

Themen:

- 2.1 Elektrodenreaktionen
- 2.2 Elektrodenpotentiale
 - 2.2.1 Elektrochemisches Gleichgewicht
 - 2.2.2 Elektrodenreaktionen unter Gleichgewichtsbedingungen
 - 2.2.3 Zellenspannungen
- 2.3 Theoretische Energiedichte
- 2.4 Abweichungen in realen Systemen

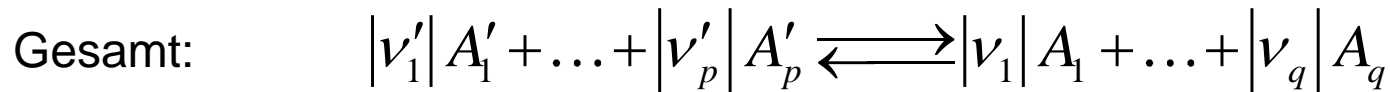
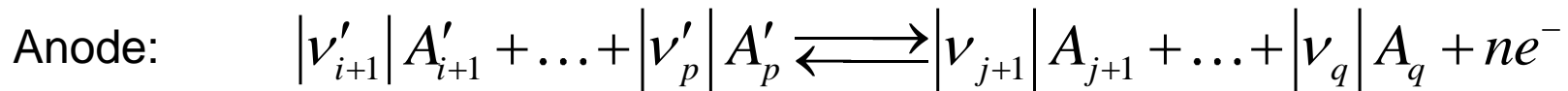
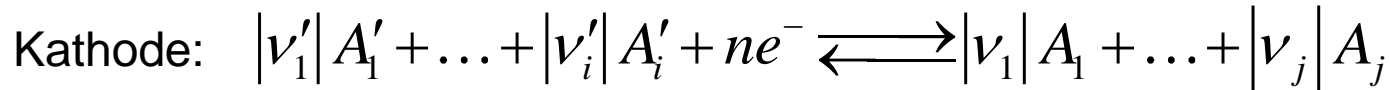
Typen von Elektrodenreaktionen

- Redox-Reaktionen, z.B.: $Fe^{3+}(L) + e^{-}(Me) \rightleftharpoons Fe^{2+}(L)$
- Zersetzungsreaktionen, z.B.: $2H_3O^{+}(L) + 2e^{-}(Me) \rightleftharpoons H_2(G) + 2H_2O(L)$
- Abscheidungsreaktionen, z.B.: $Ag^{+}(L) + e^{-}(Me) \rightleftharpoons Ag(Me)$
- Oxidationsreaktionen, z.B.: $Cd(OH)_2(Me) + 2e^{-}(Me) \rightleftharpoons 2Cd(Me) + 2OH^{-}(L)$
- Interkalationsreaktionen, z.B.: $Li^{+}(L) + 2e^{-}(Me) + x \cdot C(Me) \rightleftharpoons LiC_x(Me)$

Me = Elektrode, L = Lösung, G = Gas

2 / 3 Elektrodenreaktionen

Allgemeine Beschreibung einer Reaktion, bei der aus den Ausgangsstoffen („Edukten“) S'_i die Endstoffe („Produkte“) S_i werden:



wobei $n e^-$ durch den externen Stromkreis fließen.

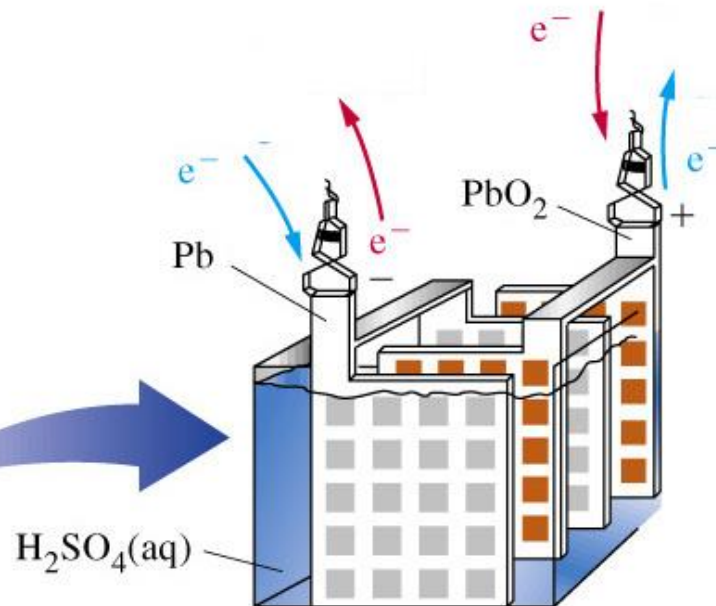
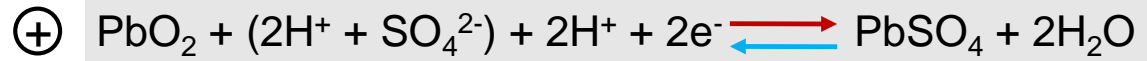
Dabei sind $|v_j|$, $|v'_j|$ die zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten (Konvention: >0 für Produkte, <0 für Edukte)

chemische Energie

Entladung
 $\xrightarrow{\text{red}} \xleftarrow{\text{blue}}$
 Ladung

elektrische Energie

Elektrodenreaktionen:



