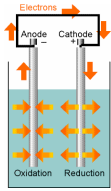


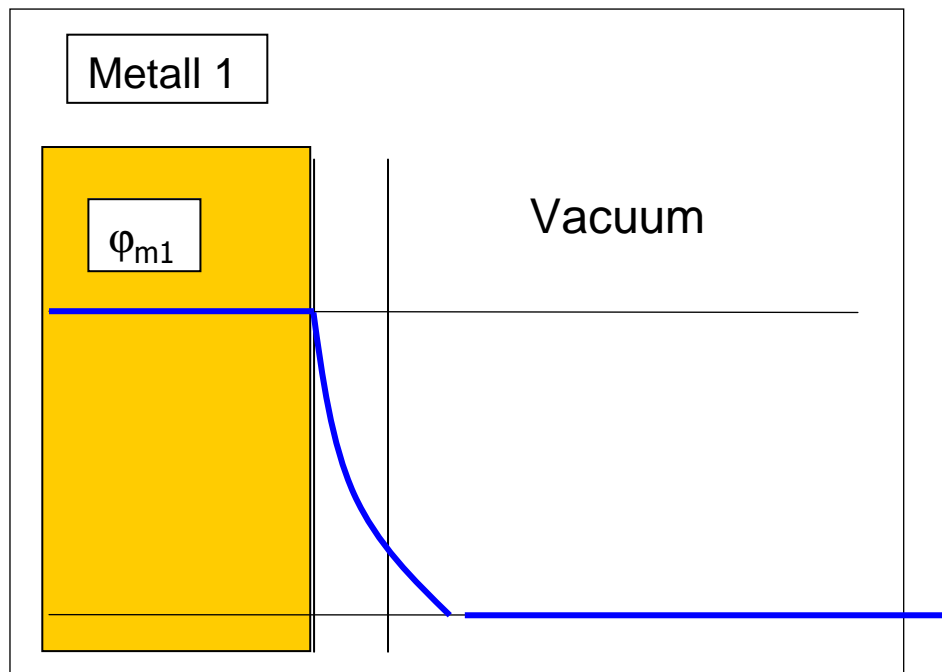
Elektrochemische Thermodynamik

Wiederholung : Potentiale, Potentialbegriff



Elektrische Potentiale in der EC

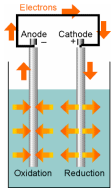
Begriffe: **Galvani-Potentialdifferenz**, **Galvani-Spannung**: zwischen den inneren Potentialen zweier Phasen, z.B. Metall und Lösung



$$\varphi_{m1} = V + \chi$$

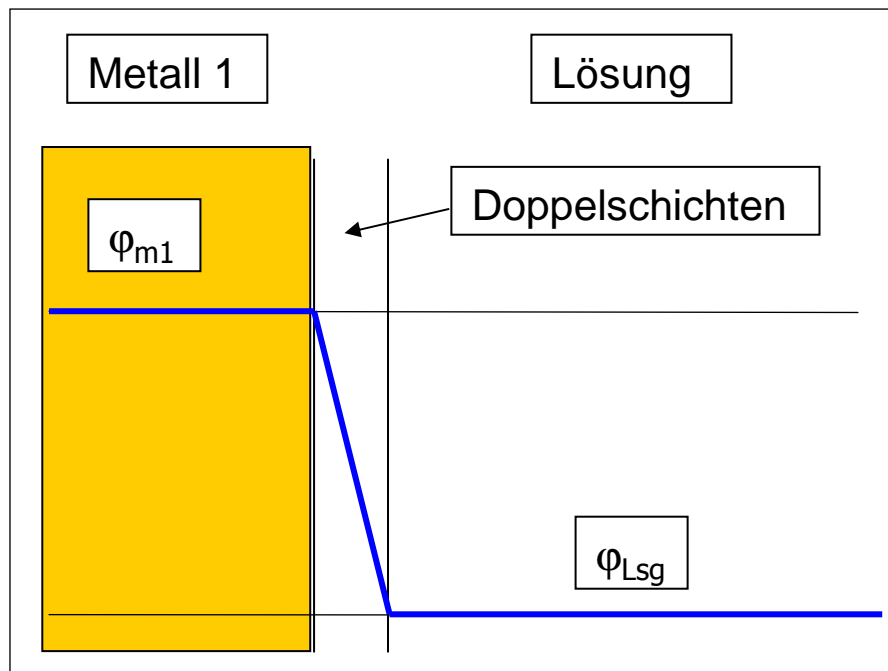
Galvanipotential Φ = Oberflächenpotential χ + äusseres Potential (**V**oltapotentia)l)

Analogie aus der Vacuumwissenschaft: Arbeit, welche aufgewendet werden muss, Um ein e- aus dem Phaseninneren in das Unendliche zu transportieren



