

## Kurz-Skript zur Elektrochemie

Das hier vorliegende Skript enthält die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Versuche "Galvanische Ketten" sowie "pH-Messung und Potentiometrie" notwendig sind. Ziel ist es, einen Überblick über die relevanten Themengebiete der Elektrochemie zu geben, um den Inhalt der eigentlichen Versuchsanleitungen auf ein sinnvolles Maß zu begrenzen. Die Versuchsanleitungen sind auf die wesentlichen Punkte für die Versuchsausführung und -auswertung konzentriert und die allgemeinen Grundlagen in diesem Werk behandelt. Für das Versuchskolloquium sind die in den jeweiligen Skripten angegebenen Stichpunkte relevant.

### Inhalt

Debye-Hückel-Theorie (Solvatation, Aktivitätskoeffizient), Nernstsche Gleichung (Reaktionsenergie, Elektrochemische Arbeit), Elektrodenpotential (Redoxpotential, Elektrodenarten)

Im Rahmen des Grundpraktikums Physikalische Chemie werden Versuche aus verschiedenen Themengebieten der Elektrochemie durchgeführt. Dabei wird unterschieden, ob es sich um

- reine Transporterscheinungen,
- Redoxreaktionen handelt, die sich an einer Elektrode im Gleichgewicht befinden, oder
- Elektrodenreaktionen mit Stoffumsatz

handelt.

Gegenstand der Versuche "Galvanische Ketten" sowie "pH-Messung und Potentiometrie" sind Gleichgewichts-Redox-Reaktionen. Zentrales Thema ist die Nernstsche Gleichung, mit deren Hilfe sich die Aktivitäten der Ionen in Lösung bestimmen lassen.

### Literatur

Die hier angegebene Liste ist eine Zusammenstellung von speziellen Lehrbüchern zum Thema Elektrochemie sowie Quellen für Literaturwerten zu den experimentellen Daten, die über die allgemeine Literatur zur Physikalischen Chemie hinausgehen.

- C. H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH, 3. Aufl., 2003. Der erste Teil der 3. Aufl. oder Band I der 1. und 2. Auflage von 1988 bzw. 1991 reicht für die Elektro-

chemie ohne Stoffumsatz aus. Der zweite Teil (Band II) behandelt Elektrochemie mit Stoffumsatz, d.h. Reaktionen an Elektroden.

- G. Jander, K. F. Jahr: Maßanalyse, Gruyter, 16. Aufl., 2003. Hier findet man vor allem Formeln für die pH-Wert-Berechnung, aber auch Angaben zu Volumenfehlern von Maßkolben und Pipetten.
- U.R. Kunze, G. Schwedt: Grundlagen der qualitativen Analyse, Wiley-VCH, 5. Aufl., 2002. Eine gute Formel- und Datensammlung für die pH-Wert-Berechnung und die Elektrochemie.
- M. Huber: Wissenswertes über die pH-Messung, Schott Geräte 1989. Beschreibung von Elektroden/Halbzellen mit dem Schwerpunkt pH-Messung (<http://www.schott.com/labware/german/products/labinstruments/labelectrodes/phfibel.html>)

### Tabellenwerke

- U. Hübschmann, E. Links: Tabellen zur Chemie, Handwerk und Technik, 8. Aufl. 2002
- F.W. Küster: Rechentafeln für die Chemische Analytik, Gruyter
- J. D'Ans, E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, Physikalisch-Chemische Daten, 4. Aufl., Springer 1992,
- D.R. Lide (Ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press
- Landolt-Börnstein, Springer: Wenn alles nichts mehr hilft - Zahlen, die hier nicht drin stehen, sind noch nicht gemessen worden – nur finden muss man sie in dem vielbändigen Werk...

### Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie ist ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung der Ionenwechselwirkungen in Lösungen. Sie liefert eine Interpretation für die elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte sowie einen Ansatz zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten, wie im Folgenden beschrieben.

## Solvatation der Ionen

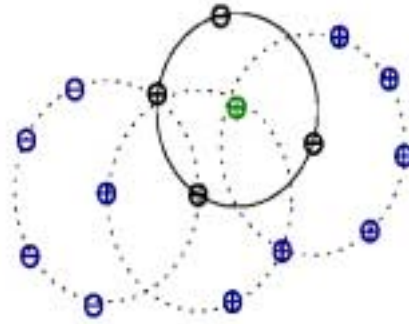


Abb. 1: Modellvorstellung über die Verteilung der Ionen: jedes Ion ist von einer Sphäre entgegengesetzt geladener Teilchen umgeben.

