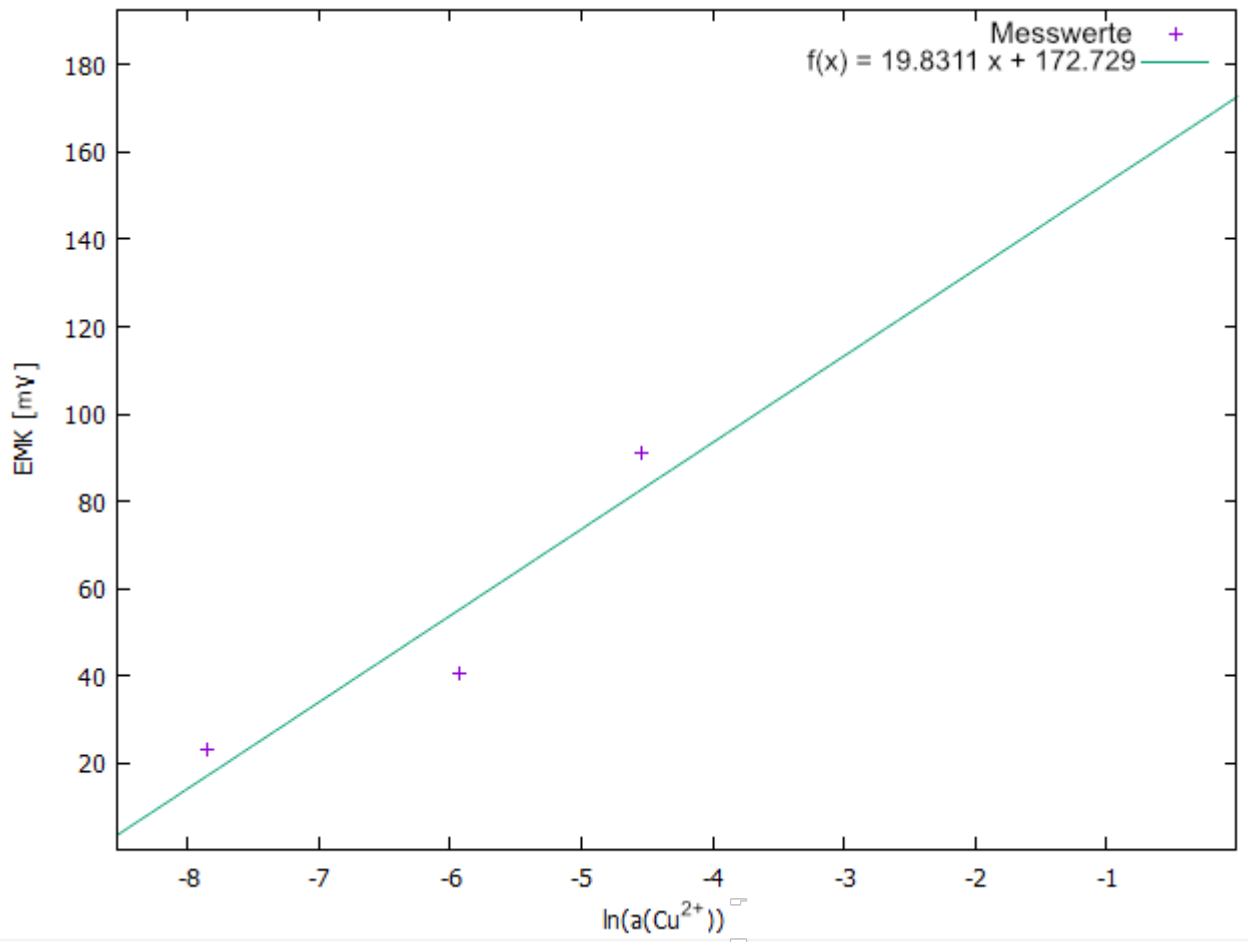


Abb. 1. Gemessene Werte für die EMK in mV nach $\ln(a(\text{Cu}^{2+}))$

Mit Gleichung 12 gilt:

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - E \quad (16)$$

Wobei E dem y -Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 1 entspricht.

$$f(x) = 19.8311x + 172.729 \quad (17)$$

Der y -Achsenabschnitt ergibt mit dieser Funktion:

$$f(0) = 172.729 \text{ (mV)} \quad (18)$$

Mit $E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.35 \text{ V}$ ergibt Gleichung 16:

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = 0.35 \text{ V} - 0.172729 \text{ V} = 0.177271 \text{ V} \quad (19)$$