2 / 5 Elektrodenreaktionen

Mit Gesamtreaktion $|v'_1| A'_1 + \dots + |v'_p| A'_p \rightleftharpoons |v_1| A_1 + \dots + |v_q| A_q$ verbundene maximale Nutzarbeit bei konst. Druck und Temperatur (pro Mol Stoffumsatz) ist die molare freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}} = \sum_i v_i \mu_i \quad (\text{unter Verwendung von Vorzeichenkonvention})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \quad \begin{array}{l} \text{Chemisches Potential von } A_i, \\ \text{hier bezogen auf Stoffmenge in Mol } n_i \end{array}$$

Für freiwillig ablaufende Reaktionen (z.B. Entladung Batterie) ist $\Delta G < 0$

Maximale elektrische Arbeit = maximale chemische Arbeit (bei sehr geringem Strom) \rightarrow

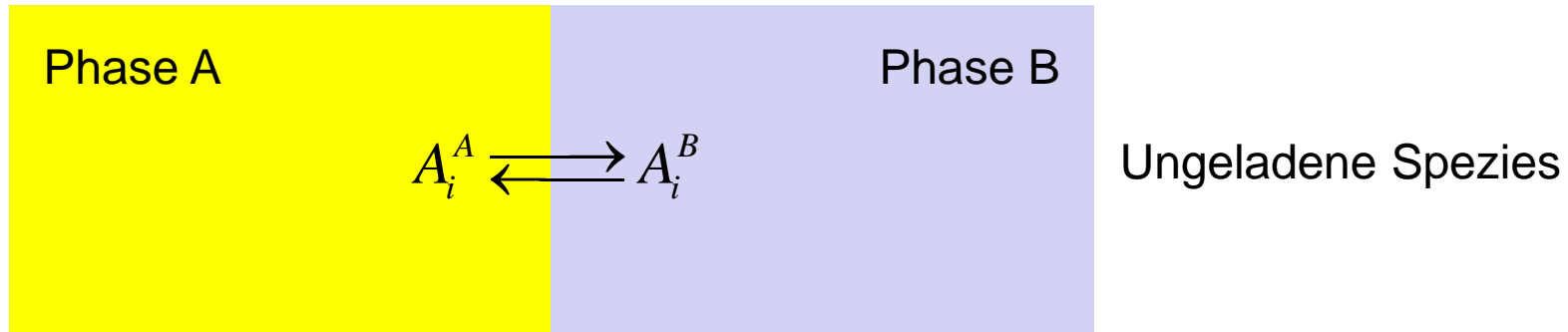
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot U_0$$

\rightarrow Klemmenspannung unter Gleichgewichtsbedingungen:

$$U_0 = -\Delta G / nF = -[\Delta H - T \cdot \Delta S] / nF$$

Chemisches Gleichgewicht an Phasengrenze:

p, T = konstant



Im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_i^A = \mu_i^B$$

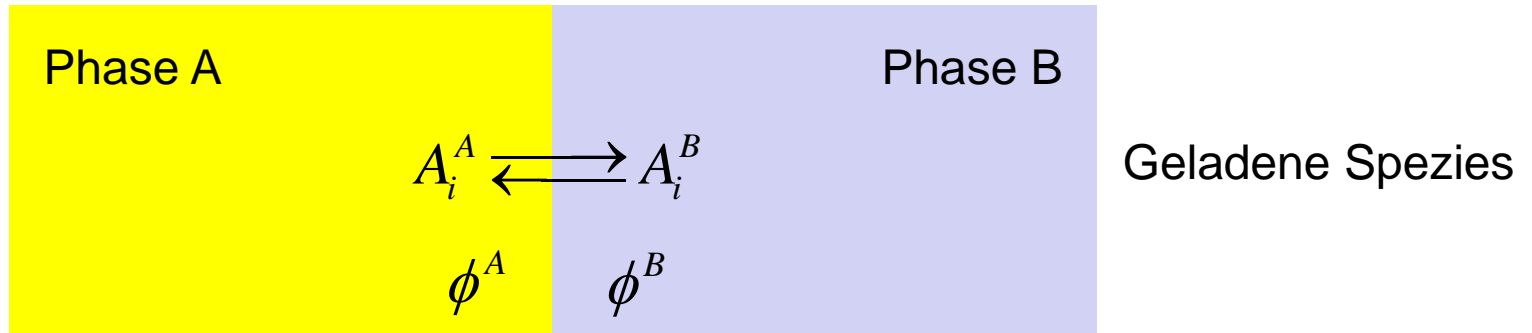
Chemisches Potential von Teilchen i in Phase $\alpha = A, B$ (bez. auf 1 Mol):