In der Debye–Hückel–Theorie geht man davon aus, dass sich die solvatisierten Ionen so verteilen, dass ihre Positionen durch anziehende und abstoßende elektrostatische Kräfte sowie die thermische Bewegung  $kT$  ( $k$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur) bestimmt sind. Die elektrostatische Kraft  $F_C$  zwischen zwei Ionen der Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  ist dabei durch das Coulomb-Gesetz gegeben:

$$F_C = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

Dabei sind  $\epsilon_0$  die Influenzkonstante und  $r$  der Abstand der Ionen voneinander. Um ein beliebiges Zentralatom ergibt sich damit stets eine kugelförmige Schale aus Gegenionen. Dies steht im Gegensatz zu einer statistischen Verteilung der Teilchen wie in einem Gas. Jedes geladene Teilchen ist Zentralion seiner eigenen Ionenwolke und gleichzeitig Bestandteil der Ionenwolken entgegengesetzt geladener Ionen. Für die theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen werden folgende Annahmen gemacht:

- Der (starke) Elektrolyt dissoziiert vollständig bei allen Konzentrationen.
- Die Ionen werden als kugelförmige, nicht polarisierbare Ladungen mit einem kugelsymmetrischen elektrostatischen Feld betrachtet.
- Die Ionenradien sind klein gegenüber dem Abstand der Ionen.
- Die Ionen sind solvatisiert. Das Lösemittel beeinflusst die Coulomb–Wechselwirkung der Ionen durch die Bildung einer Solvathülle mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  (s. Abb. 2).
- Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der Lösung ist gegeben durch das Lösungsmittel.
- Die Coulomb–Wechselwirkung der Ionen nach Gl. (1) ist klein gegenüber der thermischen Energie. Diese Annahme gilt nur in verdünnten Lösungen unterhalb ca. 0.01 mol/l.

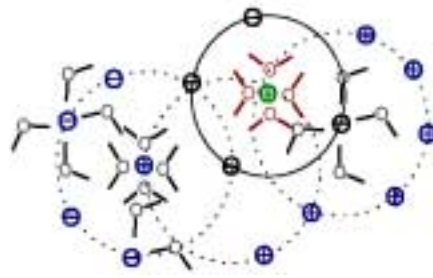


Abb. 2: Verteilung der Ionen in einer wässrigen Lösung, wobei das Wasser eine Hydrathülle um die Ionen ausbildet.

Mit steigender Ionenkonzentration nimmt die Durchdringung der Ionenwolken zu. Dies bedeutet u.a., dass die Coulomb-Wechselwirkungen der Teilchen stärker werden. Bevor das Ion reagieren kann, muss –zusätzliche– Arbeit aufgewendet werden, die der Reaktionsarbeit verloren geht.

Bei der theoretischen Betrachtung der Ionenwechselwirkungen hat es sich als nützlich erwiesen, den Begriff der Ionenstärke  $I$  zu verwenden:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2)$$

Dabei ist  $c_i$  die Konzentration der  $i$ -ten Ionensorte und  $z_i$  deren Ladungszahl. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  ist in der Definition enthalten, damit für einen 1:1-Elektrolyten die Ionenstärke gleich der Konzentration ist.

Der Radius  $\beta$  der Ionenwolke ergibt sich z.B. für wässrige Lösungen bei 25°C zu:

$$\beta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \frac{3.037 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \quad (3)$$

wobei  $\beta$  in [m] und  $I$  in [mol/L] angegeben sind.

### Aktivitätskoeffizient

Nach der Debye-Hückel-Theorie befindet sich um ein Ion in einer Lösung eine – entgegengesetzt geladene– Ionenwolke. Damit ein solches Ion z.B. an einer Elektrodenoberfläche reagieren kann, muss es sich von dieser Hülle "befreien". Dieser Vorgang benötigt eine gewisse Energie, welche der eigentlichen Reaktion verloren geht, d.h. ein Ion ist in Bezug auf

Umsetzungen weniger reaktiv als ein in ideal verdünnter Lösung isoliertes Ion. Der "Reaktionsverlust" steigt mit zunehmender Dichte der Ionenwolke an und ist damit von den Konzentrationen  $c_i$  aller in der Lösung vorliegenden Ionensorten  $i$ , beziehungsweise der Ionenstärke  $I$ , abhängig. Um die tatsächlich wirksame Konzentration gelöster Ionen beschreiben zu können, verwendet man die Aktivität  $a_i$ :

$$a_i = f_i c_i \quad (4)$$

Der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  beschreibt dabei die Abweichung vom idealen Verhalten. Da in unendlich verdünnten Lösungen die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, gilt:

$$\lim_{I \rightarrow 0} a_i = c_i \text{ bzw. } \lim_{I \rightarrow 0} f_i = 1 \quad (5)$$