Über die Löslichkeit lässt sich die Nernst-Gleichung umformulieren:

$$K_L = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) \quad (20)$$

Nach $a(\text{Ag}^+)$ umgestellt:

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)} \quad (21)$$

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)} \quad (22)$$

Mit $K_L = 1.7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $a(\text{Cl}^-) = 1$ und $E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^0 = 0.80 \text{ V}$ ergibt sich hierfür:

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = 0.80 \text{ V} + \frac{2478.86382 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{96485.33212 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln(1.7 \cdot 10^{-10}) \approx 0.2221 \text{ V} \quad (23)$$

Somit ergibt sich für die Abweichung von:

$$d = \frac{E_{\text{Berechnet}} - E_{\text{Gemessen}}}{E_{\text{Berechnet}}} = 20.18 \% \quad (24)$$

5.3 Versuchsteil 3

Für die Berechnung des Standardpotentials $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}}^0$, werden die gemessenen Werte für die EMK aus Tabelle 3 gegen $\ln(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}})$ aufgetragen und der y -Achsenabschnitt bestimmt.

Die Konzentration einer Lösung des Stoffes A , von dem ein Volumen V_A in eine Lösung des Stoffes B mit einem Volumen V_B überführt wird, wobei beide Stoffe eine zuvor bekannte Konzentration c_A und c_B haben, kann wie folgt berechnet werden:

$$n_A = c_A V_A \quad (25)$$

$$c_{A \text{ in } B} = \frac{n_A}{V_{\text{Ges}}} \quad (26)$$

Werden also 0.005 l Fe^{2+} zu 0.05 l Fe^{3+} gegeben, ist die Konzentration von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0.005 \text{ l} = 0.00025 \text{ mol} \quad (27)$$

$$c_{\text{Fe}^{2+} \text{ in } \text{Fe}^{3+}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{Ges}}} = \frac{0.00025 \text{ mol}}{0.055 \text{ ml}} \approx 0.0045 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (28)$$

Tab. 6: EMK in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnis von $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$

Gesamtvolumen V [l]	$V(\text{Fe}^{2+})$ [l]	$c(\text{Fe}^{2+})$ [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$]	$c(\text{Fe}^{3+})$ [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$]	EMK [V]
0.05	0	0	0.05	0.60273
0.055	0.005	0.0045	0.0455	0.58785
0.06	0.01	0.0083	0.0418	0.56044
0.065	0.015	0.0115	0.0385	0.54516
0.07	0.02	0.0143	0.0357	0.53672
0.075	0.025	0.0167	0.0333	0.53006
0.08	0.03	0.0188	0.0313	0.52304
0.085	0.035	0.0206	0.0294	0.51966
0.09	0.04	0.0222	0.0278	0.51552
0.095	0.045	0.0237	0.0263	0.51327
0.1	0.05	0.025	0.025	0.51012

Mit den Werten aus der Tabelle wird die gemessene EMK gegen $\ln(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}})$ aufgetragen.

