



Physikalische Chemie II (PCII) – Thermodynamik/Elektrochemie

Vorlesung und Übung (LSF#105129 & LSF#101277) - SWS: 4 + 2

SoSe 2013

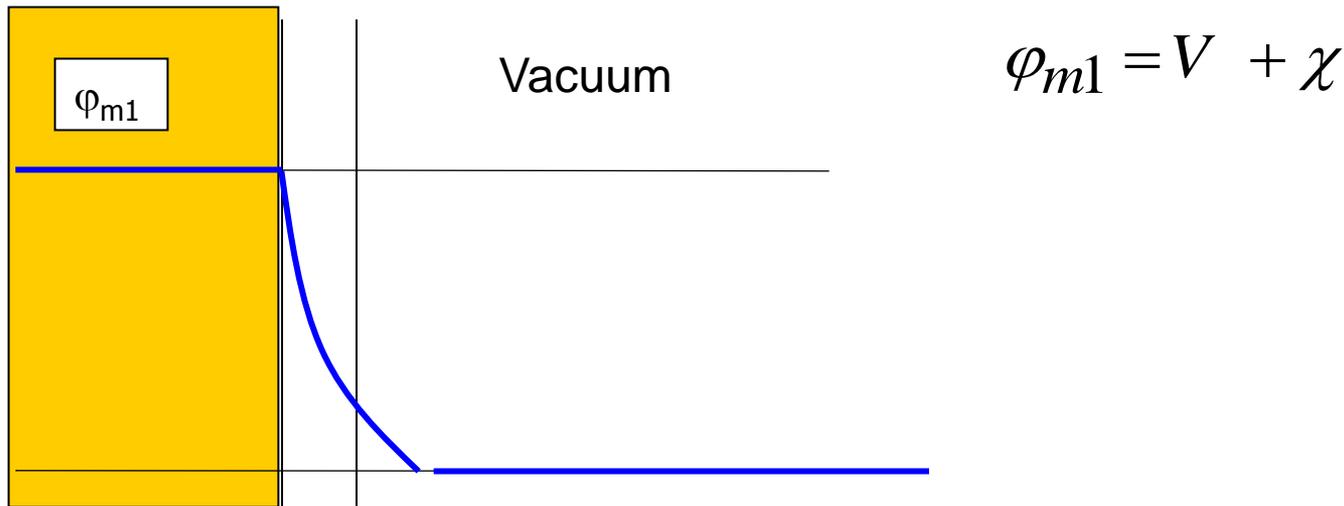
Prof. Dr. Petra Tegeder

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg; Fachbereich Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut

tegeder@uni-heidelberg.de

Elektrische Potentiale in der Elektrochemie

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



Galvanipotential $\Phi =$ Oberflächenpotential $\chi +$ äußeres Potential ([V](#)oltapotentia)l)

Analogie aus der Metal/Vakuum-Grenzfläche: Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um ein e^- aus dem „Phaseninneren“ in das Unendliche zu transportieren

Chemisches Potential

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

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

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

J.W.Gibbs
(1839-1909)

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

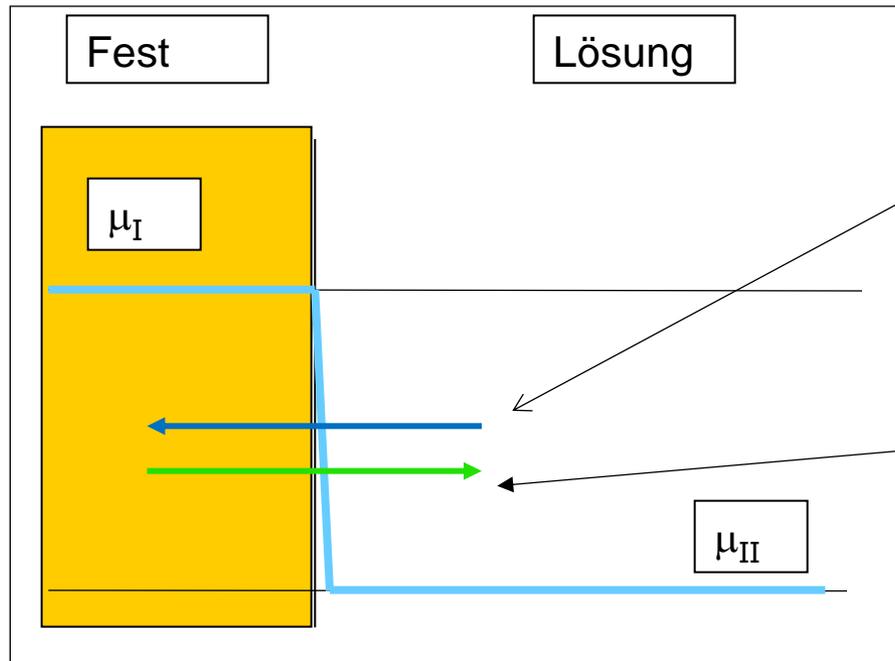
$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = G_2 - G_1 < 0$$

spontan!

