3. Beispiel: Elektroden 2. Art

Prinzip:

Metall im Gleichgewicht mit einer schwerlöslichen Verbindung des Metallions, z.B. Ag/AgCl/KCl oder $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (Kalomelelektrode)

Nernst-Gleichung der Metallionenelektrode:

$$E_0 = E_{00}\left(Ag/Ag^+\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(a_{Ag^+}\right)$$

Löslichkeitsprodukt:

$$L = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$\rightarrow\ E_0 = E_{00}\left(Ag/Ag^+\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(L\right) - \frac{RT}{F}\ln\left(a_{Cl^-}\right)$$

a_{Cl^-} ist durch die Konzentration von KCl festgelegt (0.1 m, 1 m, gesättigt) → ist hier „potentialbestimmend“

$$E_{00}\left(Ag/Ag^+\right) + \frac{RT}{F}\ln\left(L\right) = 0.2223V$$

$L_{AgCl} = 1.74\ 10^{-10}\ mol^2/l^2$ (25 °C)

Ruhespannung einer elektrochemischen Zelle

(Leerlaufspannung, open circuit potential, EMK):

Gleichgewicht liegt nur vor, wenn der Stromfluss = 0 !!

Berechnung aus den Gleichgewichtspotentialen beider Halbzellen:

→ Ruhespannung = Differenz der Gleichgewichtspotentiale:

$$E_0 = \Delta\varphi_0^{I} - \Delta\varphi_0^{II} = \varphi_0^{I} - \varphi_0^{II}$$

Beispiel: zwei Metallionenelektroden in einer Zelle

$$E_0 = \varphi_{00}^{I} - \varphi_{00}^{II} + \frac{RT}{z^{I}F}\ln\left(a_{MeI^{zI+}}\right) - \frac{RT}{z^{II}F}\ln\left(a_{MeII^{zII+}}\right)$$

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{z^{I}F}\ln\left(a_{MeI^{zI+}}\right) - \frac{RT}{z^{II}F}\ln\left(a_{MeII^{zII+}}\right)$$

E_{00} – Standard-Ruhespannung

Konventionen: links immer positive Elektrode, Zellspannung immer positiv

Beispiel 1:

Daniell-Element Cu/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Zn

$$E_0 = E_{00}^{\text{Daniell}} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}\right)$$

E_{00}^{Daniell}-Bestimmung: experimentell direkt, aus Spannungsreihe, aus thermodynamischen Werten berechnen

→ $E_{00}^{\text{Daniell}} = 1.1\,V$

Beispiel 2:

Konzentrationszelle Cu/Cu^{2+}/Cu^{2+}/Cu

$$E_0 = \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a^{I}_{Cu^{2+}}}{a^{II}_{Cu^{2+}}}\right)$$

(die Standardpotentiale heben sich hier auf!)

<u>Berechnung aus der molaren Freien Reaktionsenthalpie:</u>

Jede elektrochemische Zelle besteht aus zwei räumlich getrennten elektrochemischen Reaktionen (bzw. Reaktionsfolgen).

Die Addition beider ergibt, mit geeigneten Faktoren multipliziert, die elektroneutrale Bruttoreaktion („Zellreaktion“): die Anzahl **n** der ausgetauschten Elektronen muss für beide Teilreaktionen gleich sein.

Beispiel: Wasserstoff-Brennstoffzelle:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

