Elektrochemische Thermodynamik

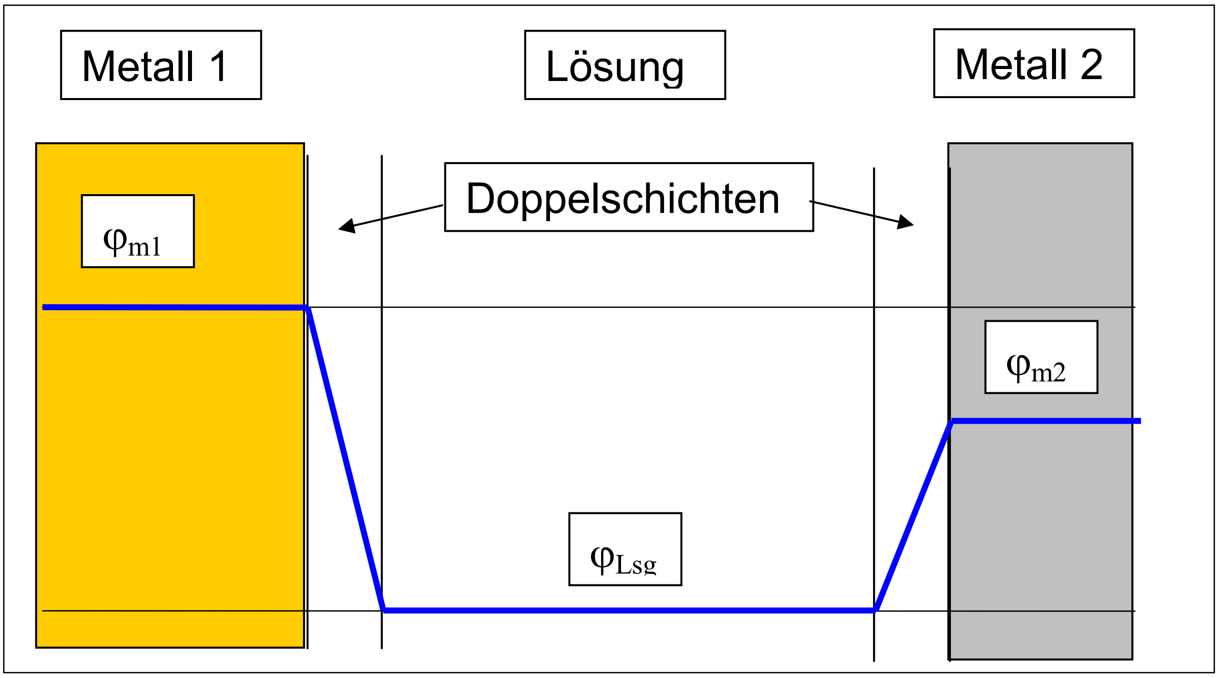
1. *Elektrische Potentiale an der Grenzfläche*
2. *Thermodynamik*: das elektrochemische Potential
3. Nernst-Gleichung und das elektrochemische Gleichgewicht
4. Spannungsreihe und Referenzelektroden
5. Transportprozesse - Diffusion und Migration

Literatur: Hamann/Vielstich 3.4

http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm

1. *Elektrische Potentiale an der Grenzfläche*

Beispiel: Potentialdifferenzen in der elektrochemischen Zelle



φ - Potentiale im Innern der Phasen (inneres Potential, Galvanipotential)

$\Delta\varphi_1 = \varphi_{m1} - \varphi_{Lsg}$ und $\Delta\varphi_2 = \varphi_{m2} - \varphi_{Lsg}$

– nicht messbare Potentialdifferenzen

$E_{Kl} = \varphi_{m1} - \varphi_{m2}$ Klemmspannung, messbar

Formal gilt:

$$\underbrace{\varphi_{m1}}_{\substack{\text{inneres Potential} \\ \text{Galvani–Potential}}} = \underbrace{\Delta\varphi_1}_{\substack{\text{Oberflächenpotential} \\ \text{(Potentialdifferenz)}}} + \underbrace{\varphi_{Lsg}}_{\text{äußeres Potential}}$$

Volta-Potential

$$\varphi = \chi + \psi$$

zum Vergleich: Metall-Vakuum

2. Thermodynamik: das elektrochemische Potential

<u>Zur Erinnerung (Wedler 2.3.4):</u>

Chemisches Potential: Freie Enthalpie pro Mol eines der beteiligten Stoffe i bei p, T = const.