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

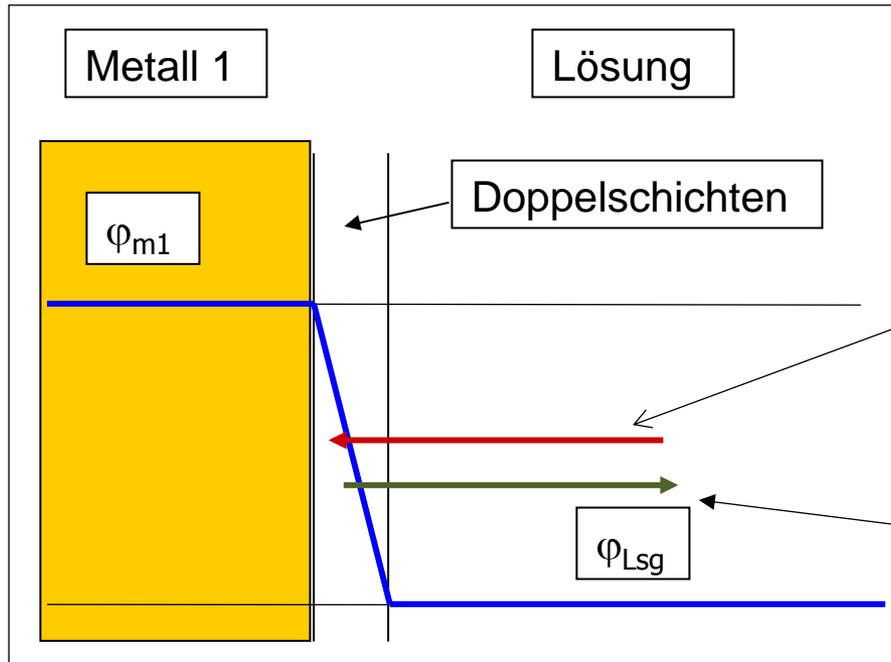
- bzw. die in umgekehrter Richtung vom System spontan geleistet wird

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

Elektrische Potentiale in der Elektrochemie

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:

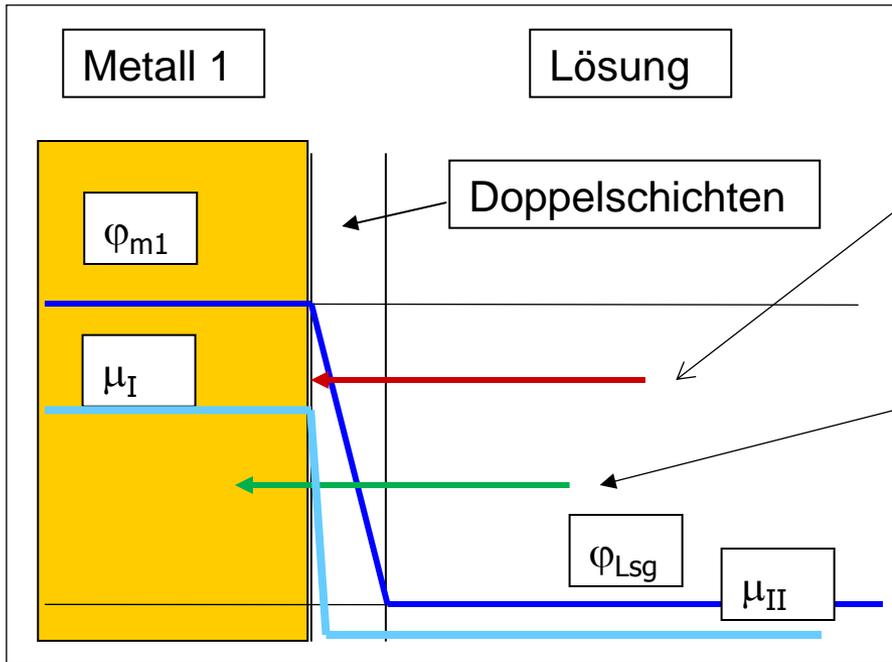


$zF\Delta\varphi$: Arbeit, um ein Mol eines Ions aus der Lösung an die Elektrode in einem elektrischen Feld zu transportieren

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

Elektrisches 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



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

Elektrochemisches Potential für eine Phase (Guggenheim 1929)

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

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

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

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

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

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

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

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

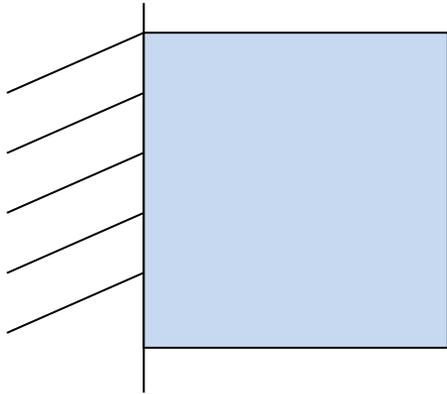
Nernstsche Gleichung

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

$$(dg)_{T,p} = (dg^I)_{T,p} + (dg^{II})_{T,p}$$

$$= \sum \tilde{\mu}^I dn_i + \sum \tilde{\mu}^{II} dn_i$$

Phase I Phase II



In Analogie zur chemischen
Thermodynamik

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

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 Gleichgewicht:

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

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 \rightarrow Ox

per Konvention

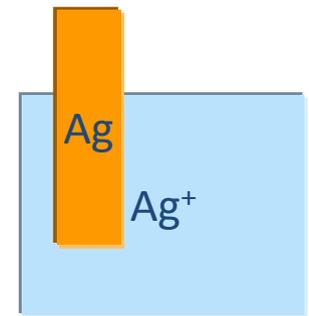
Gleichgewichtsgalvanispannung

$\Delta\phi^\ominus$

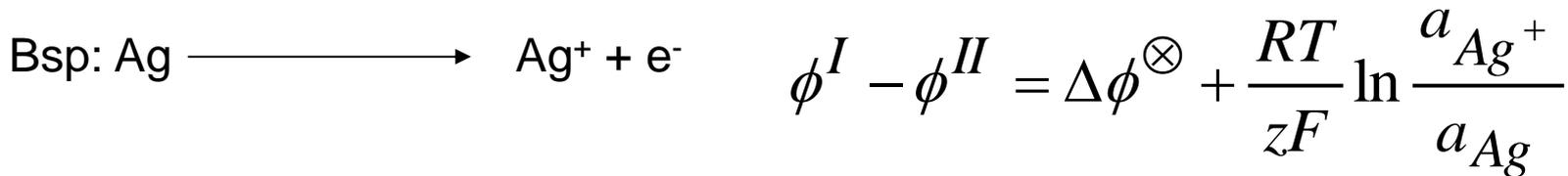


$$\sum \frac{v_i \mu_i^\ominus}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \frac{\Delta_R G}{zF} = (\phi^I - \phi^{II})$$

Nernstsche Gleichung für eine Halbzelle bzw. Elektrode/Elektrolyt

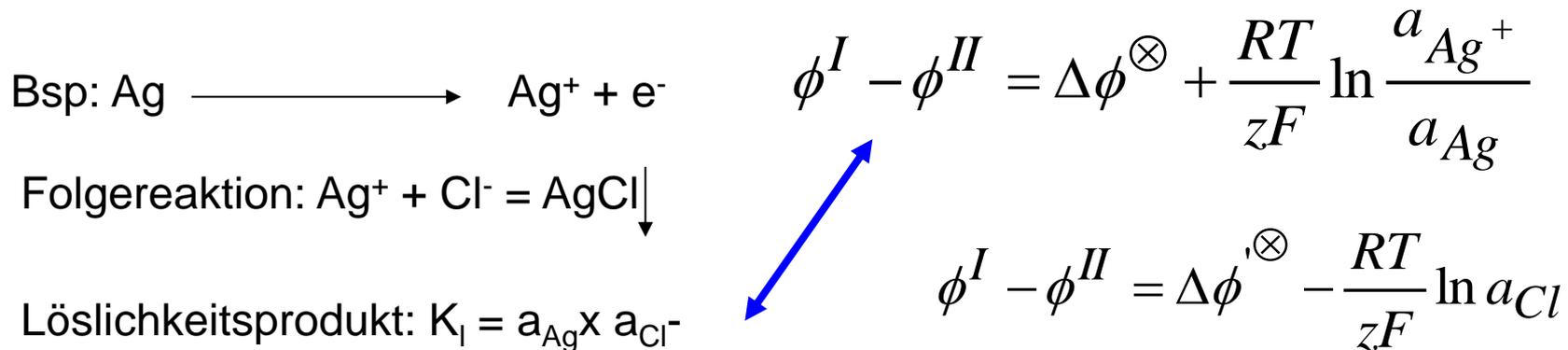


Anwendungen: 1) Elektroden erster Art:



Das Potential wird von der Konzentration Ag^+ bestimmt

2) Elektroden zweiter Art:



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

Elektromotorische Kraft (EMK)

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

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

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



$$zFE = -\Delta_R G$$

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

Thermodynamische Beziehungen

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

Elektromotorische Kraft (EMK)

Redoxpotentiale : Die Standardelektrodenpotentiale sind als Reduktionen formuliert:

Die Wasserstoffreaktion ist als 0 V festgelegt:



Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

Standardpotentiale gemessen bei 25 °C und 101,325 kPa

Redoxpaar	Standardpotential E^0 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

Niedrig reduziert (e⁻ - Aufnahme) hoch

Beispiel:

$E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ kleiner als
 $E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0.35 \text{ V}$; Cu²⁺ Ionen
werden in Lösung reduziert