

## Messung des Innenwiderstands einer Batterie

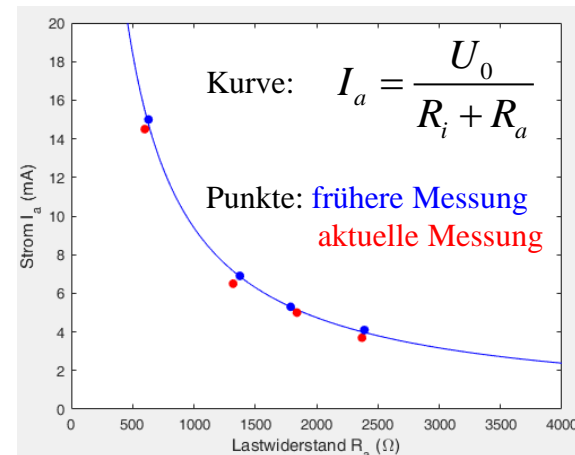
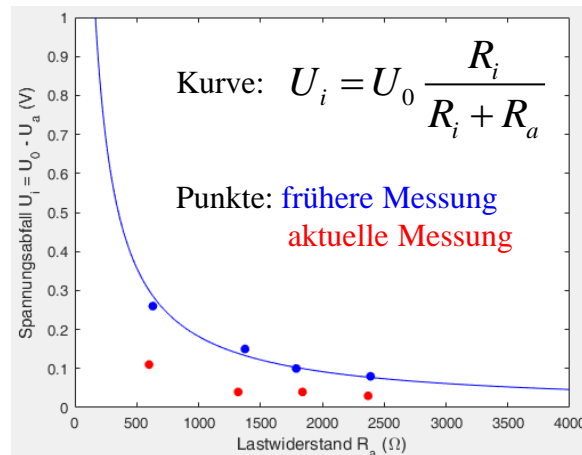
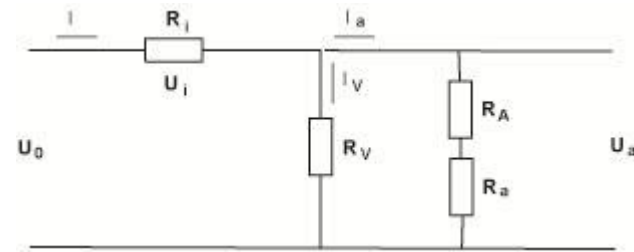
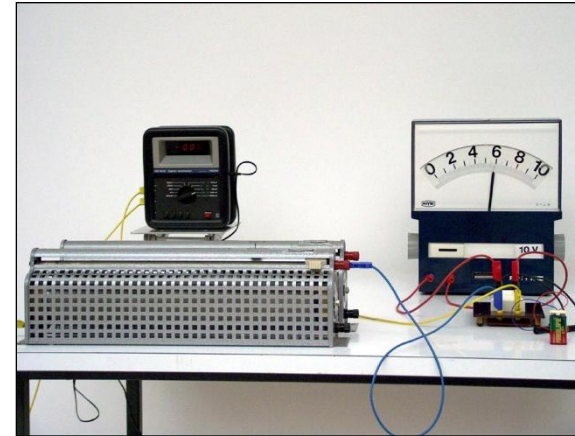
Der Strom  $I_a$  fließt durch einen Lastwiderstand  $R_a$ . Wenn der Widerstand  $R_V$  eines zu  $R_a$  parallel geschalteten Spannungsmessgeräts als sehr groß und der Widerstand  $R_A$  des Amperemeters als vernachlässigbar klein angenommen werden kann, gilt für den Innenwiderstand

$$R_i = \frac{U_i}{I_a} = \frac{U_0 - U_a}{I_a} = (U_0 - U_a) \frac{R_a}{U_a} = \frac{U_0 - R_a \cdot I_a}{I_a}$$

Die Größen  $U_a$  und  $I_a$  werden für verschiedene Lastwiderstände  $R_a$  gemessen.  $U_0$  ist die Spannung ohne Belastungswiderstand und wird Leerlaufspannung oder auch "elektromotorische Kraft" (EMK) genannt.  $U_a$  ist die sogenannte Klemmenspannung.

Unten:  $U_i$  und  $I_a$  als Funktion des Lastwiderstands unter der Annahme  $R_i = 19,4 \Omega$  zusammen mit einer früheren Messung (Versuchsanleitung, blaue Punkte) und der aktuellen Messung aus der Vorlesung (rote Punkte). Die aktuellen Stromwerte sind

mit der früheren Messung konsistent, die aktuellen Spannungswerte eher mit einem Innenwiderstand von  $8 \Omega$ . Diese unverstandene Inkonsistenz ist Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten.



## Galvanische Elemente (elektrochemische Zellen)

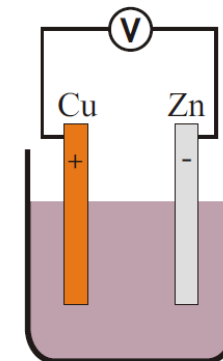
sind Anordnungen aus zwei Elektroden in einem Elektrolyten. Bei Primärelementen verbrauchen sich die beteiligten Substanzen, sie nicht regenerierbar (**Batterien**, von frz. battre = hauen, prügeln, dreschen, raufen etc.). Sekundärelemente sind, wenngleich nicht beliebig oft, regenerierbar (**Akkumulatoren**).