Elektrische Potentiale in der EC

Begriffe: **Galvani-Potentialdifferenz, Galvani-Spannung**: zwischen den inneren Potentialen zweier Phasen, z.B. Metall und Lösung



$$\Delta\varphi_1 = \varphi_{m1} - \varphi_{Lsg}$$

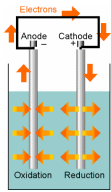
nicht messbare
Galvani-Spannung

$$\varphi_{m1} = V + \chi$$

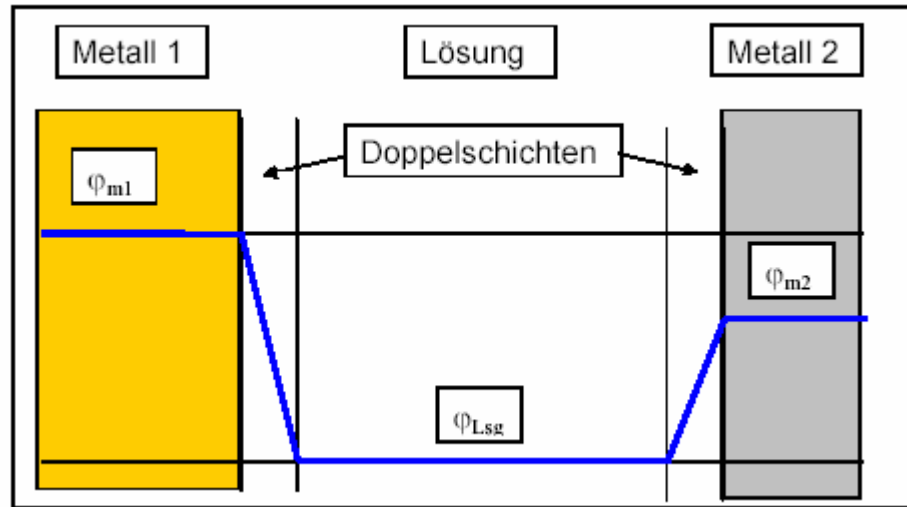
$$\varphi_{m1} = \varphi_{Lsg} + \chi$$

χ - Potentialdifferenz in der Doppelschicht

Differenz zweier Galvani**potentiale** = Galvani**spannung**



Elektrische Potentiale in der EC



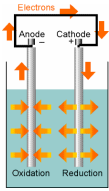
Elektrochemische Zelle:
Besteht aus mindestens zwei
Grenzflächen!!

$\Delta\phi_1 = \phi_{m1} - \phi_{Lsg}$
nicht messbare
Galvani-Spannung

$\Delta\phi_2 = \phi_{m2} - \phi_{Lsg}$
nicht messbare
Galvani-Spannung

$$(\phi_{m1} - \phi_{Lsg}) - (\phi_{m2} - \phi_{Lsg}) = \Delta E \text{ oder auch } \Delta U$$

Klemmspannung / Zellspannung ΔE oder auch $\Delta U = \phi_{m1} - \phi_{m2}$



Wdhlg: Chemisches Potential

Das **chemische Potential** ist das thermodynamische Maß für die „Neigung“ eines Stoffes (Ions, Elektrons), sich:

- mit anderen Stoffen umzusetzen
- gleichmäßig zu verteilen
- in eine andere Phase umzuwandeln

Einheit: J/mol

z.B.:

H ₂ , O ₂ :	0
H ₂ O:	-237
C ₆ H ₆ :	125

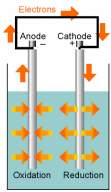
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (dG)_{T,p} = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

J.W.Gibbs
(1839-1909)

Jeder spontan ablaufende Prozess verläuft immer vom höheren chemischen Potential zum niedrigeren – die Änderung der freien Enthalpie G (Gibbssche freie Energie) ist also immer negativ:

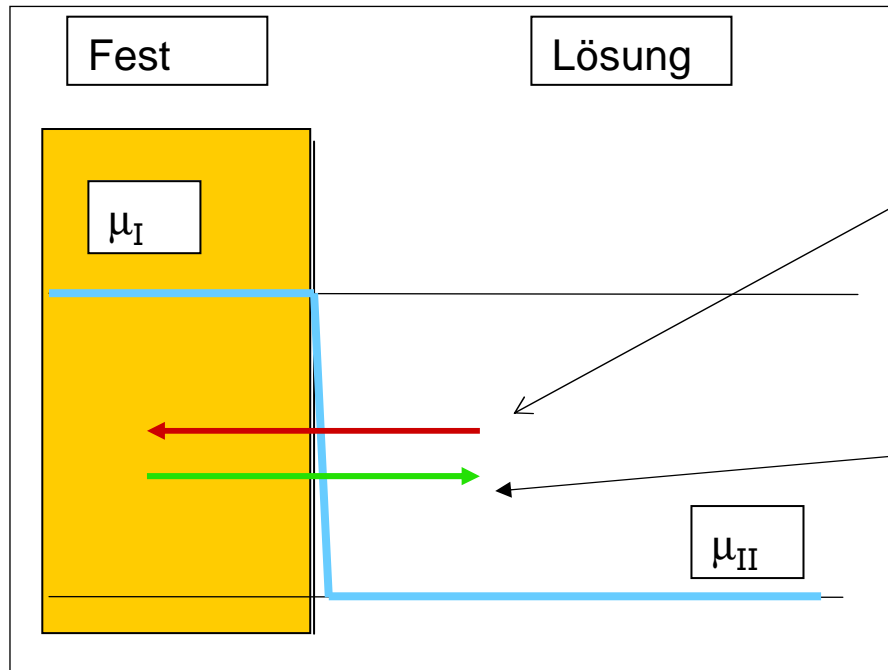
$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = G_2 - G_1 < 0$$

spontan!