$$2H_2 + 4H_2O \rightarrow 4H_3O^+ + 4e^-$$

$$-----------\equiv--------$$

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$$

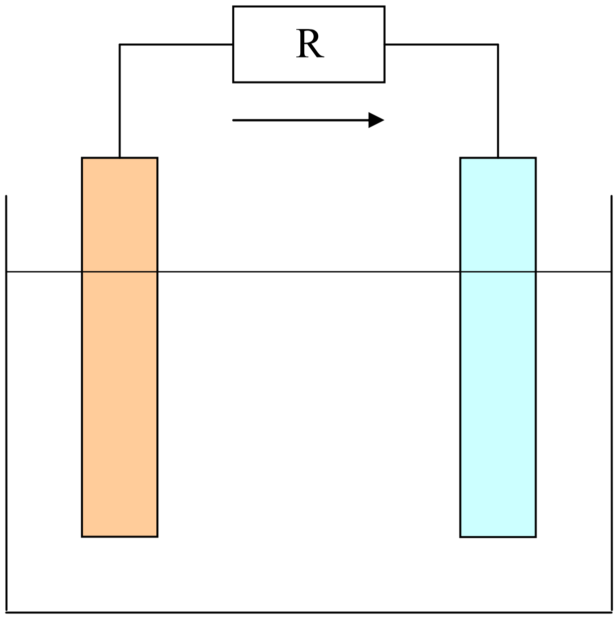
n = 4

1 Formelumsatz (1 mol O_2 plus 2 mol H_2):

→ am äußeren Widerstand R wird eine elektrische Arbeit von maximal nFE_0 geleistet (bei Strom $\rightarrow 0$)

→ muss (dem Betrage nach) gleich der maximalen Nutzarbeit bei rein chemischem Ablauf der Bruttoreaktion sein:

molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$



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

da

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_i \nu_i RT \ln(a_i)$$

folgt:

$$E_0 = E_{00} - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln(a_i)$$

Standard-Ruhespannung hängt damit nur von der Freien Standard-Reaktionsenthalpie ab:

Nach Gibbs-Helmholtz gilt (T,p = const.):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Standard-Reaktionsenthalpie und –Entropie (sind tabelliert)

Batterie oder Elektrolyse?

Im Gleichgewicht ist kein Stromfluss (z.B. hochohmige Spannungsmessung): Klemmspannung $E_{Kl} = E_0$

Wenn ein endlicher Strom spontan fließt, sinkt die Klemmspannung ab (Spannungsabfall am äußeren Widerstand):

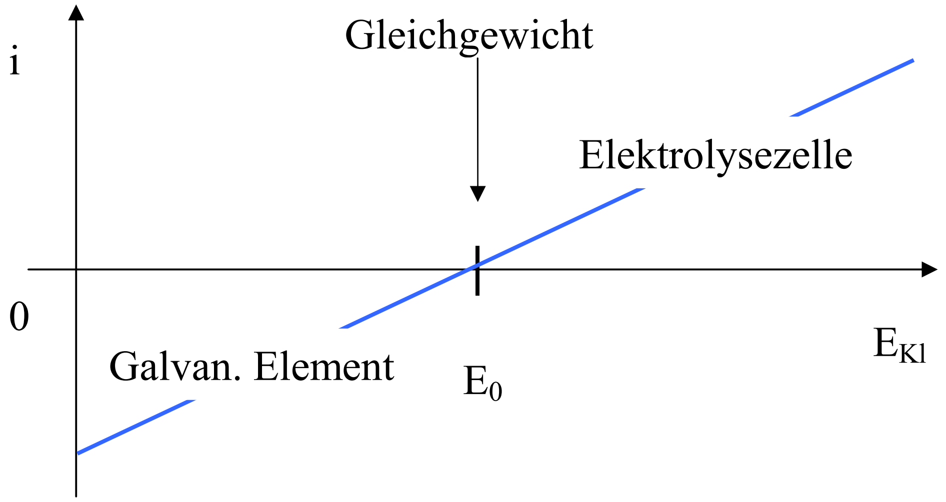
$E_{Kl} < E_0$ und folglich $nFE_{Kl} + \Delta G < 0$

Galvanisches Element, Batterie

Wenn umgekehrt eine Spannung $E_{Kl} > E_0$ von außen angelegt wird, so wird die umgekehrte Zellreaktion erzwungen und der Strom fließt in umgekehrter Richtung:

$nFE_{Kl} + \Delta G > 0$

Elektrolysezelle



Elektrochemisches und thermodynamisches Gleichgewicht

Das Prinzip elektrochemischer Systeme besteht in der räumlichen Trennung von zwei elektrochemischen Halbreaktionen.