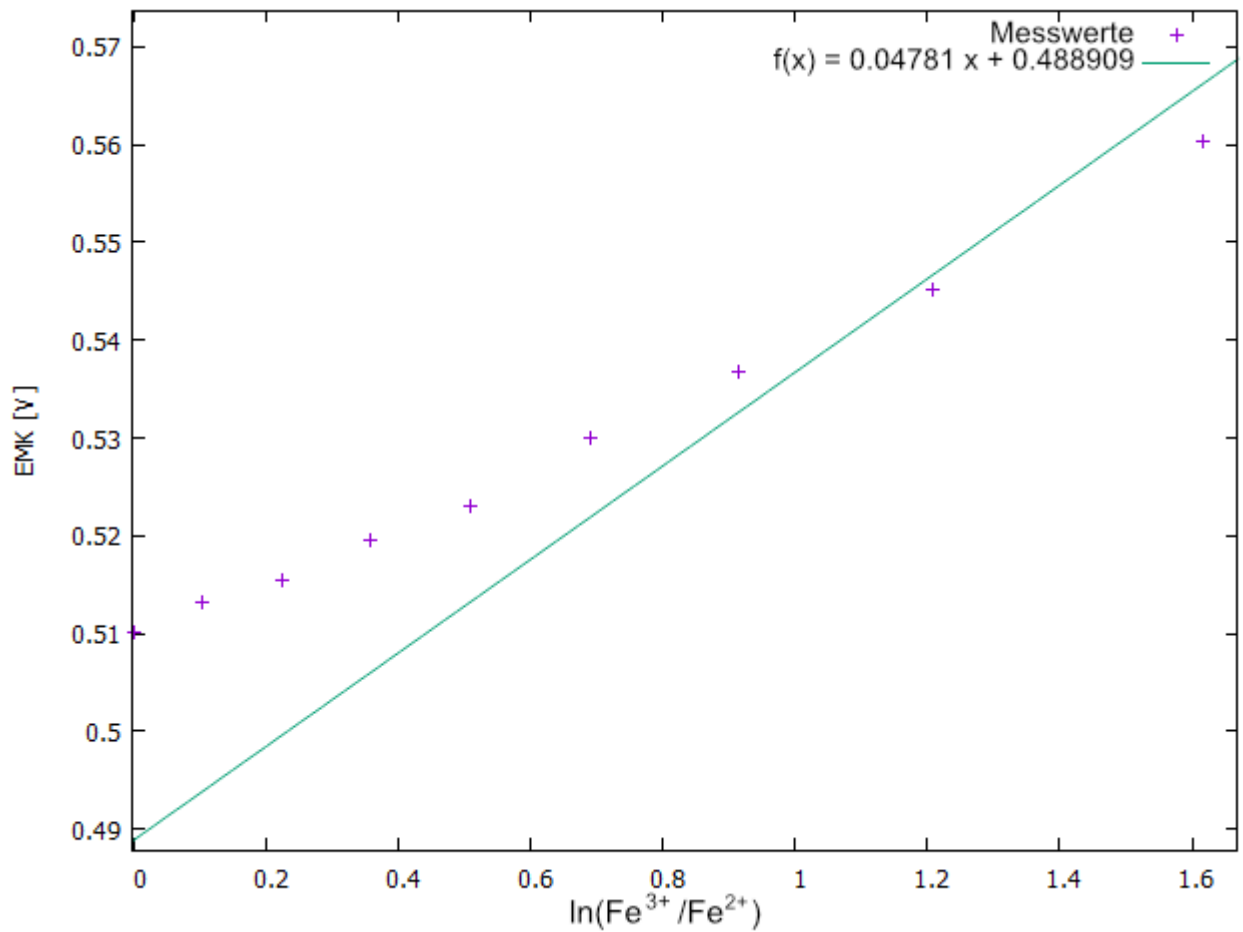


Abb. 1. Gemessene Werte für die EMK in mV nach $\ln(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}})$

Für die Bestimmung von $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0$ wird die Gleichung 3 wie nach Gleichung 16 umgestellt.

Für $E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = 0.2221 \text{ V}$ und E_y -Achsenabschnitt sieht die Gleichung wie folgt aus:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = E_{y\text{-Achsenabschnitt}} + E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = 0.488909 \text{ V} + 0.2221 \text{ V} \approx 0.7110 \text{ V} \quad (29)$$

Die Abweichung vom Literaturwert $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 0.771 \text{ V}$ beträgt:

$$d = \frac{E_{\text{Literatur}} - E_{\text{Berechnet}}}{E_{\text{Literatur}}} = 7.78 \% \quad (30)$$

5.4 Versuchsteil 4

Betrachtet man das nachfolgende Diagramm, fällt auf, dass mit hoher Temperatur eine niedrigere Spannung gemessen wird. Beim Abkühlen der Knopfzelle, kann

eine höhere Spannung gemessen werden.