In nicht idealen Lösungen ist eine Abnahme des Aktivitätskoeffizienten mit steigender Konzentration der Ionen, bzw. mit steigender Ionenstärke  $I$  zu erwarten. Weil Elektrolytlösungen niemals aus nur einer Ionensorte  $i$  bestehen können (Elektroneutralität), sind aus Messungen stets nur mittlere Aktivitätskoeffizienten zugänglich. Bei Elektrolyten, die in  $m$  Kationen und  $n$  Anionen zerfallen, definiert man den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  zu:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_+^m f_-^n} \quad (6a)$$

bzw. allgemein für  $i$  verschiedene Ionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$ :

$$f_{\pm} = \left( \prod_i f_i^{v_i} \right)^{\frac{1}{\sum_i v_i}} \quad (6b)$$

Die Debye-Hückel-Theorie liefert eine Formel zur näherungsweisen Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  für verdünnte Lösungen mit  $c < 10^{-2}$  mol/L:

$$-\log f_{\pm} = C z_+ z_- I^{1/2} \quad (7a)$$

Die lösemittel- und temperaturabhängige Konstante  $C$  besitzt für Wasser von 25°C den Wert 0.5099 (L<sup>1/2</sup>/mol<sup>1/2</sup>).

Für konzentriertere Lösungen mit  $10^{-2}$  mol/L  $\leq I \leq 10^{-3}$  mol/L verwendet man besser die Formel:

$$-\log f_{\pm} = \frac{C z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}/(\text{mol/L})} \quad (7b)$$

Genauere Abschätzungen der Aktivitätskoeffizienten erhält man, wenn ionenspezifische Koeffizienten eingeführt werden (s. U.R. Kunze, G. Schwedt, Grundlagen der qualitativen Analyse).

## Nernstsche Gleichung

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen der Reaktionsenergie einer elektrochemisch nutzbaren Redoxreaktion und ihrem Elektrodenpotential abgeleitet werden. Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette wird durch die Nernstsche Gleichung mit Hilfe thermodynamischer Größen (freie Enthalpie, Aktivität) beschrieben.

### Reaktionsenergie

Für ein geschlossenes System mit mehreren Phasen oder Komponenten  $j$  ist das totale Differential der (Gibbschen) freien Enthalpie:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_j \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{k \neq j}} dn_j \quad (8)$$

Die partiellen Ableitungen von  $G$  nach der Teilchenzahl  $n_j$  heißen chemisches Potential  $\mu_j$ :

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{k \neq j}} \quad (9)$$

und beschreiben die Änderung der freien Enthalpie des System beim Zufügen der Substanz  $j$ . Das Differential (8) lässt sich kürzer schreiben als

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (10)$$

Im Folgenden werden einige formale Umformungen des chemischen Potentials vorgenommen, um aus der oben stehenden Gleichung die freie oder reversible Reaktionsenthalpie zu bestimmen (vgl. auch Skripte zur Thermodynamik von Mischphasen). Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials gilt:  $(\partial \mu_j / \partial p)_T = V_j$  wobei  $V_j$  das molare Volumen der Substanz  $j$  ist. Nimmt man dafür zunächst ein reines ideales Gas an, so lässt sich die Gleichung umformen zu:

$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = \int_{\mu(p_1)}^{\mu(p_2)} d\mu = \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (11)$$

Definiert man weiterhin  $p_1$  als Standardbedingung, gilt:  $\mu(p,T)^{\text{ideales Gas}} = \mu^0(T) + RT \ln(p/p^0)$ . Der Molenbruch  $x_j$  der Komponente  $j$  ist für Gase gegeben als das Verhältnis  $p_j/p^0$  des Partialdrucks zum Gesamtdruck (Mischphase). Damit wird aus der oben stehenden Gleichung für ideale Mischungen  $\mu_j(p,T) = \mu_j^0(T) + RT \ln x_j$ . Dies gilt nicht nur für Gase, sondern auch für die kondensierte Phase. Betrachtet man dagegen reale Mischungen mit den Aktivitätskoeffizienten  $f_j \neq 1$ , so muss die Aktivität  $a_j = f_j x_j$  an Stelle des Molenbruchs  $x_j$  verwendet werden:

$$\mu_j^{\text{reales Gas}} = \mu_j^0 + RT \ln a_j \quad (12)$$

Für eine Reaktion kann das totale Differential der freien Enthalpie (10) geschrieben werden als:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j \nu_j d\xi \quad (13)$$

