

## 2 / 1 Theoretische Grenzen

### Themen:

- Elektrodenreaktionen
- Klemmenspannung ohne Stromfluss
- theoretische Kapazität

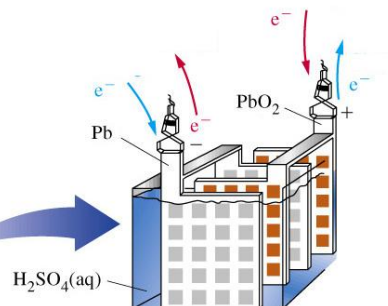
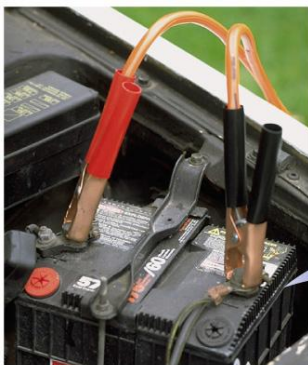
## 2 / 2 Bleiakкумулятор

chemische Energie  $\xrightleftharpoons[\text{Ladung}]{\text{Entladung}}$  elektrische Energie

Elektrodenreaktionen:  $\oplus \text{ PbO}_2 + (2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\ominus \text{ Pb} + (2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$



## 2 / 3 Elektrochemisches Potential

Änderung der freien Enthalpie bei Addition eines Teilchens zum System →

Chemisches Potential von Teilchen  $i$  in Phase  $\alpha$  (bez. auf 1 Mol):

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_i; \quad a_i \equiv \text{Aktivität} \approx c_i$$

Elektrochemisches Potential von Teilchen  $i$  in Phase  $\alpha$ :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha; \quad z_i \equiv \text{Ladungszahl}$$

Definition des Standardzustand ( $\rightarrow \mu_i^{\alpha,0}$ ):

- Ungeladene Spezies:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$
- Atom des Festkörpers:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0}$  (für reine, feste Phase, z.B. Metall, Salz)
- Elektronen in Metall:  $\tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{\alpha,0} - F \phi^\alpha$
- Gase:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln p_i; \quad p_i \equiv \text{Partialdruck}$
- Lösungsmittel:  $\tilde{\mu}_i^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0}$
- Gelöste Stoffe:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_i + z_i F \phi^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln c_i + z_i F \phi^\alpha$

**Gleichgewichtsbedingung** für korrespondierende Spezies einer Reaktion:

$$\sum_{\text{Edukte}} \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \tilde{\mu}_i$$

## 2 / 4 Elektrochemische Spannungsreihe

	Redoxpaar	Elektrodenreaktion	Standardpotential / V
Standard-Bezugspunkt:	Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3,045
Normal-Wasserstoff-Elektrode	Rb/Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Rb	-2,925
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup> an Pt bei	K/K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2,924
a <sub>H<sup>+</sup></sub> =1, p <sub>H<sub>2</sub></sub> =1.013 bar	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2,76
	Na/Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,7109
Darauf bezogene Potentiale	Mg/Mg <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2,375
unter Normalbedingungen (a=1)	Al/Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1,706
bezeichnet man als Standard-	Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,7628
potentiale	Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,409
	Cd/Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0,4026
Gleichgewichtspotentiale	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,23
(„Nernstpotentiale“):	Pb/Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0,1263
	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0,3402
$U_0 = U_{00} + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln a_{Me^{n+}}$	Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0,7996
	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg	+0,7961
	Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1,42
$U_0 = U_{00} + \frac{k_B T}{n \cdot e_0} \ln \frac{a_O}{a_R}$	Pt/H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0
	Pt/H <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,8277
Zellenspannungen:	Pt/Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1,37
$\Delta U_0 = U_0(1) - U_0(2)$	Pt/O <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>	$\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O	+1,229
	Pt/O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2OH <sup>-</sup>	+0,401
	Pt/F <sub>2</sub> , F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2F <sup>-</sup>	+2,85