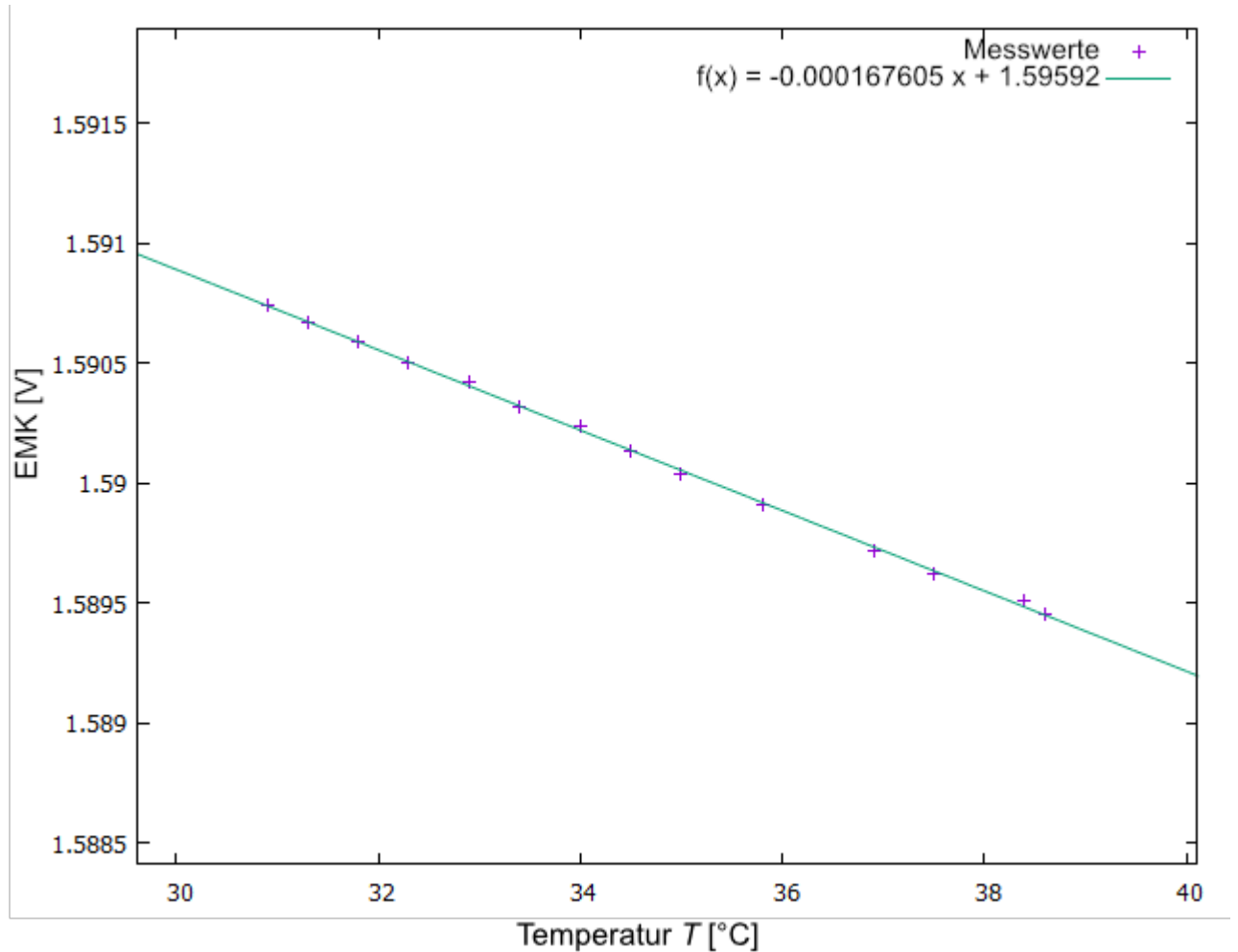


Abb. 3. Abbildung des gemessenen Potentials nach der Temperatur.

Für die molare Reaktionsenthalpie ergibt sich:



Für die Berechnung der molaren Reaktionsentropie kann folgende Formel genutzt werden:

$$\Delta_r S_m = z \cdot F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (32)$$

Mit eingesetzten Entropiewerten ergibt sich beim Übergang von zwei Elektronen:

$$\Delta_r S_m = 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \left(-0.000168 \frac{\text{V}}{\text{K}} \right) = -32,419 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (33)$$

Für die molare Reaktionsenthalpie gilt:

$$\Delta_r H_m = -z \cdot F \cdot \left(E - T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \right)_p \quad (34)$$

Entnimmt man $(E - T \cdot (\frac{\partial E}{\partial T}))_p$ graphisch aus Abbildung 3, so ergibt sich:

$$\Delta_r H_m = -2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1.5959 \text{V} = -307.960 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (35)$$

Für die Reaktion der Knopfzelle gilt als Formel für die standard Reaktionsentropie:

$$\Delta_r S_m^0 = (2 \cdot S_m^0(\text{Ag}) + S_m^0(\text{ZnO})) - (S_m^0(\text{Ag}_2\text{O}) + S_m^0(\text{Zn})) \quad (36)$$

In der Literatur finden sich folgende Werte für Silber, Zink, Silberoxid und Zinkoxid:

$$S_m^0(\text{Ag}) = 43 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (37)$$

$$S_m^0(\text{Zn}) = 42 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (38)$$

$$S_m^0(\text{ZnO}) = 44 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (39)$$

$$S_m^0(\text{Ag}_2\text{O}) = 121 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (40)$$

Setzt man diese Werte ein, so ergibt sich:

$$\Delta_r S_m^0 = \left(2 \cdot 43 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 44 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) - \left(42 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 121 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = -33 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (41)$$