Wdhlg Chemisches Potential

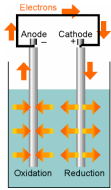
Das **chemische Potential** ist ein Maß für die **chemische Arbeit** (vorzeichenbehaftet!), die geleistet werden muss, um ein Mol eines Stoffes von Phase I (z.B. e^- oder Me^+) in Phase II (z. B. Me) zu überführen:



$\Delta\mu$: Arbeit, um ein Mol des Stoffes aus der Lösung in die feste Phase zu transportieren

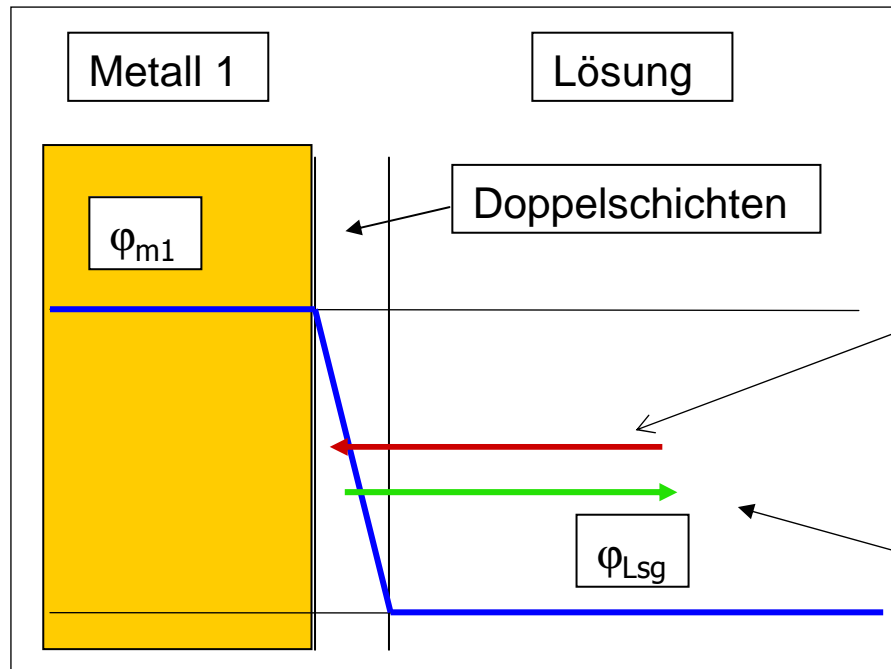
- bzw. die in umgekehrter Richtung vom System spontan geleistet wird

$$\Delta\mu = \mu_{II} - \mu_I \quad \mu = \mu^0 + RT \ln(x), \quad x = \frac{c}{c_{\text{gesamt}}} \quad \text{Molenbruch}$$

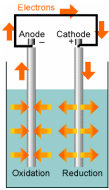


Elektrische Potentiale

Bei Existenz einer Doppelschicht an der Grenzfläche gilt für einen Übergang eines Geladenen Teilchens (z. B. e^- , Me^{z+}) :
 Es muss ein zusätzlicher **elektrische Arbeitsteil** betrachtet werden:

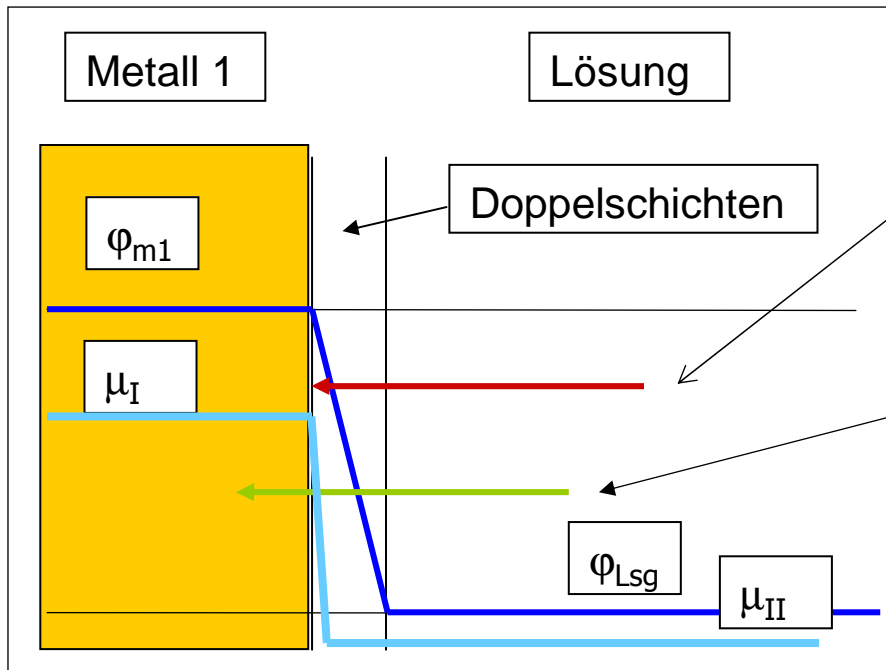


$zF\Delta\phi$: Arbeit, um ein Mol eines Ions aus der Lösung an die Elektrode in einem elektrischen Feld zu transportieren
 - bzw. die in umgekehrter Richtung vom System spontan geleistet wird



Elektrochemisches Potential

Welche Arbeit muss geleistet, um ein Mol eines Stoffes **von Phase I** (z.B. Metall) **in Phase II** (Metallion in Lösung) zu überführen?



$zF\Delta\phi$: Arbeit, um ein Mol eines Ions aus der Lösung an die Elektrode zu transportieren



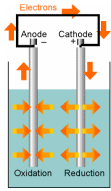
$\Delta\mu$: Arbeit, um ein Mol des Stoffes aus der Lösung in die feste Phase zu transportieren



$$\Delta\tilde{\mu} = \Delta\mu + zF\Delta\phi$$

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$$

Elektrochemisches Potential für eine Phase (Guggenheim 1929)

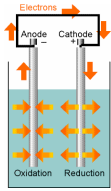


Elektrochemische Thermodynamik

Gibbsche Fundamentalgleichung (erweitert für den Term des Phasentransfers geladener Teilchen für **eine Phase**:

$$(dg)_{T,p} = \underbrace{\sum \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i}_{\text{chemisches Potential}} + \underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial q} \right)_{T,p,n_j} dq}_{\text{Galvanipotential}}$$

$$(dg)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i + \phi dq$$



Elektrochemische Thermodynamik

Gibbsche Fundamentalgleichung (erweitert für den Term des Phasentransfers geladener Teilchen für **eine Phase**:

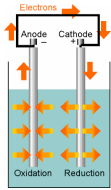
$$(dg)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i + \phi dq \quad \text{Elektrische Arbeit}$$

Ladungsänderungen sind stets mit Stoffmengen
Änderungen verbunden!

$$(dq) = \sum z_i F dn_i$$

$$(dg)_{T,p} = \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i$$

Elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \mu_i + z_i F \phi$

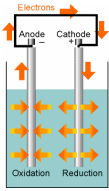


Nernstsche Gleichung

$$(dg)_{T,p} = \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i$$

GGW Kriterien: $dg < 0$: freiwilliger Prozess , z.B.
Batterie

$dg > 0$: erzwungener Prozess ,
z.B. Metallabscheidung

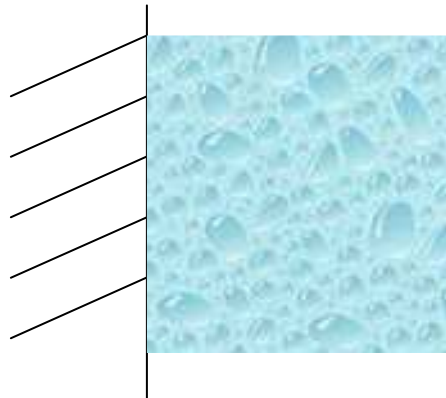


Nernstsche Gleichung

Wenn **zwei Phasen** sich berühren (Metall/Elektrolyt) gilt:

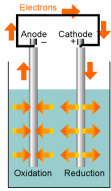
$$\begin{aligned}
 (dg)_{T,p} &= (dg^I)_{T,p} + (dg^{II})_{T,p} \\
 &= \sum \tilde{\mu}^I dn_i + \sum \tilde{\mu}^{II} dn_i
 \end{aligned}$$

Phase I Phase II



In Analogie zur chemischen
TD

$$\Delta_R G \approx \sum v_i \hat{\mu}_i$$



Nernstsche Gleichung

Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt:

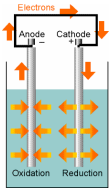
$$\tilde{\mu}^I = \tilde{\mu}^{II} \quad \text{bzw:} \quad \Delta_R \tilde{G} = \sum v_i \mu_i \hat{=} 0$$

Dies bedeutet für **zwei** aneinandergrenzende Phasen im GGW:

$$\sum v_i (\mu_i^I) + zF \phi^I = \sum v_i (\mu_i^{II}) + zF \phi^{II}$$

und

$$\frac{\sum v_i \mu_i}{zF} = \frac{\Delta_R G}{zF} = (\phi^I - \phi^{II})$$



Nernstsche Gleichung

$$\frac{\sum v_i \mu_i}{zF} = \frac{\Delta_R G}{zF} = (\phi^I - \phi^{II})$$

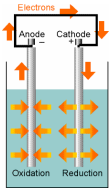
z ist positiv für
Red → Ox
Per Konvention