Sind die Elektroden beider Halbzellen nicht außerhalb der Zelle leitfähig verbunden, und sind die beiden Teillösungen durch semipermeable Membranen oder Stromschlüssel getrennt, so kann sich an jeder Elektrode nur ein separates **elektrochemisches Gleichgewicht** einstellen (führt zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials der Halbelektrode):

$nFE_0 + \Delta G = 0$

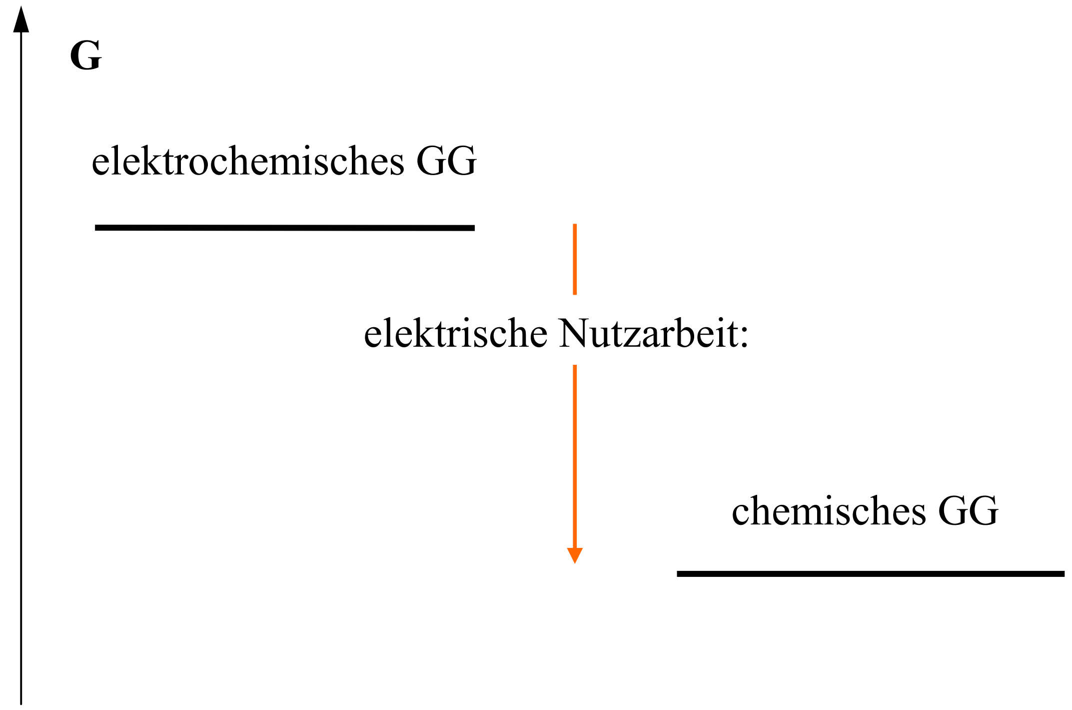
Werden beide Elektroden mit einem Draht über einen Widerstand verbunden, so fließt solange ein Strom (wird Arbeit verrichtet), bis alle Reaktionspartner soweit umgesetzt sind, dass sich ein **chemisches Gleichgewicht** eingestellt hat und der Stromfluss verschwindet:

$nFE_0 = \Delta G = 0$

Dieses Gleichgewicht würde auch erreicht werden, wenn beide Teilreaktionen nicht räumlich getrennt gewesen wären.

Unterschied beider Prozesse: die freie Reaktionsarbeit wandelt sich bei der rein chemischen Reaktion ausschließlich in Wärme um, bei der elektrochemischen Zellreaktion verrichtete sie elektromotorische Arbeit.

Der Energieinhalt eines Systems im elektrochemischen Gleichgewicht ist immer höher als der des Systems im chemischen Gleichgewicht. Durch die äußeren Zwänge, die zusätzlichen einschränkenden Randbedingungen, wird das System gezwungen, auf einem energetisch höheren Niveau ein Gleichgewicht zu finden.



4. Spannungsreihe und Referenzelektroden

(Hamann/Vielstich 3.1.10, 3.1.11)

Prinzipielles Problem: die Galvanispannungen einer Elektrode lassen sich experimentell nicht bestimmen!