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

Gleichgewichtsbedingung:

dG = 0

dG < 0 : spontan ablaufender Prozess, bis dG = 0

➔ jeder *Stoffübergang* in einem thermodynamischen System geschieht nur vom höheren zum niedrigeren chemischen Potential

Analogie: elektrisches Potential → elektrischer Strom

Druckdifferenz → Gasstrom

Gefälle → Wasserströmung

Stoffübergang: Stofftransport, Phasenumwandlungen, chemische Reaktionen, elektrochemische Reaktionen

Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration in Lösungen:

Ideale Lösung (keine intermolekularen Wechselwirkungen, unendliche Verdünnung):

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

reale Lösungen: Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten:

$$a = f \cdot x$$

$$\mu = \mu^0 + RT\ln(f \cdot x)$$

$$\mu_{real} - \mu_{ideal} = RT\ln(f)$$

<u>Erweiterung auf elektrochemische Prozesse:</u>

Unterschied: Teilnahme geladener Teilchen

➔Die Freie Enthalpie hängt auch von Ladung q (extensive Größe) bzw. dem elektrischen Potential φ (intensive Größe) ab:

$$G = G(T, p, n_i, q)$$

Dann gilt für eine Änderung der freien Enthalpie eines offene Systems unter isotherm-isobaren Bedingungen, bestehend aus nur einer Phase die Gibbssche Fundamentalgleichung:

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

dabei ist der zweite Differentialquotient gleich dem inneren elektrische Potential:

da $(dG)_{T,p,n_i} = dW_{el} = \varphi dq$

ist $\left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{T,p,n_i} = \varphi$

somit gilt für die Gibbssche Fundamentalgleichung:

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

da nun andererseits die Ladungsänderung immer mit Änderung der Teilchenmengen verbunden ist:

$$dq = \sum z_i F dn_i$$

erhält man:

$$\begin{aligned}(dG)_{T,p} &= \sum \mu_i dn_i + \varphi \sum z_i F dn_i \\ &= \sum (\mu_i + \varphi z_i F) dn_i = \sum \tilde{\mu}_i dn_i\end{aligned}$$

d.h. an Stelle des chemischen Potentials tritt das elektrochemische Potential des Ions i (Guggenheim 1929):

$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T} = \mu_i + \varphi z_i F$ mit dem chemischen Anteil

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln(a_i)$$

<u>Wie sieht es auf der Metallseite aus?</u>

(Hamann/Vielstich 3.5.1)

Fermi-Dirac-Verteilung der freien, beweglichen Leitungs-Elektronen in der starren Matrix positiv geladener Atom-rümpfe (Pauli-Verbot!):

$$f_E(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

E_F – Fermi-Energie, Fermi-Niveau: maximale Energie der Elektronen bei T = 0

E_A – Austrittsarbeit: Energie, welche notwendig ist, um ein Elektron vom Fermi-Niveau aus dem Metall ins Vakuum zu transportieren

Die Fermi-Energie kann auch als das elektrochemische Potential eines Elektrons im Metall bei T = 0 aufgefasst werden:

$$E_F = \tilde{\mu}_e = \mu_e^0 - \varphi_m F, \quad z = -1$$

d.h. *beim Anlegen einer elektrischen Spannung ändert sich das Fermi-Niveau proportional zum Potential.*

Formal (!) kann man einem Redoxpaar in Lösung auch eine Fermi-Energie zuordnen: Die Arbeit, die gewonnen wird, wenn ein Elektron aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen („Vakuum“) auf das Potential des Redoxpaares gebracht wird. Da die Redoxpotentiale gewöhnlich auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen werden, ist es notwendig, die „Fermi-Energie“ der NHE zu messen:

$E_{F,NHE}$ = -4.5 eV (sehr schwer zu messen, UPAC-Konvention)
Daraus lässt sich die „Fermi-Energie“ eines beliebigen Redoxpaares berechnen:

$$E_{F,RS} = E_{F,NHE} - e\varphi_{RS,NHE}$$

Diese Überlegungen sind besonders für die Halbleiter-Elektrochemie von Bedeutung.

