

Physikalisch-Chemische Praktika

Daniell-Element

1 Grundlagen

Das Daniell-Element ist eine elektrochemische Stromquelle, die heute technisch irrelevant ist, die aber noch eine didaktische Rolle spielt.

Eine graphische Darstellung des Daniell-Elementes finden Sie in der Abbildung 1.

In diesem Praktikumsversuch sollen Sie das Daniell-Element experimentell charakterisieren.

An den Elektroden des Daniell-Elementes laufen die folgenden Elektrodenprozesse ab:



Unter Standardbedingungen lässt sich am Daniell-Element eine Spannung von 1,1 V ablesen:

$$\Delta E_0 = E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,1 \text{ V.}$$

Daniell-Element

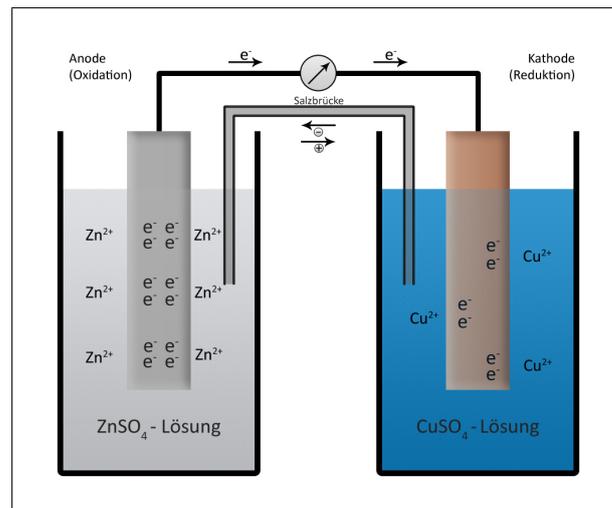


Abbildung 1: Daniell-Element (Quelle: de.wikipedia.org)

Diese Standardzellspannung wird in einer real betriebenen Zelle durch 2 Faktoren modifiziert:

1. die verwendeten Konzentrationen in beiden Zellen können von den Standardbedingungen abweichen;
2. die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle variieren mit dem Betrieb der Zelle.

Diejenigen Abweichungen von der Standardzellspannung, die in Folge des Stromflusses (also des Betriebs der Zelle) auftreten, werden als Überspannung bezeichnet. Die Überspannung hat mannigfache Ursachen, die in der Elektrochemie eingehend untersucht werden.

Damit ein Strom fließt, muss der Stromkreis im Daniell-Element geschlossen werden. Dies erfolgt durch einen *Stromschlüssel* - hierbei handelt es sich um ein U-Rohr aus Glas, das mit einem geeigneten Elektrolyten gefüllt ist und durch ein Diaphragma gegen die Umgebung abgegrenzt ist.

Im Rahmen dieses Praktikumsversuches interessieren wir uns insbesondere für solche Änderungen der Zellspannung, die durch Spannungsabfälle am inneren Widerstand R_i der Zelle zu Stande kommen. Zum Verständnis dieser Vorgänge ist eine Kenntnis des Ohmschen Gesetzes unabdingbar.

1.1 Das Ohmsche Gesetz

- Jeder materielle Körper setzt dem Stromfluss einen elektrischen Widerstand R entgegen, der den Stromfluss hemmt. Dieser Widerstand wird definiert als das Verhältnis zwischen der an den Körper angelegten elektrischen Spannung und dem Stromfluss, der aus dem Anliegen dieser Spannung folgt: $R = U/I$.
- Das *Ohmsche Gesetz* besagt, dass der elektrische Widerstand R unabhängig von der angelegten Spannung ist, also eine Konstante darstellt:

$$R = \frac{U}{I} = \text{const} \quad (1)$$

Ein solcher Widerstand wird als *Ohmscher Widerstand* bezeichnet.

Wenn der Widerstand von der angelegten Spannung unabhängig ist, ergibt sich in einer Stromspannungskurve eine Gerade. In sehr vielen und wichtigen Fällen weichen aber solche Kurven von einem linearen Verlauf sehr deutlich ab. Dann gilt für den betreffenden Widerstand also das Ohmsche Gesetz nicht. Aber es gilt immer noch, dass der Widerstand $R = U/I$. Nur ist dann R keine Konstante mehr. Die Abbildung 2 zeigt als Beispiel einen Ohmschen Widerstand (gerade Stromspannungskurve) und eine Glühbirne (wegknickende Stromspannungskurve).