$\Delta\phi^\oplus$

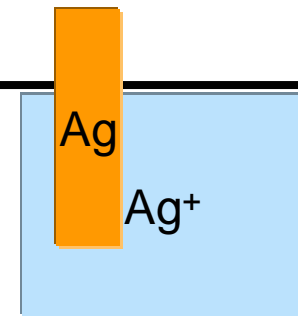
Gleichgewichtsgalvanispannung

$$\sum \frac{v_i \mu_i^\oplus}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \frac{\Delta_R G}{zF} = (\phi^I - \phi^{II})$$

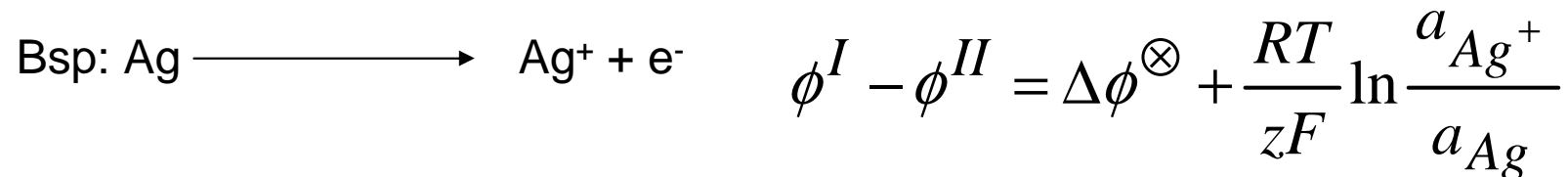
Nernstsche Gleichung für eine Halbzelle bzw. Elektrode/Elektrolyt



Nernstsche Gleichung

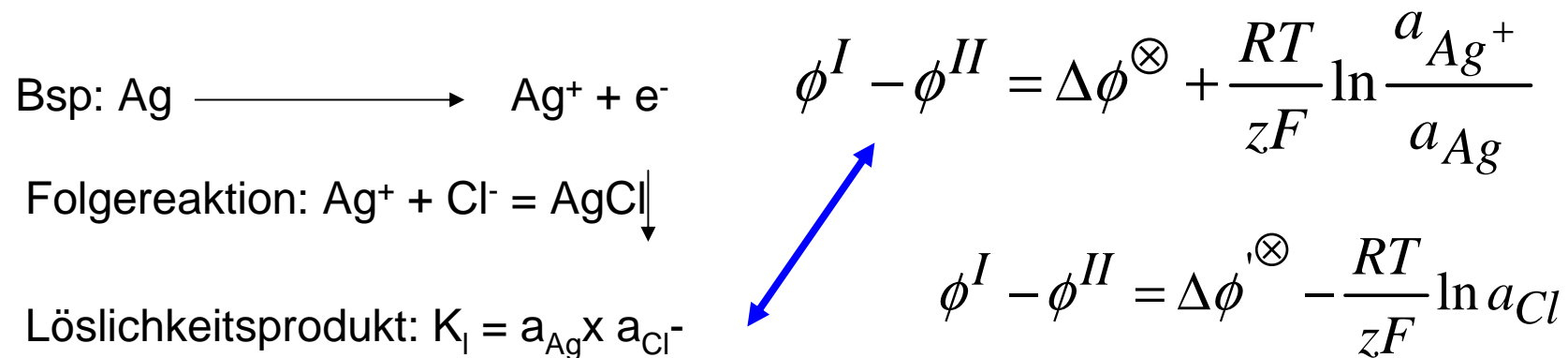


Anwendungen: 1) Elektroden erster Art:

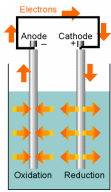


Das Potential wird von der Konzentration Ag^+ bestimmt

2) Elektroden zweiter Art:

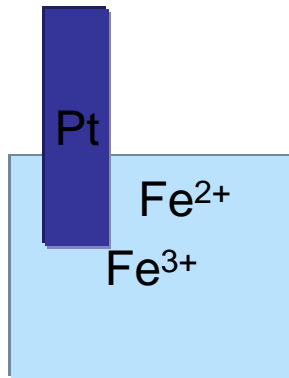


Das Potential wird von der Konzentration Cl^- bestimmt (Referenzelektrode)



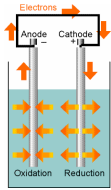
Nernstsche Gleichung

3) Galvanispannung für Redoxreaktionen



$$\phi^I - \phi^{II} = \Delta\phi^{\otimes} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

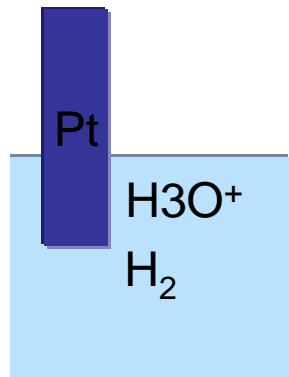
Das Vorzeichen der Galvanispannung hängt von der Konvention ab.
Der absolute Betrag ist für jede Reaktion streng thermodynamisch definiert