wobei die Stoffmengenänderung  $dn_j$  durch das Produkt aus dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_j$  mit der Reaktionslaufzahl  $\xi$  ersetzt worden ist. Bei isothermer und isobarer Reaktionsführung vereinfacht sich der Ausdruck zu  $\Delta G = \partial G / \partial \xi = \sum_j \nu_j \mu_j$  und heißt molare freie Reaktionsenthalpie oder reversible Reaktionsarbeit. Das Einsetzen der Gleichung (12) für alle  $\mu_j$  liefert:

$$\Delta G = \sum_j \nu_j \mu_j^0 + RT \sum_j \nu_j \ln a_j \quad (14)$$

Die Summanden auf der rechten Seite der Gleichungen kann man sich als Standardreaktionsarbeit  $\Delta G^0 = \sum_j \nu_j \mu_j^0$  (ideale Mischphase) und Restreaktionsarbeit  $RT \sum_j \nu_j \ln a_j$  für den Übergang von der idealen zur realen Mischphase vorstellen. Man kann damit

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \prod_j a_j^{\nu_j} \right) \quad (15)$$

schreiben. Für den Fall, dass sich die Komponenten der Mischphase im Gleichgewicht befinden, d.h.  $\Delta G = 0$ , gilt:

$$\ln \left( \prod_j a_j^{\nu_j} \right) = -\Delta G^0 / RT = \ln K \quad (16a)$$

$$\text{und damit: } K(p,T) = \prod_j a_j^{\nu_j}. \quad (16b)$$

Dies stellt die allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes einer beliebigen chemischen Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  dar.

## Elektrochemische Arbeit

Die molare elektrische Arbeit  $A_{el}$  ergibt sich durch Multiplikation der Ladung  $|z|F$  der umgesetzten Ionen mit der Potentialdifferenz  $\Delta E$ :

$$A_{el} = |z|F \Delta E \quad (17)$$

wobei  $z$  die Ladungszahl und  $F$  die Faraday-Konstante sind. Elektrochemische Prozesse werden idealerweise so geführt, dass die gesamte Reaktionsarbeit in Form der elektrischen Energie umgesetzt wird, da Volumenarbeit oder Erwärmung Verluste darstellen, die die elektrische Arbeit  $A_{el}$  verringern (vgl. 6.1.1).

$$\Delta G = -A_{el} = -|z|F \Delta E \quad (18)$$

Es ist Konvention, die elektromotorische Kraft  $\Delta E$  (EMK) als positiv zu definieren, wenn die Reaktion freiwillig abläuft (d.h. bei  $\Delta G < 0$ ). Die Standard-EMK ist dann definiert als:

$$\Delta E^0 = -\Delta G^0/(zF) \quad (19)$$

$z$  wird ab hier immer als positiv angenommen. Wird Gl. (18) nach  $\Delta E$  aufgelöst und Gl. (15) und (19) eingesetzt, so erhält man für die elektromotorische Kraft  $\Delta E$  einer Redoxreaktion die Nernstsche Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - RT/(zF) \ln\left(\prod_j a_j^{v_j}\right) \quad (20)$$

Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtspotential einer galvanischen Kette und den Aktivitäten der reagierenden Spezies. Das (temperaturabhängige) Standardpotential  $\Delta E^0$  ist die Gleichgewichts-EMK des Systems, in dem alle Spezies die Aktivität 1 besitzen. Beispiele hierfür werden anhand verschiedener Elektrodenarten im folgenden Kapitel gegeben. Aus Gl. (13) folgt für die Temperaturabhängigkeit der EMK:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{zF} \Delta S \quad (21)$$

## Elektrodenpotentiale

### Redoxpotentiale ohne Überführung<sup>1</sup>

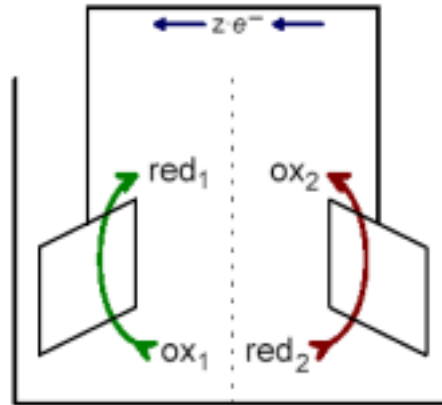


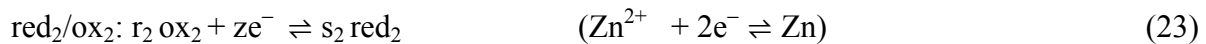
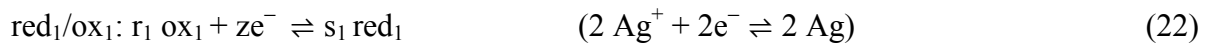
Abb. 3: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle aus zwei Halbzellen. Die Elektroden werden elektrisch leitend verbunden. Die Lösungen müssen ebenfalls ionenleitend verbunden sein, um einen Ladungsausgleich zu gewährleisten. Die Pfeile geben die bei der Reaktion 7.1.3) stattfindenden Prozesse wieder. Trennt man den elektrischen Leiter auf, so lässt sich die Elektromotorische Kraft mit einem Voltmeter<sup>2</sup> messen.