Ausweg: Messung aller Elektrodenpotentiale gegen eine willkürlich ausgewählte **Bezugselektrode** (Referenzelektrode) innerhalb einer galvanischen Zelle. Das Galvanipotential dieser ausgewählten Bezugselektrode wird dann gleich Null gesetzt (ohne Einschränkung der Allgemeinheit!).

Gewählt wurde: **Normal-Wasserstoff-Elektrode** (NHE): Platinblech, platiniert / saure Lösung mit Protonenaktivität 1 / Wasserstoff unter einer Atmosphäre

$$2H_3^+O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2H_2O$$

$$\boxed{\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{H_3O}}{\sqrt{p_{H_2}}}\right)}$$

$\varphi_{00} = 0$ laut Definition für alle Temperaturen!!

Messung aller möglichen Elektroden (Metallionenelektroden, Redoxelektroden, Gaselektroden) gegen NHE:

Aufstellung der **Spannungsreihe** der Standard-Galvanipotentiale:

Na/Na^{+} : -2.71 V

Zn/Zn^{2+} : -0.76 V

Cu/Cu^{2+} : +0.34 V

Au/Au^{+} : +1.42 V

Schlussfolgerungen:

- Standardzellspannungen: Differenz der Potentiale
- Welches Metall kann in wässriger Lösung abgeschieden werden?
- Welches Metall kann welches andere abscheiden?
- Welches Metall kann mit Wasser korrodieren?

Praktisch: Verwendung anderer Referenzelektroden, welche sich leichter herstellen lassen, meistens Elektroden 2. Art:

Silber/Silberchlorid: φ_{00} = 0.2223 V NHE

φ_{0} = 0.2368 V NHE bei 1 mol/l KCl-Lösung

Kalomel: φ_{00} = 0.2682 V NHE

φ_{0} = 0.3337 V NHE bei 0.1 mol/l KCl-Lösung

5. Transportprozesse - Diffusion und Migration

Vom Gleichgewicht zum Ungleichgewicht:

Frage nach der Geschwindigkeit von (Ausgleichs-)Prozessen!

Eine erste Antwort gibt: Lineare irreversible Thermodynamik:

Thermodynamische Kraft X: Maß für den Abstand vom Gleichgewicht

Thermodynamischer Fluss J: Maß für die Geschwindigkeit des Ausgleichsprozesses

Grundlegende Beziehung der linearen Thermodynamik:

$J = L \cdot X$ (beziehungsweise vektoriell: $\mathbf{J} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{X}$)

Anwendung auf den **Stofftransport** von Ionen bei Konzentrationsunterschieden und einem angelegten Potential:

Gleichgewicht: Gleichheit der elektrochemischen Potentiale in allen Raumpunkten!

$$\tilde{\mu}(x_1) = \tilde{\mu}(x_2) = \ldots = \tilde{\mu}(x_n)$$

Ungleichgewicht, wenn:

$$\tilde{\mu}(x_1) > \tilde{\mu}(x_2) > \ldots > \tilde{\mu}(x_n)$$

Maß für Abstand vom Gleichgewicht:

$$\frac{\tilde{\mu}(x_1)-\tilde{\mu}(x_2)}{x_1-x_2} \rightarrow \frac{d\tilde{\mu}(x)}{dx}$$ Gradient des EC-Potentials

der Stoffstrom (thermodynamischer Fluss) ist dann proportional:

$$J = -\frac{Dc}{RT}\,\mathrm{grad}(\tilde{\mu})$$

$$\tilde{\mu} = \mu^0 + RT\ln(a) + \varphi zF \approx \mu^0 + RT\ln(c) + \varphi zF$$

→ Nernst-Planck-Gleichung:

$$\begin{aligned} J &= -\frac{Dc}{RT}\left[\mathrm{grad}(RT\ln(c) + \varphi zF)\right] \\ &= -D\cdot\mathrm{grad}(c) - \frac{DzF}{RT}c\cdot\mathrm{grad}(\varphi) \\ &= \quad \text{Diffusion} \quad + \quad \text{Migration} \end{aligned}$$

Ionen bewegen sich stets entlang des Gradienten ihres elektrochemischen Potentials!