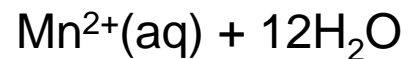
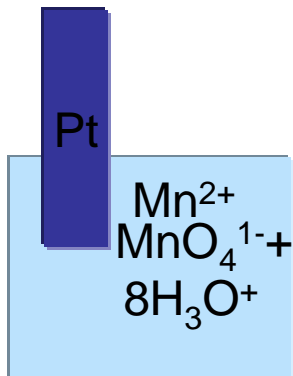
Nernstsche Gleichung

Weitere Anwendungen der Nernstschen Gleichung

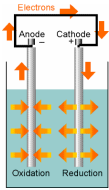
pH abhängige Reaktionen



$$\Delta\phi = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{p(\text{H}_2)} \equiv 2 \text{pH}$$

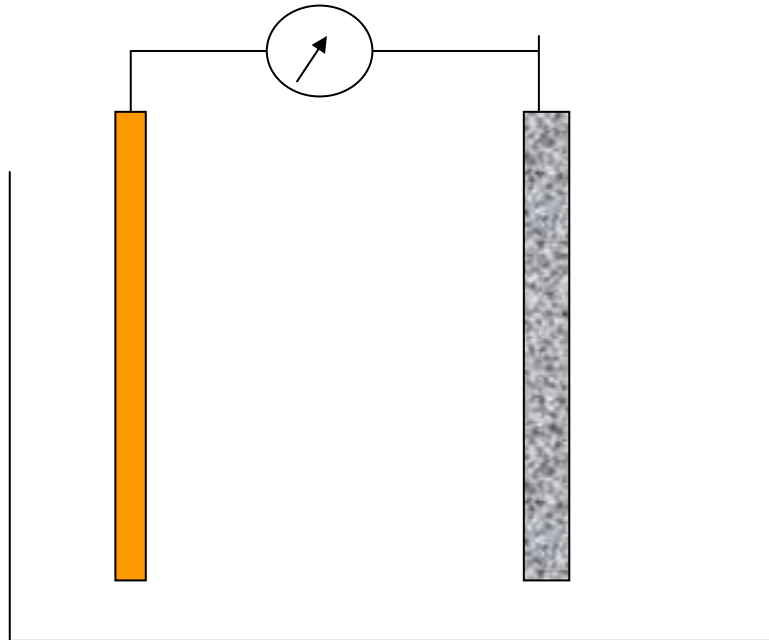


$$\Delta\phi = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \times 8a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}$$



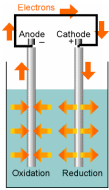
Nernstsche Gleichung

Galvanispannungen können nicht gemessen werden

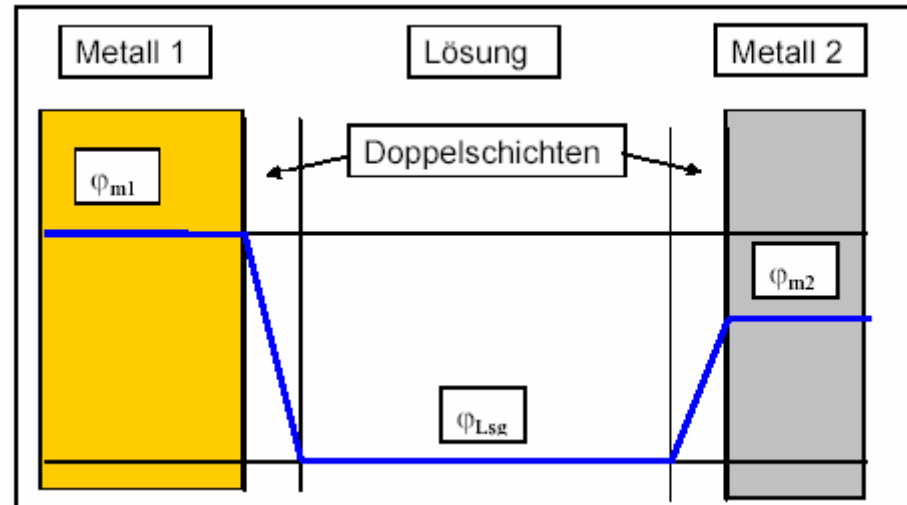


Man braucht ein Bezugssystem!!

Die Wasserstoffelektrode ist per Definition als 0 V festgelegt!

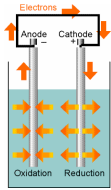


Nernstsche Gleichung



$\Delta\varphi_1 = \varphi_{m1} - \varphi_{Lsg}$ und $\Delta\varphi_2 = \varphi_{m2} - \varphi_{Lsg}$ – nicht messbare Galvani-Spannungen

messbar: $E_0 = \varphi_{m1} - \varphi_{m2}$ **Klemmspannung, Ruhespannung, Leerlaufspannung oder EMK (Elektromotorische Kraft)**

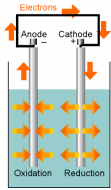


Elektromotorische Kraft EMK

$$nFE_0 = -\Delta G > 0 \text{ (Vorzeichenkonvention, IUPAC)}$$

Dies bedeutet, wenn $\Delta_r G < 0$, dann ist $E_0 > 0$!!