Die obige Ableitung (20) der elektromotorischen Kraft basiert auf der thermodynamischen Betrachtung einer –beliebigen– Reaktion, bei der jedoch kein Nettostoffumsatz stattfindet. Die praktische Versuchsanordnung wird als elektrochemische Zelle oder galvanische Kette bezeichnet. Sie besteht aus zwei Halbzellen mit je einer Elektrode, da man die auftretende elektrische Spannung nur als Potentialdifferenz messen kann. Daher verwendet man üblicherweise zusätzlich zu der Elektrode, an der die interessierende Reaktion stattfindet, eine möglichst stabile, wenig beeinflussbare (von Temperatur, Konzentration etc.) Referenzelektrode. (s. "Elektroden 2. Art"). Damit ein Stromfluss über die Elektroden stattfinden kann, muss an einer der Elektroden eine Oxidation und an der anderen eine Reduktion stattfinden (Redoxreaktion). Damit die chemische Energie auch als elektrische Arbeit zur Verfügung stehen kann, müssen die Reaktanden räumlich getrennt sein, da sonst die Reaktion ohne Elektronenübergang auf die Elektroden erfolgt.

<sup>1</sup> Ohne Überführung bedeutet hier, dass als Nettoreaktion in einer Halbzelle kein Stoffumsatz erfolgt, d.h. die Elektrodenreaktion im Gleichgewicht vorliegt.

<sup>2</sup> Dies gilt streng genommen nur bei hochohmigen Geräten, da die Messung so erfolgen muss, dass das untersuchte System keine Elektronen liefert und verbraucht (s. "Messen der Gleichgewichtsspannung").

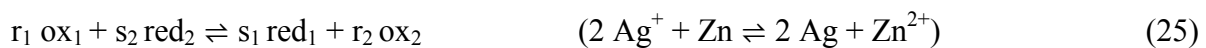
Man spricht von Halbzellen und betrachtet die Halbreaktionen an jeder Elektrode getrennt. Bezeichnen ox und red die oxidierten und reduzierten Formen der Redoxpaare  $\text{red}_1/\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2/\text{ox}_2$



so können die Elektrodenpotentiale der beiden Halbzellen (auch: Halbzellenpotentiale) analog Gl. (20) geschrieben werden als

$$E_i = E_i^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}_i}^{s_i}}{a_{\text{ox}_i}^{r_i}} \quad (24)$$

Es hat sich jedoch die Konvention durchgesetzt, dass in der obigen Gleichung die Aktivität der oxidierten Spezies im Zähler des Bruchs steht. Damit kehrt sich das Vorzeichen um. Verhält sich nun das Redoxpaar 2 gegenüber dem Redoxpaar 1 wie ein Reduktionsmittel (Elektronendonator), so lautet die Gesamtreaktion der galvanischen Zelle



$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{r_1}}{a_{\text{red}_1}^{s_1}} \quad E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^0 + RT/F \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (26a)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{r_2}}{a_{\text{red}_2}^{s_2}} \quad E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + RT/(2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (26b)$$

mit dem Standardpotential  $E_i^0 = \frac{1}{zF} (r_i \mu_{\text{ox}_i}^0 - s_i \mu_{\text{red}_i}^0)$  für die Reaktion i.

In den Gl. (26) wurde die Aktivität des ungeladenen Metalls als eins definiert da es sich um eine Reinphase handelt. Die EMK  $\Delta E$  der galvanischen Zelle berechnet sich aus der Differenz  $E_2 - E_1$  der Potentiale. Sie gilt nur für den stromlosen Fall, d.h. die Elektroden in Abb. 3 sind nicht leitend verbunden (kein Elektronenfluss, keine Reaktion an den Elektroden).

$$\Delta E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{r_1} a_{\text{red}_2}^{s_2}}{a_{\text{red}_1}^{s_1} a_{\text{ox}_2}^{r_2}} \quad \Delta E = E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}^0 - E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (27)$$