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

= Änderung der freien Enthalpie bei Zufügung von 1 Mol Teilchen zum System

Elektrochemisches Gleichgewicht an Phasengrenze:

$p, T = \text{konstant}$



Im Gleichgewicht gilt:

$$\tilde{\mu}_i^A = \tilde{\mu}_i^B$$

Elektrochemisches Potential von Teilchen i in Phase α :

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

$z_i \equiv$ Ladungszahl

$\phi^\alpha \equiv$ elektrostatisches Potential in Phase α

Elektrochemisches Potential von Teilchen i in Phase α :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_i + z_i F \phi^\alpha$$

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)
- Atome in Mischphase: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_i$ (z.B. interkalierte Atome)
- Elektronen in Metall: $\tilde{\mu}_{e^-}^\alpha = \mu_{e^-}^{\alpha,0} - F \phi^\alpha$
- Gase: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln p_i$; $p_i \equiv$ Partialdruck
- Lösungsmittel: $\tilde{\mu}_i^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0}$
- Gelöste Stoffe: $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln a_i + z_i F \phi^\alpha \approx \mu_i^{\alpha,0} + RT \ln c_i + z_i F \phi^\alpha$

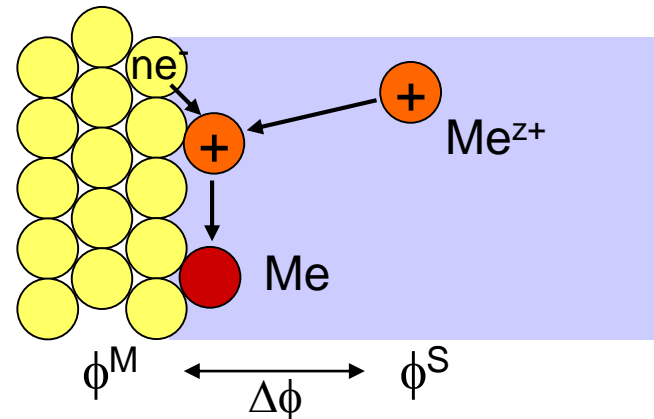
Gleichgewichtsbedingung für korrespondierende Spezies einer Reaktion:

$$\sum_{\text{Edukte}} |\nu'_i| \tilde{\mu}_i = \sum_{\text{Produkte}} |\nu'_j| \tilde{\mu}_j$$

Ableitung des Gleichgewichtspotentials $\Delta\phi$ über Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts an Phasengrenze

Beispiel 1:

Abscheidungsreaktion $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z e^-$



$$\tilde{\mu}_{\text{Me}}(\text{Me}) = \tilde{\mu}_{\text{Me}^{z+}}(\text{Solution}) + z \cdot \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Me})$$

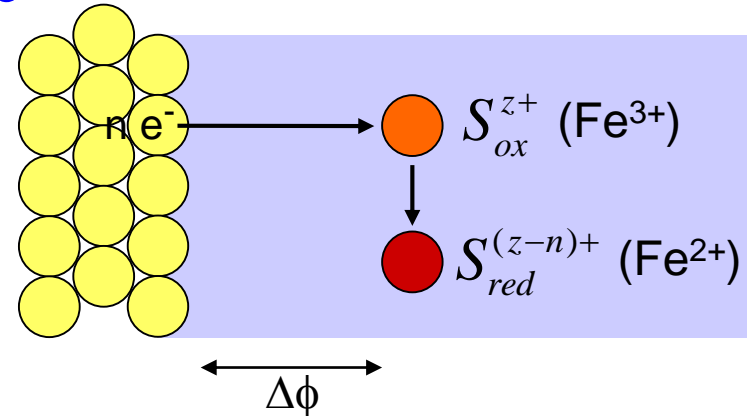
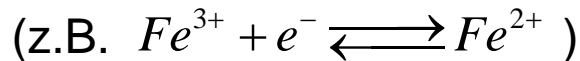
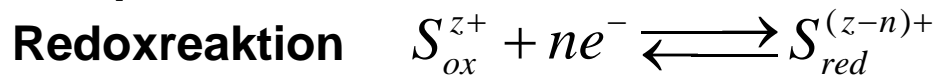
$$\mu_{\text{Me}}^0 = (\mu_{\text{Me}^{z+}}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} + zF \cdot \phi^S) + z \cdot (\mu_{e^-}^0 - F \phi^M)$$