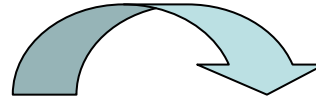
(Früher: Begriff Zellspannung $U = -EMK$), dies löst öfter Verwirrung aus!!



Elektromotorische Kraft EMK

Merksatz:

Formulierung: EMK = K - A



Positiv für freiwillige Reaktionen

Batterie

Korrosion

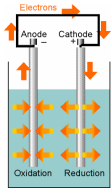
Stromlose Prozesse

$$\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}G^{\circ} + RT \ln \prod_{i=1}^k \{a_i\}^{\nu_i}$$



$$zFE = -\Delta_{\text{r}}G$$

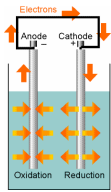
$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{z_e F} \ln \prod_{i=1}^k \{a_i\}^{\nu_i}$$



Thermodynamische Beziehungen

$$\Delta_r G^* = - RT \ln K = -zF\Delta E^* = \Delta_r H^* - T\Delta_r S^*$$

* Standardbedingungen

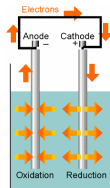


Elektromotorische Kraft

Redoxpotentiale : Die Standardelektrodenpotentiale sind als Reduktionen formuliert:

Die Wasserstoffreaktion ist als OV festgelegt:



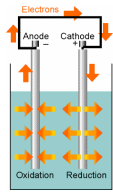


Die Spannungsreihe

Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

Standardpotentiale gemessen bei 25 °C und 101,325 kPa

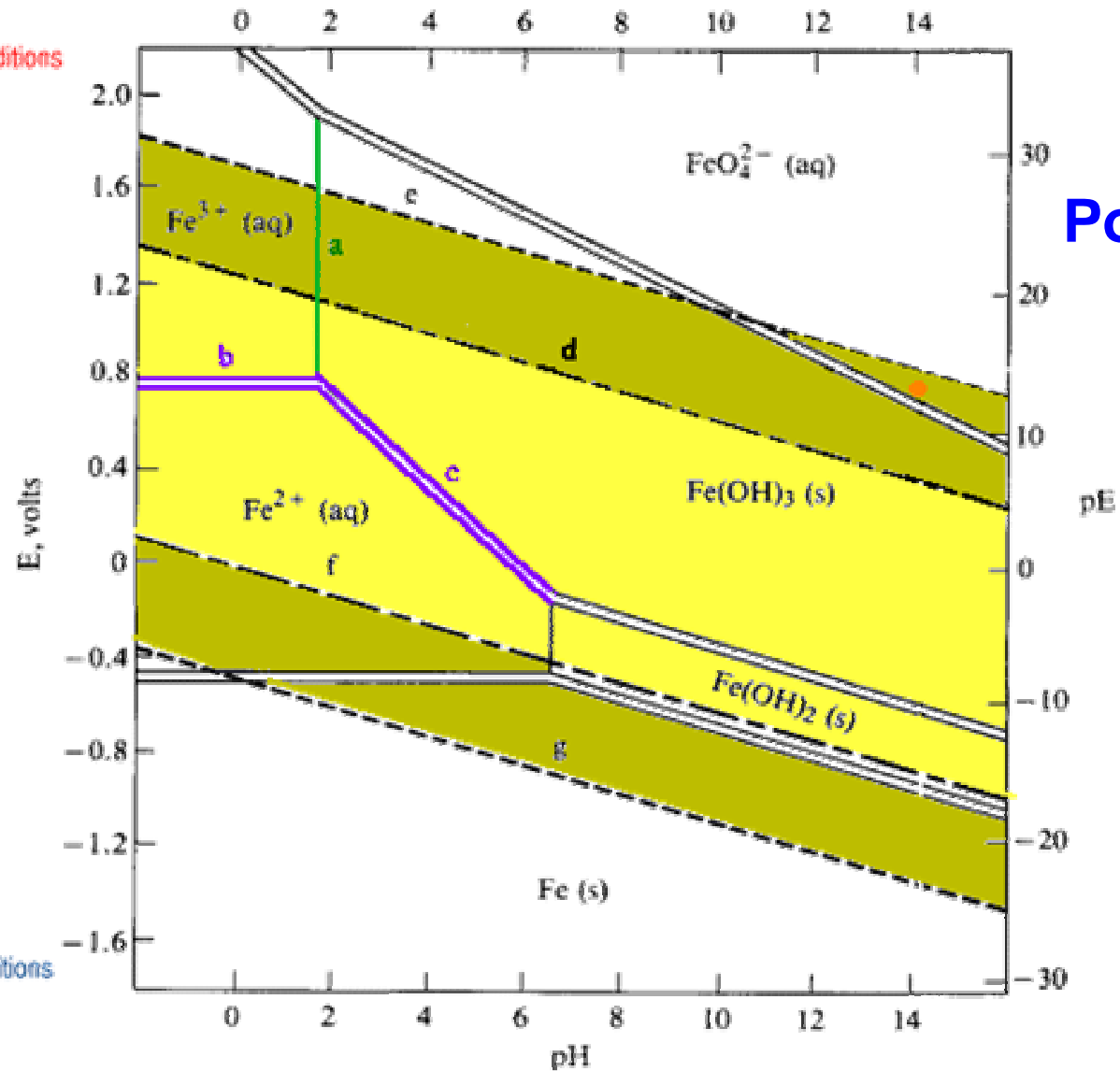
Redoxpaar	Standardpotential E^{\ominus} in V
Li / Li ⁺	- 3,04
K / K ⁺	- 2,92
Ba / Ba ²⁺	- 2,90
Ca / Ca ²⁺	- 2,87
Na / Na ⁺	- 2,71
Mg / Mg ²⁺	- 2,36
Al / Al ³⁺	- 1,66
Mn / Mn ²⁺	- 1,18
Zn / Zn ²⁺	- 0,76
Cr / Cr ³⁺	- 0,74
Fe / Fe ²⁺	- 0,41
Cd / Cd ²⁺	- 0,40
Co / Co ²⁺	- 0,28
Ni / Ni ²⁺	- 0,23
Sn / Sn ²⁺	- 0,14
Pb / Pb ²⁺	- 0,13
Fe / Fe ³⁺	- 0,02
H ₂ / 2 H ⁺	± 0,00
Cu / Cu ²⁺	+ 0,35
Cu / Cu ⁺	+ 0,52
Hg / Hg ₂ ²⁺	+ 0,79
Ag / Ag ⁺	+ 0,80
Hg / Hg ²⁺	+ 0,85
Pd / Pd ²⁺	+ 0,99
Pt / Pt ²⁺	+ 1,20
Au / Au ³⁺	+ 1,41