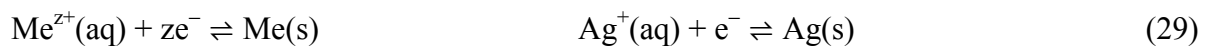
Wählt man für die Temperatur  $T = 25^\circ\text{C}$ , so ergibt sich für den Faktor  $RT/F$  der Wert 0.0257 V. Unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors zwischen dem natürlichen und dem dekadischen Logarithmus erhält man die Nernstsche Gleichung für die Reaktion (25):

$$\Delta E = E_{12}^0 + \frac{0,059V}{z} \log \frac{a_{ox_1}^{r_1} a_{red_2}^{s_2}}{a_{red_1}^{s_1} a_{ox_2}^{r_2}} \quad (28)$$

Die Herleitung der Elektrodenpotentiale ist in diesem Kapitel vereinfacht dargestellt, da zusätzliche (nicht messbare) Potentiale an den Phasengrenzen auftreten. Die "Elektroden", besser gesagt, die stattfindenden elektrochemischen Umsätze werden gemäß der reagierenden Spezies klassifiziert. Neben der Angabe des Elektrodenmaterials ist es erforderlich, die interessierende chemische Reaktion in der betrachteten Halbzelle zu charakterisieren.

### Metallelektroden

Die Metallelektroden stellen die "einfachste" Form einer Halbzelle dar: ein Metallstab taucht in eine (wässrige) Lösung mit Ionen des Metalls (s. Abb. 5). Die potentialgebende Reaktion lautet allgemein:



In der Nernstschen Gleichung wird die Aktivität des Metalls in Metall  $a_{Me(s)}$  als eins definiert da es sich um eine Reinphase handelt, so dass die Gleichung

$$E_{Me|Me^{z+}} = E_{Me|Me^{z+}}^0 + \frac{0,059V}{z} \log a_{Me^{z+}} \qquad E_{Ag|Ag^+} = E_{Ag|Ag^+}^0 + 0.059V \cdot \log a_{Ag^+} \quad (30)$$

für das Halbzellenpotential (25°C) lautet. Die Halbzelle wird i.A. durch das Symbol  $Me|Me^{z+}$  abgekürzt.

### Gaselektroden

An einer Gaselektrode befindet sich ein gasförmiger Stoff (Verbindung oder Element) im Gleichgewicht mit seinen Ionen in der Lösung. Als Elektrode wird ein inertes Metall, in der Regel Platin, verwendet, da es natürlich nicht möglich ist, das Gas als Leiter für die Elektronen zu verwenden. Genau wie bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Redoxelektroden werden hierbei lediglich Elektronen zwischen der Lösung/dem Gas und der Elektrode ausgetauscht:



Die bekannteste und am häufigsten verwendete Gaselektrode ist die (Normal)Wasserstoffelektrode  $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$  (s. Abb. 4). Unter Standardbedingungen ( $p(H_2) =$

1013 mbar,  $a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ ) ist deren Potential als Referenz für alle anderen Halbzellen zu Null Volt definiert worden.

$$E_{\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+} = E_{\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}} \quad (32)$$

mit  $E_{\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+}^{0,298} = 0$  und  $a(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)/p_0$ .

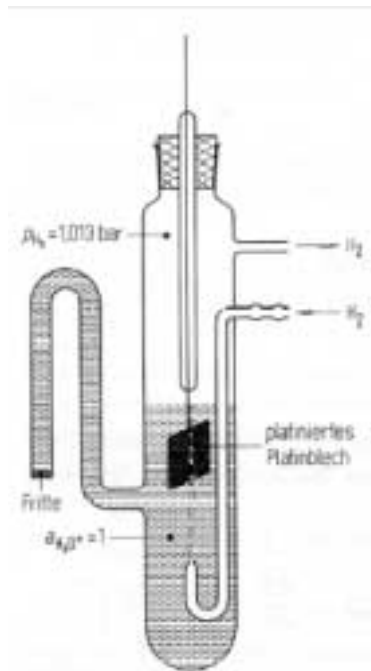


Abb. 4: Möglicher Aufbau einer Gas-elektrode, hier einer Normalwasserstoffelektrode.

Das Wort "Standard" taucht hier in doppeltem Sinn auf: Zum einen bezeichnen Standardpotentiale  $E^0$  solche Potentiale, bei denen die aktivitätsabhängigen Terme in den Logarithmus-Ausdrücken verschwinden, also solche, bei denen alle Aktivitäten  $a_i = 1$  sind. Diese Standardpotentiale sind selbst temperaturabhängig – es existieren also sehr wohl (elektrochemische) Standardpotentiale für (thermodynamische) Nicht-Standard-Bedingungen. Das Standardpotential der Normalwasserstoffelektrode ist ihr (elektrochemisches) Standardpotential bei (thermodynamischen) Standardbedingungen. Diese ist als 0 definiert. Bei anderen Temperaturen ist das Standardpotential der Wasserstoffelektrode nicht 0.