$$\Delta\phi = \phi^M - \phi^S = \underbrace{\frac{1}{zF} (\mu_{\text{Me}^{z+}}^0 - \mu_{\text{Me}}^0 + z \cdot \mu_{e^-}^0)}_{\equiv \Delta\phi^0} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$$

Metallabscheidung/-auflösung: $\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$

Ableitung des Gleichgewichtspotentials $\Delta\phi$ über Betrachtung des elektrochemischen Gleichgewichts an Phasengrenze

Beispiel 2:



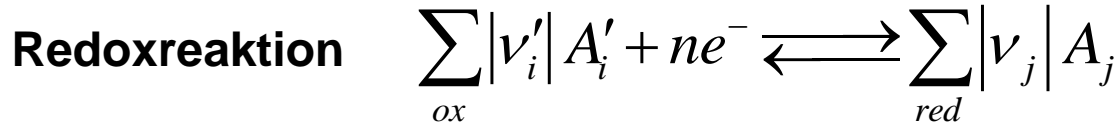
$$\tilde{\mu}_{ox}(Sol.) + n \cdot \tilde{\mu}_e^-(Me) = \tilde{\mu}_{red}(Sol.)$$

$$\mu_{ox}^0 + RT \cdot \ln a_{ox} + zF \cdot \phi^L + n \cdot (\mu_e^0 - F \cdot \phi^M) = \mu_{red}^0 + RT \cdot \ln a_{red} + (z-n)F \cdot \phi^L$$

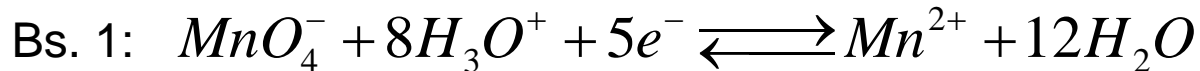
$$\Delta\phi = \phi^M - \phi^S = \underbrace{\frac{1}{nF} (\mu_{ox}^0 - \mu_{red}^0 + n \cdot \mu_e^0)}_{\equiv \Delta\phi^0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Redoxreaktion: $\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$

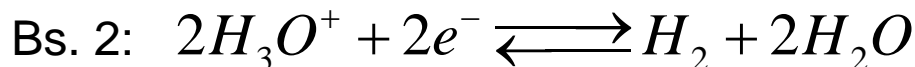
Allgemeiner Fall:



$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \left[\sum_{ox} |v'_i| \ln a_i - \sum_{red} |v_j| \ln a_j \right] = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod_{ox} (a_i)^{|v'_i|}}{\prod_{red} (a_j)^{|v_j|}}$$



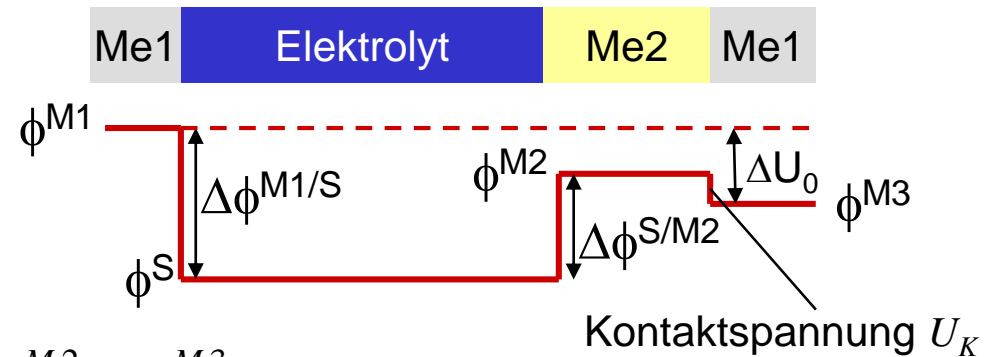
$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{a_{MnO_4^-} (a_{H_3O^+})^8}{a_{Mn^{2+}}}$$



$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(a_{H_3O^+})^2}{p_{H_2}}$$

2 / 12 Zellenspannungen

Experimentell messbar sind nur Spannungen an elektrochemischen Zellen, d.h. Differenzen der Gleichgewichtspotentiale $\Delta\phi$