3. Nernst-Gleichung und das elektrochemische Gleichgewicht

Wiederholung: Chemisches Gleichgewicht:

(Wedler 2.6.2)

Beispiel: monomolekulare Reaktion $A \leftrightarrow B$

Änderung der freien Enthalpie bei Ablauf der Reaktion:

$$(\Delta G)_{T,p} = \sum \mu_i \Delta n_i = \mu_A \Delta n_A + \mu_B \Delta n_B = -(\mu_A - \mu_B)\Delta n_B$$

da $\Delta n_A = -\Delta n_B$

bezogen auf einen Formelumsatz, $\Delta n_B = 1$, wird daraus die Freie Reaktionsenthalpie bzw. reversible Reaktionsarbeit

$\Delta G = -(\mu_A - \mu_B)$

Gleichgewichtsbedingung:

$(\Delta G)_{T,p} = 0 \;\Rightarrow \mu_A = \mu_B$

d.h. Gleichheit der chemischen Potentiale von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt

→ $\mu_A^0 + RT\ln(a_A) = \mu_B^0 + RT\ln(a_B)$

umgestellt:

$$\mu_A^0 - \mu_B^0 = RT\ln\left(\frac{a_B}{a_A}\right) = -\Delta G^0$$ - Standardreaktionsarbeit

bzw. weiter:

$$\boxed{\frac{a_B}{a_A} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = K(T,p)}$$ - Gleichgewichtskonstante

Massenwirkungsgesetz

Das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrodengrenzfläche:

1. **Beispiel: Metallabscheidung**: $Me \leftrightarrow Me^{z+} + ze^-$

(Hamann/Vielstich 3.1.3)

Gleichgewichtsbedingung: Gleichheit der ***elektrochemischen*** Potentiale von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt

$(\Delta G)_{T,p} = 0 \Rightarrow \tilde{\mu}_A = \tilde{\mu}_B$

d.h.

$\rightarrow \mu_{Me}^0 + RT\ln(a_{Me}) + \varphi_m zF = \mu_{Me^+}^0 + RT\ln(a_{Me^+}) + \varphi_L zF$

$$(\mu_{Me}^0 - \mu_{Me^+}^0) + zF(\varphi_m - \varphi_L) = RT\ln\left(\frac{a_{Me^+}}{a_{Me}}\right) = -\Delta G^0 + zF(\varphi_m - \varphi_L)$$

$$\frac{a_{Me^+}}{a_{Me}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0 - zF(\varphi_m - \varphi_L)}{RT}\right) = \tilde{K}(T, p, \Delta\varphi_0)$$

$\Delta\varphi_0 = \varphi_m - \varphi_L$ - Gleichgewichts-Galvanispannung der Metallelektrode

Üblicherweise wird diese Formel nach der *Galvanispannung* umgestellt:

$$\Delta\varphi_0 = \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{Me^+}}{a_{Me}}\right) + \Delta\varphi_{00} \quad \text{mit} \quad \Delta\varphi_{00} = \frac{\Delta G^0}{zF}$$

Standard-Galvanispannung

Aktivität der reinen Phase = 1 →

$$\boxed{\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF}\ln(a_{Me^+})} \quad \text{bezogen auf} \quad \varphi_L$$

Wechsel zu einem anderen Bezugspunkt des Potentials (Referenzelektrode):

$$\boxed{\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF}\ln(a_{Me^+})}$$

Nernst-Gleichung für das *Gleichgewichtspotential* einer Metallionenelektrode (bezogen auf ein Referenzpotential)

2. **Beispiel: Redoxreaktion an inerter Elektrode**:

$$Ox^{z+} + ne^- \leftrightarrow Red^{(z-n)+}$$

Änderung der freien Enthalpie:

$$(\Delta G)_{T,p} = \sum \tilde{\mu}_i \Delta n_i = \tilde{\mu}_{Ox}\Delta n_{Ox} + \tilde{\mu}_e \Delta n_e + \tilde{\mu}_{Red}\Delta n_{Red}$$
$$= \left(-\tilde{\mu}_{Ox} - n\tilde{\mu}_e + \tilde{\mu}_{Red}\right)\Delta n_{Red}$$

da $\Delta n_{Ox} = -\Delta n_{Red}$ und $\Delta n_e = -n\Delta n_{Red}$

→

$$\mu^0_{Ox} + RT\ln(a_{Ox}) + \varphi_L zF + \mu^0_e - \varphi_m F = \mu^0_{Red} + RT\ln(a_{Red}) + \varphi_L (z-n)F$$

ergibt eine Nernst-Gleichung der Form:

$$\boxed{\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)}$$

mit $\quad \Delta\varphi_{00} = \dfrac{\Delta G^0}{zF} = \dfrac{-\mu^0_{Ox} - \mu^0_e + \mu^0_{Red}}{zF}$

Achtung:

Die so ermittelten Gleichgewichtspotentiale beziehen sich auf eine Halbzelle und sind deshalb nicht messbar!

Messbar ist die Klemmspannung einer elektrochemischen Zelle, d.h. die Differenz der Gleichgewichtspotentiale der beiden Halbzellen!