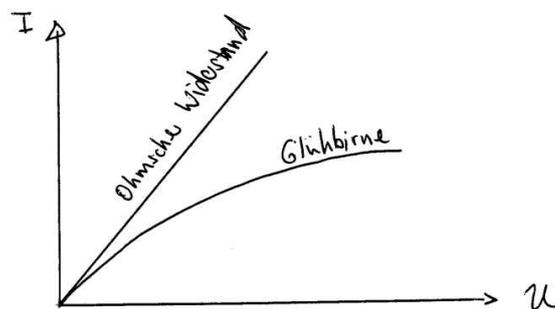


Abbildung 2: Strom-Spannungskurve (Kennlinie) eines Ohmschen Widerstandes (Gerade) und einer Glühbirne, die sich nicht wie ein Ohmscher Widerstand verhält. Bitte beachten Sie, dass die Steigung der Kurve $I = I(U)$, die hier aufgetragen ist, als Steigung den Kehrwert des Widerstandes enthält.

1.2 Mehrere Widerstände im Stromkreis

1. Reihenschaltung: beide Widerstände werden vom gleichen Strom durchflossen (keine elektrischen Abzweigungen), siehe Abb. 3.

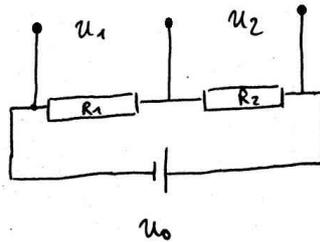


Abbildung 3: Reihenschaltung zweier Widerstände R_1 und R_2 .

- a) Der Gesamtwiderstand ist bei einer Reihenschaltung gleich der Summe der Einzelwiderstände:

$$R = R_1 + R_2 + \dots = \sum_i R_i. \quad (2)$$

- b) Für eine gegebene Spannung U ergibt sich der fließende Strom bei Reihenschaltung von Widerständen:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U}{\sum_i R_i}. \quad (3)$$

- c) An jedem Widerstand in der Reihe fällt eine Spannung ab. Für die einzelnen Spannungen U_i gilt, wenn U_0 die Gesamtspannung ist:

$$U_i = U_0 \cdot \frac{R_i}{R} \quad (4)$$

Speziell bei zwei in Reihe geschalteten Widerständen R_1 und R_2 gilt:

$$U_1 = U_0 \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

und

$$U_2 = U_0 \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2}.$$

Eine Anordnung aus zwei in Reihe geschalteten Widerständen an einer gemeinsamen Spannungsquelle wird als *Spannungsteiler* bezeichnet. Die anliegende Spannung U_0 wird in die an den Widerständen R_1 und R_2 abfallende Spannung U_1 und U_2 aufgeteilt.

1.3 Innenwiderstand und Klemmspannung

Unterscheidung *ideale Spannungsquelle* ↔ *reale Spannungsquelle*.

- **Ideale** Spannungsquelle: liefert unabhängig vom angelegten Widerstand immer die gleiche Spannung.
- **Reale** Spannungsquelle: die Spannung *fällt* mit wachsendem Strom. An einem kleinen Widerstand misst man eine kleinere Spannung als an einem großen Widerstand.
- Ursache: jede reale Spannungsquelle weist einen *Innenwiderstand* R_i auf. Ihr Aufbau lässt sich daher in einem Ersatzschaltbild wie in der Abbildung 4 darstellen.

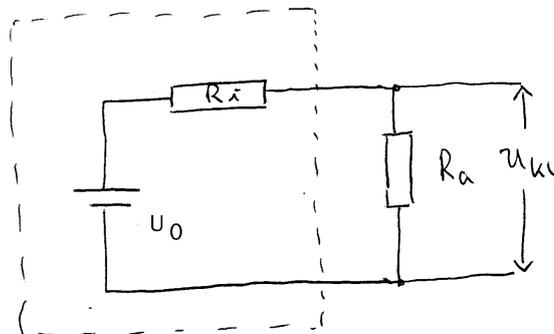


Abbildung 4: Eine Spannungsquelle lässt sich in einem Ersatzschaltbild darstellen als Reihenschaltung aus einer idealisierten Spannungsquelle mit der Leerlaufspannung U_0 und dem Innenwiderstand R_i . Der gestrichelte Bereich entspricht der realen Spannungsquelle. Außerhalb der Quelle (also außerhalb des gestrichelten Bereiches) misst man an einem Lastwiderstand R_a nur die Klemmspannung U_{kl} . Die Größe von U_{kl} hängt neben R_i auch von R_a ab, da R_a mit R_i einen Spannungsteiler bildet.

Hierbei ist R_i der Innenwiderstand und U_{kl} die *Klemmspannung* der Spannungsquelle.

Es gilt die folgende wichtige Gleichung:

$$U_{kl} = U_0 - R_i \cdot I.$$

Daniell-Element

Tragen wir die Klemmspannung über der Belastungsstromstärke auf, so erhalten wir eine Gerade, deren Steigung den Innenwiderstand der Spannungsquelle und deren Achsabschnitt die Leerlaufspannung ergibt. Der Strom I kann durch Messung der Klemmspannung U_{kl} bei bekannten Lastwiderständen gemessen werden:

$$I = \frac{U_{kl}}{R_a}$$

Der Zusammenhang zwischen Klemmspannung und fließendem Strom wird in der Abbildung 5 deutlich.