Messbare Zellenspannung:

$$\Delta U_0 = \phi^{M1} - \phi^{M3}$$

$$= (\phi^{M1} - \phi^S) + (\phi^S - \phi^{M2}) + (\phi^{M2} - \phi^{M3})$$

$$= \Delta\phi^{M1/S} - \Delta\phi^{M2/S} + U_K$$

$$= \underbrace{\Delta\phi^{M1/S,0} - \Delta\phi^{M2/S,0} + U_K}_{U_{00}} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{ox,1}}{a_{red,1}} - \underbrace{\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{ox,2}}{a_{red,2}}}_{\downarrow}$$

Gleichgewichtspotentiale bezüglich einer Referenzreaktion („Nernstpotentiale“):

$$\underline{U_0 = U_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}}$$

$$\begin{aligned} \text{Bei } 25^\circ\text{C } U_0 &= U_{00} + \frac{R \cdot 298\text{K}}{nF} 2.303 \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \\ &= U_{00} + \frac{59.2\text{mV}}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \end{aligned}$$

Standard-Bezugspunkt:
Normal-Wasserstoff-Elektrode
H₂/H⁺ an Pt bei
a_{H⁺}=1, p_{H₂}=1.013 bar

Darauf bezogene Potentiale
unter Normalbedingungen (a=1)
bezeichnet man als Standard-
potentiale

Gleichgewichtspotentiale
(„Nernstpotentiale“):

$$U_0 = U_{00} + \frac{RT}{n \cdot F} \ln a_{Me^{n+}}$$

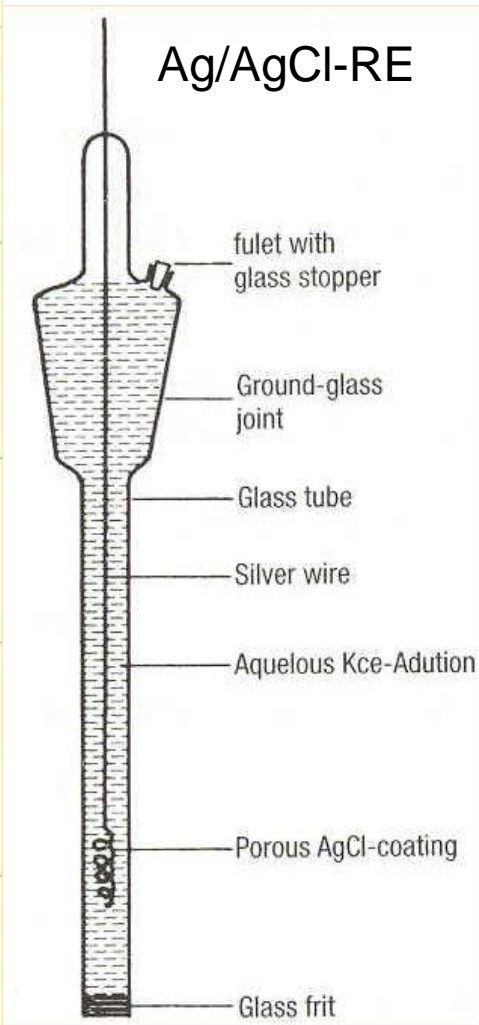
$$U_0 = U_{00} + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

Zellenspannungen:

$$\Delta U_0 = U_0(1) - U_0(2)$$

Redoxpaar	Elektrodenreaktion	Standardpotential / V
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045
Rb/Rb ⁺	Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,925
K/K ⁺	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,924
Ca/Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,76
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,7109
Mg/Mg ⁺	Mg ⁺ + e ⁻ ⇌ Mg	-2,375
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,706
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,7628
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,409
Cd/Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,4026
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,23
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,1263
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,3402
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,7996
2Hg/Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	+0,7961
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	+1,42
Pt/H ₂ , H _{aq} ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0
Pt/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,37
Pt/O ₂ , H ⁺	½ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O	+1,229
Pt/O ₂ , OH ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	+0,401
Pt/F ₂ , F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,85

Half cell	Conditions	Electrode process	Potential/V
Cl ⁻ AgCl Ag (silver-silver chloride electrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2224
	saturated KCl		+0.1976
	KCl ($c = 1 \text{ M}$)		+0.2368
	KCl ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.2894
Cl ⁻ Hg ₂ Cl ₂ Hg (calomel-electrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	+0.2682
	saturated KCl		+0.2415
	KCl ($c = 1 \text{ M}$)		+0.2807
	KCl ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.3337
SO ₄ ²⁻ PbSO ₄ Hg (Lead sulphate electrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.276
SO ₄ ²⁻ Hg ₂ SO ₄ Hg (Mercury sulphate electrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.6158
	H ₂ SO ₄ ($c = 0.5 \text{ M}$)		+0.682
	saturated K ₂ SO ₄		+0.650
OH ⁻ HgO Hg (Mercury oxide electrode)	$a_{\text{OH}^-} = 1$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$	+0.097
	NaOH ($c = 1 \text{ M}$)		+0.140
	NaOH ($c = 0.1 \text{ M}$)		+0.165



