

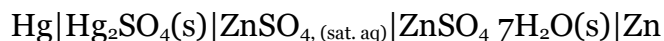
## Versuch 15: Temperaturabhängigkeit der EMK durchgeführt am 14.06.2004

**Versuchsziel:**

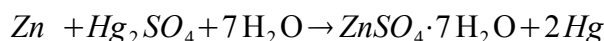
Ziel des Versuches ist es, die elektromotorische Kraft (EMK, auch Quellenspannung) eines Clark-Elements bei verschiedenen Temperaturen zu messen und davon ausgehend die Änderungen der Entropie  $\Delta S$ , der Enthalpie  $\Delta H$  sowie der Gibbs'schen freien Enthalpie  $\Delta G$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  zu berechnen.

**Theoretischer Hintergrund:**

Der Aufbau der Clark-Zelle ist der folgende:



in ihr wird Quecksilber(I) zu elementarem Quecksilber reduziert gemäß:



Die Beziehung zwischen der freien Enthalpie  $\Delta G$ , und der Elektromotorischen Kraft ist über die *Faraday-Konstante* gegeben:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

mit  $F = 96490 \text{ C/mol}$ .

Nach Gibbs setzt sich die Freie Enthalpie ebenso aus der Entropie, der Temperatur und der Enthalpie eines Systems zusammen; mit der Entropie als der Ableitung der Freien Enthalpie nach der Temperatur ergibt sich:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

Kombiniert man beide Gleichungen, so gelangt man über

$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p$$

zu

$$\Delta H = -z \cdot F \cdot \Delta E + z \cdot F \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p$$

Mit diesen Zusammenhängen kann bei veränderter Temperatur auf die thermodynamischen Größen geschlossen werden.

**Durchführung und Auswertung:**

Gemäß der Praktikumsvorschrift wurde mittels eines Umlaufthermostaten die Clark-Zelle von 15°C in Schritten von 5°C auf 35°C erwärmt, jedesmal die EMK gemessen, und dann analog wieder abgekühlt und gemessen.

***Zu den Berechnungen der thermodynamischen Größen:*****Berechnung von  $\Delta G$ :**

$\Delta G$  berechnet sich nach Gleichung 15.2 im Skript nach:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

(Werte siehe Tabelle)

**Berechnung von  $\Delta S$ :**

Gleichung 15.1: 
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Gleichung 15.2: 
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

über  $\Delta G$  Gleichsetzen: 
$$-z \cdot F \cdot \Delta E = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

durch  $-zF$  dividieren: 
$$\Delta E = \frac{\Delta H}{-z \cdot F} - \frac{\Delta S}{-z \cdot F} \cdot T$$

Beim Auftragen von  $\Delta E$  gegen  $T$  ergibt sich  $\Delta S / -zF$  als Steigung.

$$-0,0004 = \frac{\Delta S}{-z \cdot F} \rightarrow \Delta S = -0,0004 \cdot (-z) \cdot F = -0,0004 \cdot (-2) \cdot 96490 = 77,192$$

(Werte siehe Tabelle)

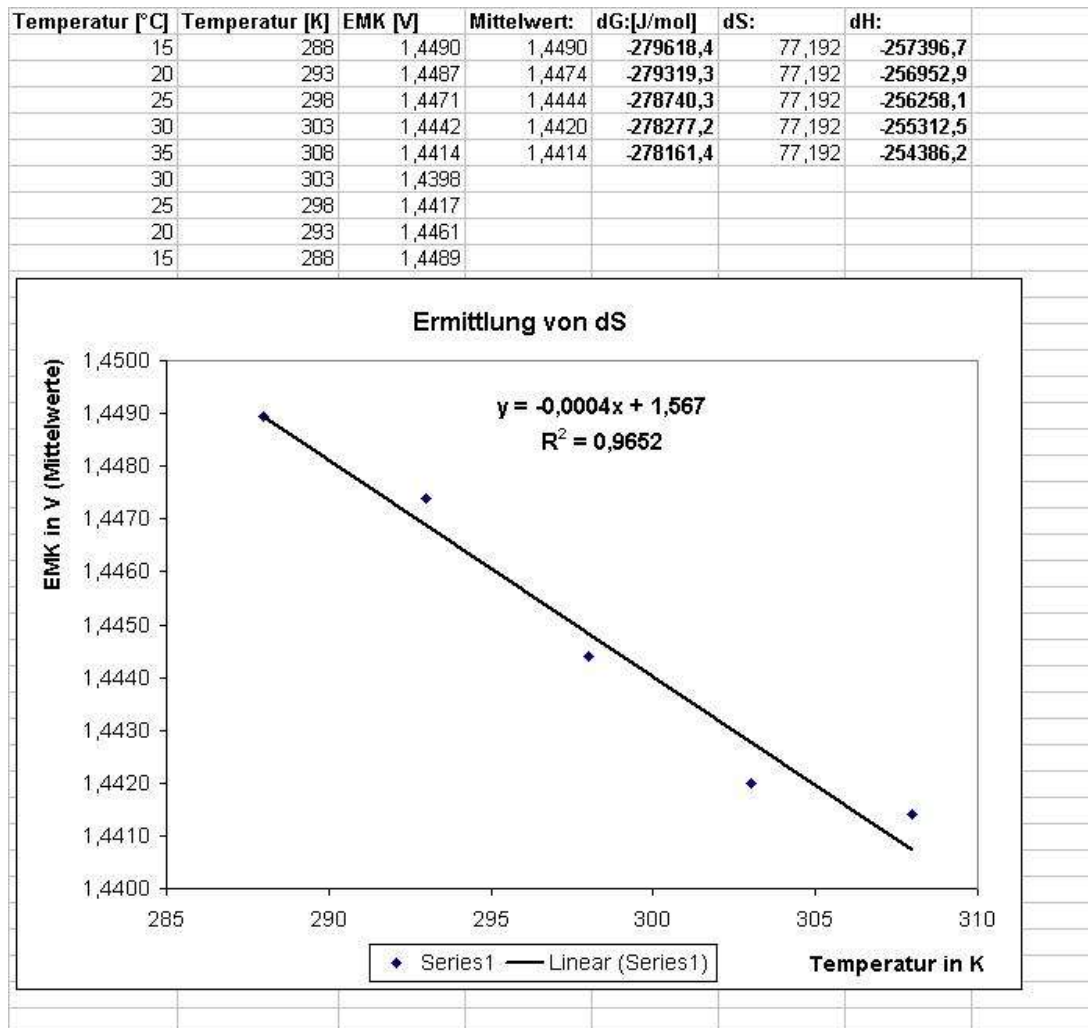
**Berechnung von  $\Delta H$ :**

Gleichung 15.3: 
$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)$$

Gleichung 15.4: 
$$\Delta H = -z \cdot F \cdot \Delta E + T \cdot z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)$$

beide Gleichungen gleichsetzen: 
$$\Delta H = -z \cdot F \cdot \Delta E + T \cdot \Delta S$$

(Werte siehe Tabelle)



Das Ziel des Versuchs konnte erreicht werden, es wurden keine Unstimmigkeiten oder Fehler gefunden.

v.d.Hoff  
Wagner