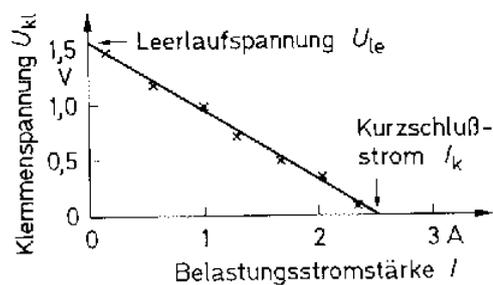


Abbildung 5: Klemmspannung als Funktion der Belastungsstromstärke I . Experimentell variiert man R_a (Belastungswiderstand) und misst U_{kl} .

Messung einer elektrochemischen Zelle unter Last Wir nutzen einen sogenannten Dekadenwiderstand, mit dem man praktisch beliebige Widerstände einstellen kann. Wir messen die Spannung an der Spannungsquelle („Klemmspannung“), die auftritt, wenn man unterschiedliche Widerstände anlegt. Diese Widerstände können als elektrische Verbraucher aufgefasst werden.

Die graphische Auftragung der Daten ergibt das in der Abb. 6 dargestellte Bild.

Nach dem Ohmschen Gesetz können wir aus der Klemmspannung und dem Widerstand auch den Strom berechnen: $I = \frac{U}{R}$, wobei wir für U die Klemmspannung (gemessene Spannung), für R den Lastwiderstand nutzen, an dem die Klemmspannung abfällt.

Berechnen wir aus U und R den fließenden Strom und tragen U über I auf, so erhalten wir die in der Abb. 7 dargestellten Ergebnisse.

Die Punkte in Abb. 7 streuen stark um die Ausgleichsgerade, da die Spannungsquelle instabil ist (technische Spannungsquellen werden mit großem Aufwand sta-

Daniell-Element

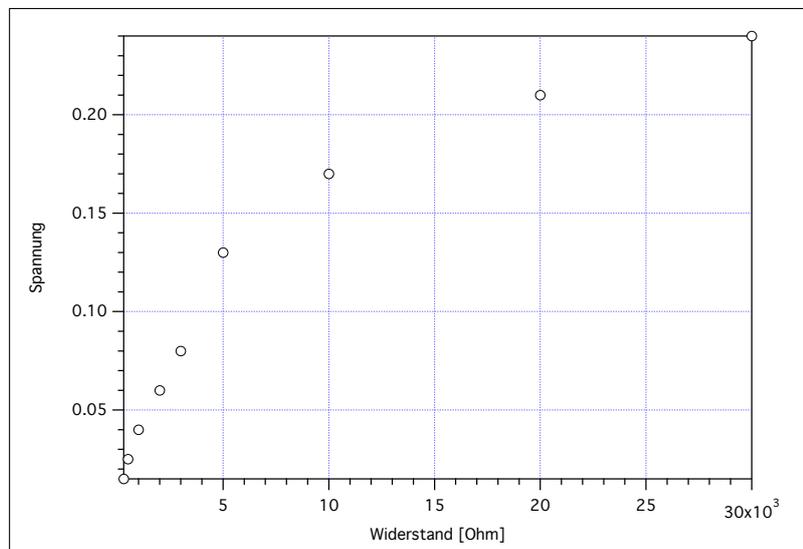


Abbildung 6: Spannung einer elektrochemischen Quelle als Funktion des Lastwiderstandes. Die gezeigten Werte können je nach Zelle sehr stark variieren. Es muss daher ein breiter Widerstandsbereich gemessen werden.

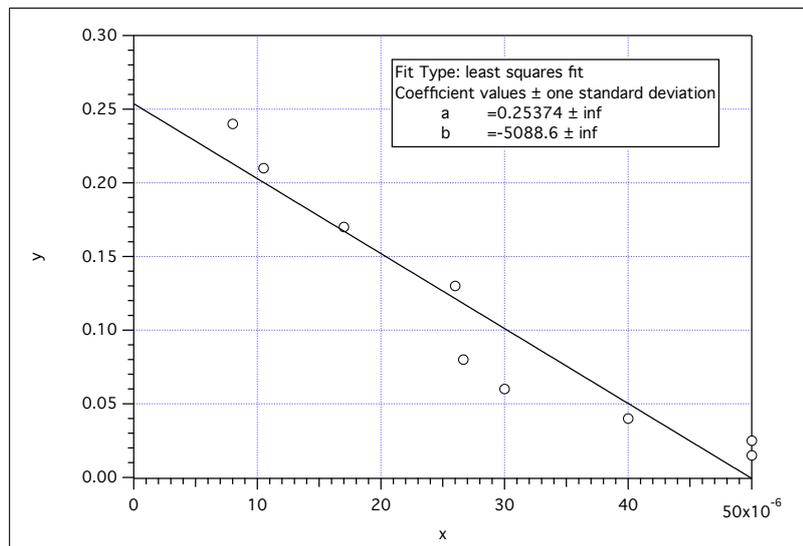


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Klemmspannung über dem fließenden Strom, vgl. Abb. 5.