Ein Elektrolyt ist eine chemische Verbindung, die als Lösung in Ionen dissoziiert ist. Ein in einen Elektrolyten getauchtes Metall gibt in begrenztem Maße positive Ionen ab und wird durch die verbleibenden Elektronen negativ. An der Grenzfläche entsteht ein elektrisches Potenzial, das einen für jedes Metall charakteristischen Wert hat. Das Verhältnis der Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  beiderseits der Grenzfläche genügt einer Boltzmann-Verteilung und es entsteht eine Potenzialdifferenz (Spannung  $U$ ) gemäß

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(-\frac{e \cdot U}{k_B \cdot T}\right) \quad \rightarrow \quad U = -\frac{k_B \cdot T}{e} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{Nernst-Gleichung})$$

wobei  $e$  die (positive) Elementarladung und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Die Potenzialdifferenz ist nicht direkt messbar, wohl aber die Spannung zwischen zwei verschiedenen Metallen im selben Elektrolyten. Durch Definition der Spannung 0 V für eine Normal-Wasserstoff-Elektrode (von Wasserstoff umspülte Platin-Elektrode in einer Säure unter bestimmten Bedingungen) ergibt sich die sog. Spannungsreihe (z.B. Cu +0,35 V, Zn -0,76 V), wobei das Metall mit dem höheren Wert als "edler" bezeichnet wird (vgl. "Edelmetalle" wie z.B. Au oder Ag).

In einem Elektrolyten besteht ein Stromfluss zwischen zwei gleichen eingetauchten Metallen, wenn man zwischen ihnen eine Spannung anlegt. Dabei wandern die Ionen des Elektrolyten und werden an den Elektroden abgeschieden oder steigen als Gas auf (Elektrolyse). Die Elektronenabgabe nennt man **Oxidation**, die Elektronenaufnahme **Reduktion**. Beides zusammen wird als **Redoxreaktion** bezeichnet.



## Faradaysche Gesetze

1. Die abgeschiedene Masse  $m$  ist proportional zur durchgegangenen Ladung  $Q$

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad A: \text{ elektrochemisches Äquivalent.}$$

2. Die abgeschiedene Masse ist proportional zur Atommasse und umgekehrt proportional zur Wertigkeit. Um 1 Mol eines einwertigen Stoffes abzuscheiden, wird die Ladungsmenge

$$Q / \text{mol} = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} = F = 96487 \text{ C/mol} \quad (\text{Faraday-Konstante})$$

benötigt. Für  $n$  Mole eines  $z$ -wertigen Stoffes benötigt man die Ladung  $Q = n \cdot z \cdot F$



Michael Faraday  
1791-1865

## Elektrolytische Leitfähigkeit

in einem elektrischen Feld  $E = U/d$  mit der Spannung  $U$  zwischen zwei Platten im Abstand  $d$

$$j_{\pm} = e \cdot z_{\pm} \cdot n_{\pm} \cdot v_{\pm} \quad \text{mit} \quad v_{\pm} = \mu_{\pm} \cdot E$$

$$j = j_+ + j_- = e \cdot (z_+ \cdot n_+ \cdot \mu_+ + z_- \cdot n_- \cdot \mu_-) \cdot E = \sigma \cdot E$$

z.B.

$$\mu(\text{Na}^+) = 4,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \quad \mu(\text{Cl}^-) = 6,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$$

(bei hohen Konzentrationen kann man nicht mehr davon ausgehen, dass der gelöste Stoff vollständig in Form von Ionen vorliegt, d.h. der sog. Dissoziationsgrad ist  $< 1$ )

## Beispiele für galvanische Elemente

1) Elektronen fließen über ein Kabel von einer Zinkelektrode zu einer Kupferelektrode (Strom von "Pluspol" Kupfer zum "Minuspol" Zink), wenn beide z.B. in Schwefelsäure getaucht sind. Die Zinkatome, die je zwei Elektronen abgegeben haben, lagern sich an die Kupferanode an. Wenn sie vollständig mit Zink überzogen ist, hört der Stromfluss auf. Die Verwendung von Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) verbessert die Lebensdauer dieses galvanischen Elements, da sich immer neue Kupferschichten bilden.

2) Zwei Bleiplatten in wässriger Schwefelsäurelösung überziehen sich mit einer Schicht aus Bleisulfat. Legt man eine Spannung an, finden folgende Reaktionen statt:



Da die Platten nun ungleich sind, besteht zwischen Ihnen eine elektrische Spannung. Beim Entladen wandeln sich Blei und Bleioxid wieder in Bleisulfat um.

3) Eine Brennstoffzelle enthält zwei verschiedene Katalysatoren (Ni und Ag) sowie einen Elektrolyt (Kalilauge: KOH in wässriger Lösung). Beim Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff finden folgende Reaktionen unter Gewinn von ca. 5 eV statt:



Vorteile: Hohe Leistungsdichte, saubere Abgase. Nachteil: Speicherung von Wasserstoff.

## Thermoelektrische Spannung

entsteht, wenn zwei Metalle ringförmig verbunden sind und die beiden Kontaktstellen verschiedene Temperaturen haben. Fügt man eine Spannungsquelle ein, so erwärmt sich eine der Kontaktstellen, die andere kühlt sich ab (**Peltier-Effekt**).