### Redoxelektroden

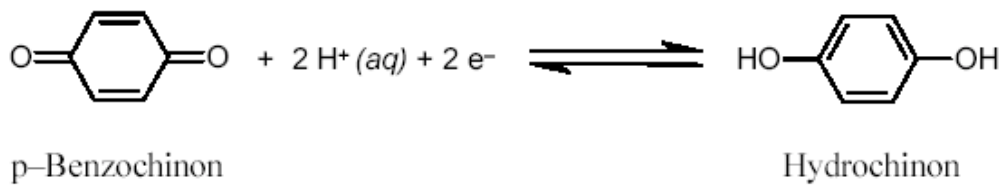
Bei den Redoxelektroden sind die zwischen der Elektrode und der Lösung ausgetauschten Ladungsträger wie bei den Gaselektroden Elektronen. Ihre Aktivität wird festgelegt durch ein in der Lösung vorliegendes Redoxgleichgewicht  $\text{ox} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ . Als Elektrode dient ein inertes Metall, auch hier in der Regel Platin. Ein "einfaches" Redoxpaar ist z.B.



mit

$$E_{\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (34)$$

Dass die Elektrodenpotentiale nicht nur von der Konzentration der Redoxpartner abhängig sein können, zeigt die Chinhydronelektrode:



Das Potential (im sauren) hängt auch vom pH-Wert der Lösung ab:

$$E_{\text{Pt|Chinhydrone}} = E_{\text{Pt|Chinhydrone}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Chinon}}}{a_{\text{Hydrochinon}}} + \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

( 35 )

Chinhydrone nennt man den 1:1 Charge-Transfer-Komplex von Chinon und Hydrochinon. Falls das Chinhydrone im "Überschuss" vorliegt, ist der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung immer (ungefähr) Null und das Potential ist nur noch vom pH-Wert der Lösung abhängig.

#### Elektroden zweiter Art

Bei den Elektroden zweiter Art sind die potentialbestimmenden Metallkationen gleichzeitig Reaktionspartner in einem heterogenen Gleichgewicht Lösung-Festkörper, indem sie eine schwerlösliche Verbindung mit einem Anion des Elektrolyten eingehen. Da neben der Elektrode eine zweite feste Phase vorliegt, spricht man von Elektroden *zweiter Art*. Als Beispiel dient die Silber-/Silberchloridelektrode. Es handelt sich um einen mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht, der in eine chloridionenhaltige Lösung eintaucht. Die relevanten chemischen Reaktionen sind:



Der potentialbestimmende Schritt ist die Reaktion (36a) an der Silberelektrode. Das Potential ist:

$$E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-} = E_{\text{Ag|Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (37)$$

Die Konzentration der Silberionen ist jedoch klein und bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  des Silberchlorids:

$$K_L = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl(s)}}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}, \text{ d.h. } a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_L}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (38)$$

Dabei ist  $a_{\text{AgCl(s)}} = 1$ , da es sich um eine reine Phase handelt.

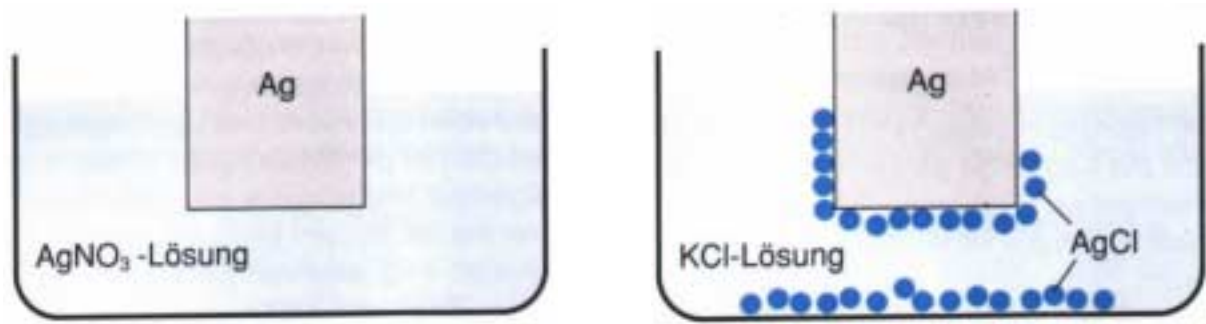


Abb. 5: Schematische Darstellung Elektroden erster (links) und zweiter (rechts) Art.