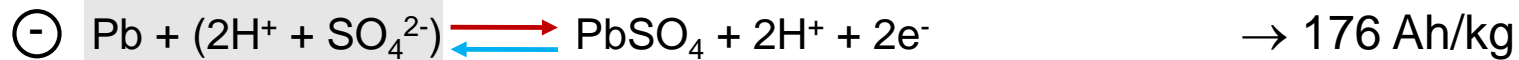
2 / 15 Theoretische Energiedichte

„theoretische spezifische Aktivität“: $C_s^{th} = \frac{nF}{M}$

$M \equiv$ Summe Molmassen der aktiven Spezies

$nF \equiv$ übertragene Ladung

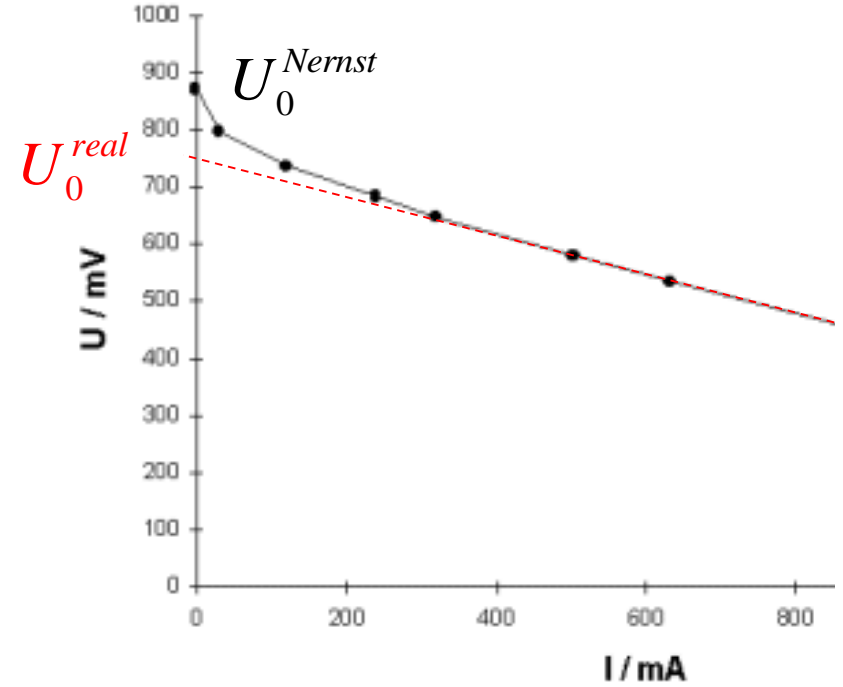
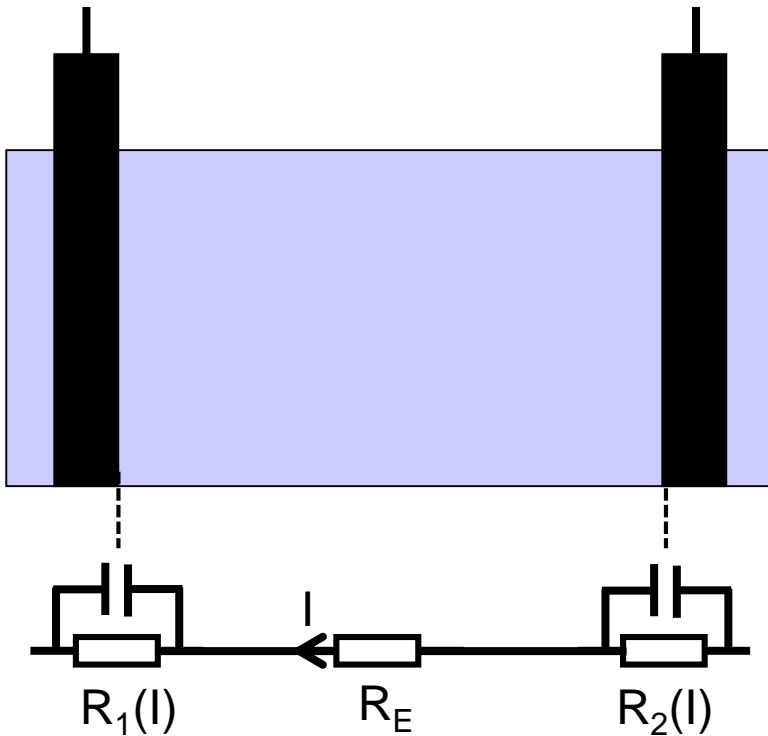
Bs. Pb-Akkumulator: $M_{Pb} = 207$ g/Mol, $M_{H_2SO_4} = 98$ g/Mol, $M_{PbO_2} = 239$ g/Mol