Daniell-Element

bilisiert). Wir entnehmen der Abbildung aus der Steigung der Ausgleichsgeraden einen Innenwiderstand der Zelle von ca. 5000Ω .

Das Produkt aus Strom und Spannung wird als elektrische Leistung bezeichnet:
 $P = U \cdot I$.

Berechnen wir aus den Werten der Ausgleichsgeraden U und dem entsprechenden Strom die elektrische Leistung P und tragen diese über dem Lastwiderstand auf, so finden wir die Darstellung in der Abb. 8. Beachten Sie, dass die Kurve ein Maximum durchläuft, das den Innenwiderstand der Zelle angibt.

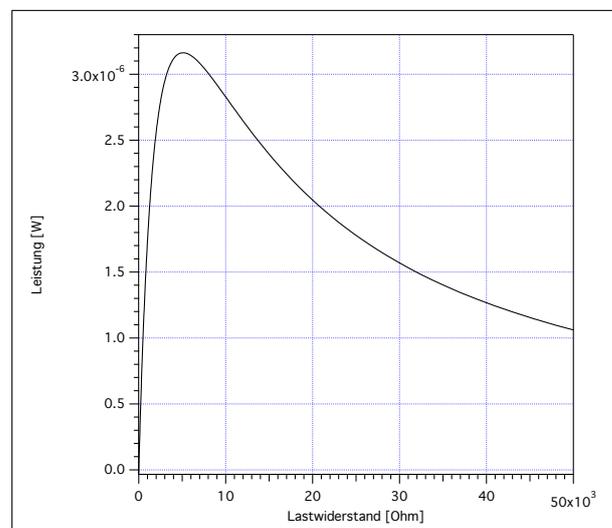


Abbildung 8: Leistung einer Spannungsquelle als Funktion des Lastwiderstandes.

2 Durchführung

1. Tauchen Sie die beiden Metallelektroden in die jeweilige 1-molare Lösung - diese soll mit einem Magnetrühre gerührt werden. Achten Sie darauf, dass die Elektroden stabil gehalten werden, damit sich nicht die Eintauchfläche ändert (dies würde den Stromfluss ändern!).
2. Verbinden Sie die Anschlusskabel an den Elektroden mit einem Dekadenwiderstand, stellen Sie diesen zunächst auf einen Widerstand von $1 \text{ M}\Omega$.
3. Schalten Sie ein Spannungsmessgerät parallel zu dem Dekadenwiderstand - verwenden Sie ein hochohmiges, digitales Voltmeter.
4. Verbinden Sie die beiden ionischen Lösungen mit einer Salzbrücke, die den Stromkreis zwischen den beiden Lösungen schließt.

5. Beginnen Sie Ihre Messung, in dem Sie die Zellspannung als Funktion des Dekadenwiderstandes messen. Tragen sie die Messpunkte entweder mit einem Computerprogramm (Tabellenkalkulation) oder auf Millimeterpapier auf, so dass Sie die Änderung der Spannung graphisch verfolgen können. Erhöhen Sie die Dichte der Messpunkte, wenn die Spannung merklich kleiner wird. Sie sollten ca. 50 Messpunkte aufnehmen.

3 Auswertung

1. Stellen Sie die Zellspannung als Funktion des Lastwiderstandes graphisch dar (vgl. Abb. 6).
2. Tragen Sie die Zellspannung als Funktion des fließenden Stromes graphisch dar (vgl. Abb. 7). Nutzen Sie zur bestimmung des Stromflusses die Gleichung $I = \frac{U}{R}$. Als Spannung wird die gemessene Klemmspannung, als Widerstand der angelegte Lastwiderstand genutzt.
3. Legen Sie durch die in der Abb. 7 eingetragenen Punkte eine Ausgleichsgerade und bestimmen Sie deren Steigung. Ermitteln Sie daraus den Innenwiderstand der Spannungsquelle.
4. Tragen Sie entsprechend der Abb. 8 die elektrische Leistung über dem Lastwiderstand auf. Die elektrische Leistung erhalten Sie durch Multiplikation der Klemmspannung bei gegebenem Lastwiderstand mit dem dann fließenden Strom. Bei welchem Lastwiderstand durchlaufen die Werte ein Maximum?