Für die Abweichung ergibt sich somit:

$$d = \frac{-33 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - (-32.419 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})}{33 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = -0.0176 = -1.76\% \quad (42)$$

Die Abweichung vom Literaturwert ist somit 1.76%. Für die standard Reaktionsenthalpie gilt:

$$\Delta_r H_m^0 = (2 \cdot \Delta_B H^0(\text{Ag}) + \Delta_B H^0(\text{ZnO})) - (\Delta_B H^0(\text{Ag}_2\text{O}) + \Delta_B H^0(\text{Zn})) \quad (43)$$

Die Literaturwerte für die standard Bildungsenthalpie von Silber, Zink, Silberoxid und Zinkoxid sind:

$$\Delta_{\text{B}}H^0(\text{Ag}) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (44)$$

$$\Delta_{\text{B}}H^0(\text{Zn}) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (45)$$

$$\Delta_{\text{B}}H^0(\text{Ag}_2\text{O}) = -31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (46)$$

$$\Delta_{\text{B}}H^0(\text{ZnO}) = -348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (47)$$

Setzt man diese Werte in die Formel ein, so ergibt sich:

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0 = (2 \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (-31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -317 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (48)$$

Für die Abweichung ergibt sich:

$$d = \frac{-317 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-307.960 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{317 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 0.0285 = 2.85\% \quad (49)$$

Die Abweichung des gemessenen Werts vom Literaturwert beträgt 2.85%.

6 Fehlerbetrachtung

Im ersten und zweiten Teilversuch wurden von vorherigen Gruppen angefertigte Lösungen genutzt. Diese können von der vorgegebenen Konzentration abweichen. Die Leistung der Zelle fällt ebenfalls, sobald der Stromkreis geschlossen wurde, wodurch der erste abgelesene Wert nicht dem eigentlichen entspricht.

Im dritten Teilversuch wurden ebenfalls vorgefertigte Lösungen genutzt. Es wurde ebenfalls eine Silberchlorid Elektrode genutzt, welche theoretisch einen konstanten Wert liefern sollte, allerdings bei der Partnergruppe andere Werte lieferte.

Im vierten Versuchsteil kamen Fehler zustande, indem die Spannung und die Temperatur nicht exakt zeitgleich abgelesen werden konnten. Ebenso konnte nicht sichergestellt werden, dass die Knopfzelle noch nicht durch beispielsweise Temperatur geschädigt worden ist.

7 Zusammenfassung

Im ersten Versuchsteil wurde das Daniell-Element untersucht und eine Spannung von 1,0562 V gemessen. Diese wurde mit der berechneten Spannung von 1,0981 V des Daniell-Elements verglichen. Da die Stromstärke bei null liegt, konnten Spannung und Elektromotorische Kraft gleichgesetzt werden. Die Abweichung vom berechneten Wert beträgt 3,82%.

Im zweiten Teilversuch wurden die beiden Halbzellen des Daniell-Elements getrennt betrachtet. Dazu wurde eine Silberchlorid Halbzelle statt einer Wasserstoffelektrode als Referenz genutzt. Als Elektrolyt wurde dabei eine Kupfersulfat Lösung für die Kupfer Elektrode genommen, sowie eine Zinksulfat Lösung für die Zink Elektrode. Es ergibt sich für die Silber-Silberchlorid Elektrode ein Elektrodenpotential von 0,2221 V. Verglichen mit dem Literaturwert ergibt sich eine Abweichung von 20,18%.

Im dritten Teilversuch wurde das Verhalten von Elektroden beim Vermischen mit anders geladenen Ionen des selben Atoms in ein Elektrolyt. Dabei wurde deutlich, dass die Leistung einer Halbzelle dadurch beeinträchtigt wird. Das Elektrodenpotential fiel dabei stetig. Verglichen mit dem Literaturwert ergibt sich eine Abweichung von 7,78%.

Im vierten Teilversuch wurde die Wärmeempfindlichkeit einer Knopfzelle betrachtet. Dazu wurde eine Knopfzelle auf 40°C erwärmt und anschließend wurden beim Abkühlen sowohl Spannung als auch Temperatur gemessen. Es wurde beobachtet, dass eine kühlere Knopfzelle eine etwas höhere Spannung liefert als eine warme Knopfzelle. Der Spannungsunterschied beläuft sich hierbei auf $-32,419 \frac{J}{mol \cdot K}$. Verglichen mit dem Literaturwert ergibt sich eine Abweichung von 2,85%.

8 Literatur

[1] Skript: Versuch EM EMK; Stand 8.5.2023