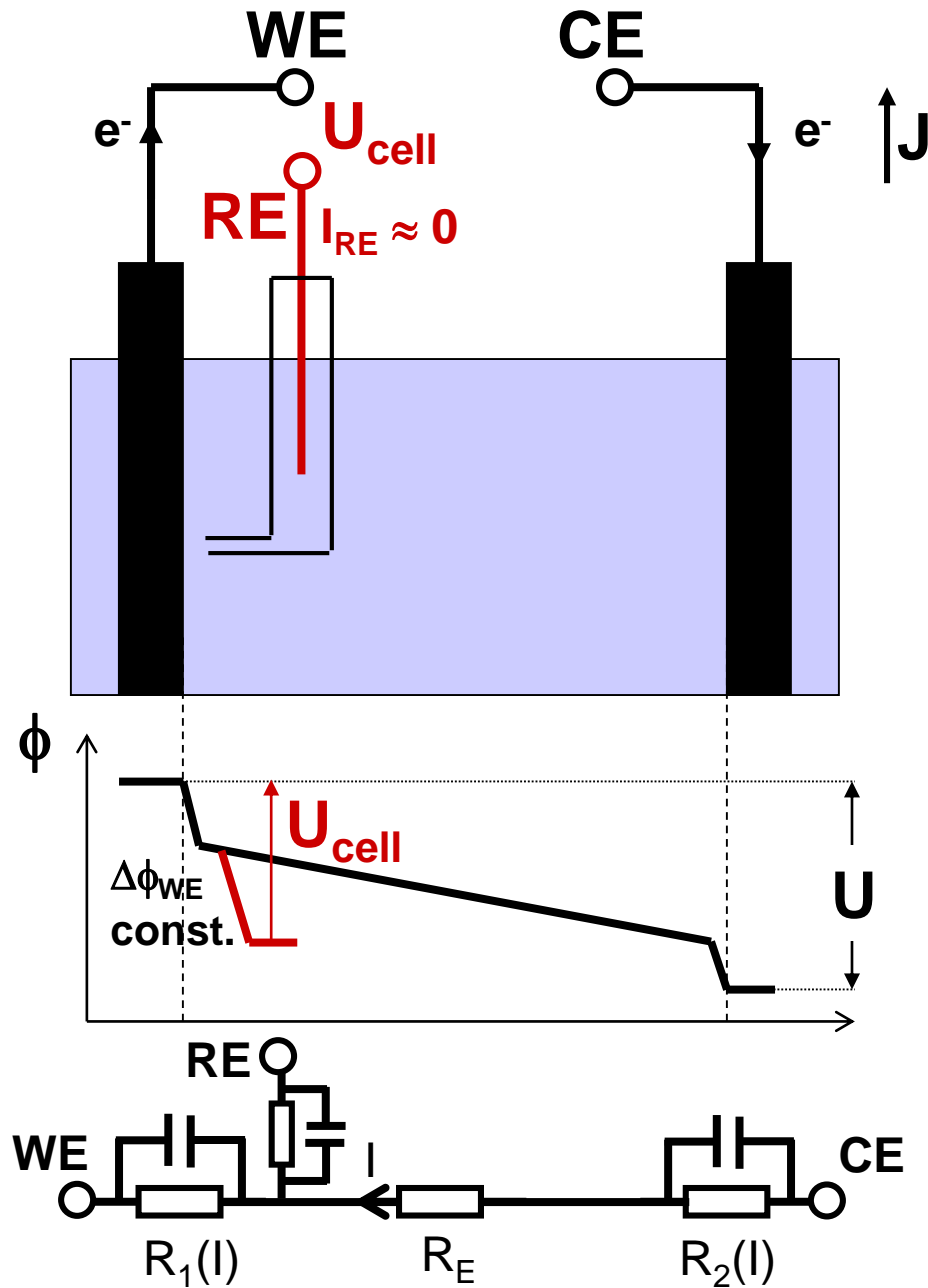
theoretische Energiedichte: $W_s^{th} = C_s^{th} \cdot U_0^{real}$