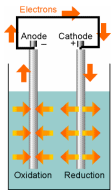
Die Spannungsreihe

oxidizing conditions

reducing conditions

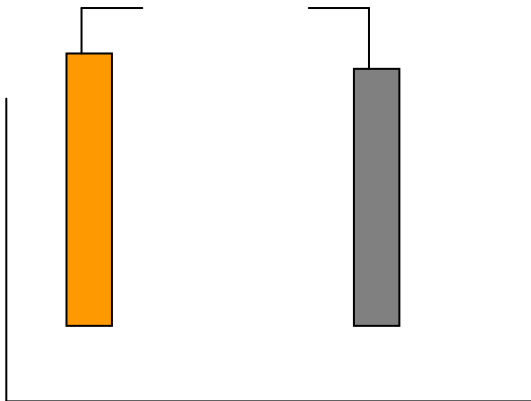


Pourbaix Atlas



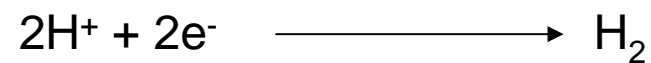
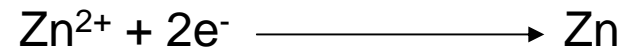
Thermodynamische Beziehungen

Elektrochemisches Gleichgewicht:

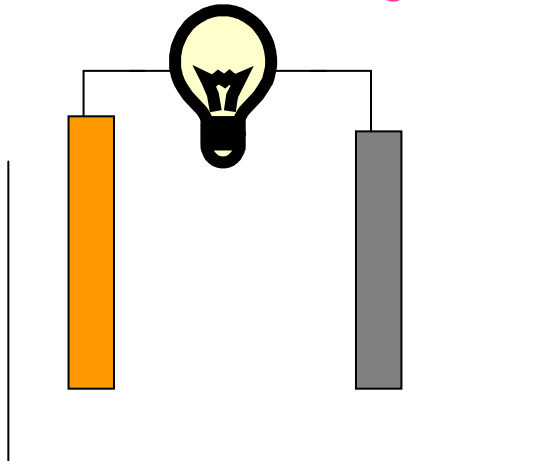


$$\sum v_i \tilde{\mu}_i = 0$$

z. B. : $\Delta E = \text{EMK} = K - A = - 0.76\text{V}$

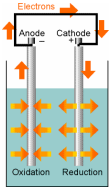


Chemisches Gleichgewicht



$$\sum v_i \mu_i = 0$$

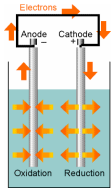
$$\Delta E = 0 \quad \Delta_r G = 0$$



Thermodynamische Beziehungen

Was kann man mit der Nernstschen Gleichung nicht vorhersagen?

Katalytische Effekte
Folgereaktionen
Substrat -Wechselwirkungen



Elektrochemische Thermodynamik

Fragen, Kommentare, Bemerkungen?