$U_0^{real} \equiv$ exp. gemessene Klemmenspannung

Bs. Pb-Akkumulator: $U_0^{real} \approx 2$ V $\rightarrow W_s^{th} = 167$ Wh/kg



$R_1(I)$, $R_2(I)$ = „Durchtrittswiderstände“ der beiden „Halbzellen“

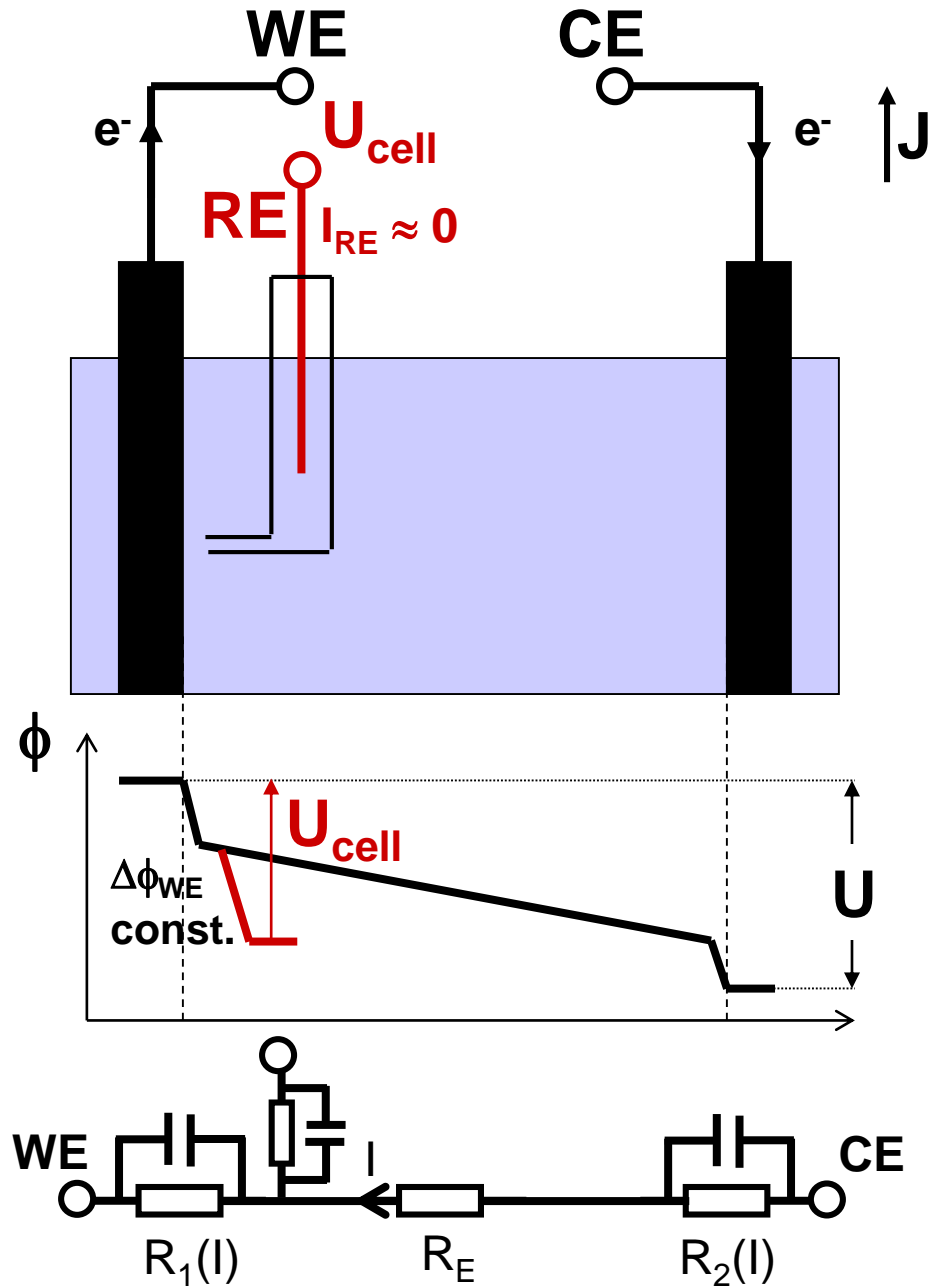


3-Elektroden Anordnung

WE: „Arbeitselektrode“
(Probe)

CE: „Gegenelektrode“
(Stromquelle)

RE: „Referenzelektrode“
(Potentialreferenz)



Methoden

Galvanostatische Messungen:

- regle Strom I
- messe Spannung U_{cell}

Potentiostatische Messungen:

- regle Spannung U_{cell}
- messe Strom I