Einsetzen von (38) in (37) liefert:

$$E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-} = E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (39)$$

mit

$$E_{\text{Ag|AgCl|Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag|Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_L \quad (40)$$

Verwendet man KCl als Elektrolyten, so ist das Diffusionspotential (s.u.) gering, da beide Ionen (Kationen und Anionen) sehr ähnliche Ionenbeweglichkeit aufweisen.

Elektroden 2. Art werden oft als Referenzelektroden anstelle der Normalwasserstoffelektrode verwendet, da über das Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Salzes die Aktivität der potentialbestimmenden Ionensorte festgelegt ist und daher das Potential sehr unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen (Druck, Temperatur, Diffusion) ist. Eine weitere, bekannte Elektrode zweiter Art ist die Kalomelektrode  $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-||$ .

### Konzentrationszellen

Schaltet man zwei Halbzellen I und II mit den gleichen Elektrodenreaktionen, beispielsweise  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$ , zusammen, so entsteht eine Potentialdifferenz lediglich aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen der Silberionen in den beiden Zellräumen, da die Standardpotentiale  $E_{\text{Ag|Ag}^+}^0$  dieselben sind:

$$\Delta E_{\text{Ag|Ag}^+|\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+ \text{I}}}{a_{\text{Ag}^+ \text{II}}}$$

( 41 )

Die "treibende" Kraft ist dabei nicht eine chemische Reaktion gemäß der Reaktion in Gleichung (25), sondern das reversible isotherme Überleiten von Ionen der Aktivität  $a_{\text{Ag}^+_{\text{I}}}$  in die Aktivität  $a_{\text{Ag}^+_{\text{II}}}$ .

#### Glaselektrode (Ionensensitive/–selektive Elektroden)

(s. auch G. Jander, K. F. Jahr: Maßanalyse)

Unter der Einwirkung von Wasser lösen sich aus Glasoberflächen Alkaliionen heraus, und die Oxidbrücken des Silikatgerüsts werden durch die Aufnahme von Wasser teilweise zu OH-Gruppen gespalten. Es entsteht eine bis zu 500 nm dicke Quellschicht. Auf Wasserstoffionen wirkt diese Schicht wie ein Ionenaustauscher: Alkaliionen (i.d.R.  $\text{Na}^+$ ) aus dem Glas werden gegen Wasserstoffionen aus der Lösung ausgetauscht:



Sofern die Alkaliionenkonzentration der wässrigen Lösung klein ist, bildet sich – bei bestimmten Glassorten – ein stabiles Gleichgewicht zwischen der Quellschicht und der Lösung aus, das nur noch von der Wasserstoffionenkonzentration der beiden Phasen abhängig ist (s. Abb. 6). Werden zwei Lösungen mit unterschiedlichen Wasserstoffionenaktivitäten  $a_{\text{H}^+_{\text{I}}}$  und  $a_{\text{H}^+_{\text{II}}}$  durch eine solche Glasmembran voneinander getrennt, so bildet sich auf beiden Seiten ein Oberflächenpotential aus. Die Membranseiten stehen in elektrischem Kontakt, weil es sich bei dem Glas aufgrund seiner ionischen Strukturen um einen Leiter zweiter Ordnung (Ionenleiter) handelt. Das Potential über die Membran kann durch die Nernstsche Gleichung für Konzentrationszellen (vgl. Gleichung 41) beschrieben werden.

Zur Messung des Membranpotentials wird in jede der beiden Lösungen eine Elektrode zweiter Art als Ableitelektrode eingebracht. Die galvanische Kette lässt sich z.B. mit Ag/AgCl-Elektroden darstellen als:  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-_{\text{sat}}||\text{H}^+_{\text{ref}}|\text{H}^+_{\text{x}}||\text{Cl}^-_{\text{sat}}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$ . Wenn die Standardpotentiale der Ableitelektroden identisch sind, heben sie sich auf, und die gemessene Spannung ist nur noch von den Aktivitäten  $a_{\text{H}^+_{\text{I}}}$  und  $a_{\text{H}^+_{\text{II}}}$  (I: Referenz[ref], II: unbekannt[x]) der Wasserstoffionen, bzw. deren pH-Werten, abhängig:

$$\Delta E_{\text{Glaselektrode}} = \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+_{\text{I}}}}{a_{\text{H}^+_{\text{II}}}} \quad (43)$$

Die Referenz-Aktivität  $a_{\text{H}^+_{\text{I}}}$  wird mit Hilfe einer Pufferlösung möglichst genau eingestellt und konstant gehalten. Die Glaselektrode ist nur eine von vielen ionensensitiven Elektroden. Sie ist fast universell anwendbar und "versagt" nur bei extremen pH-Werten und hohen Natriumkonzentrationen.

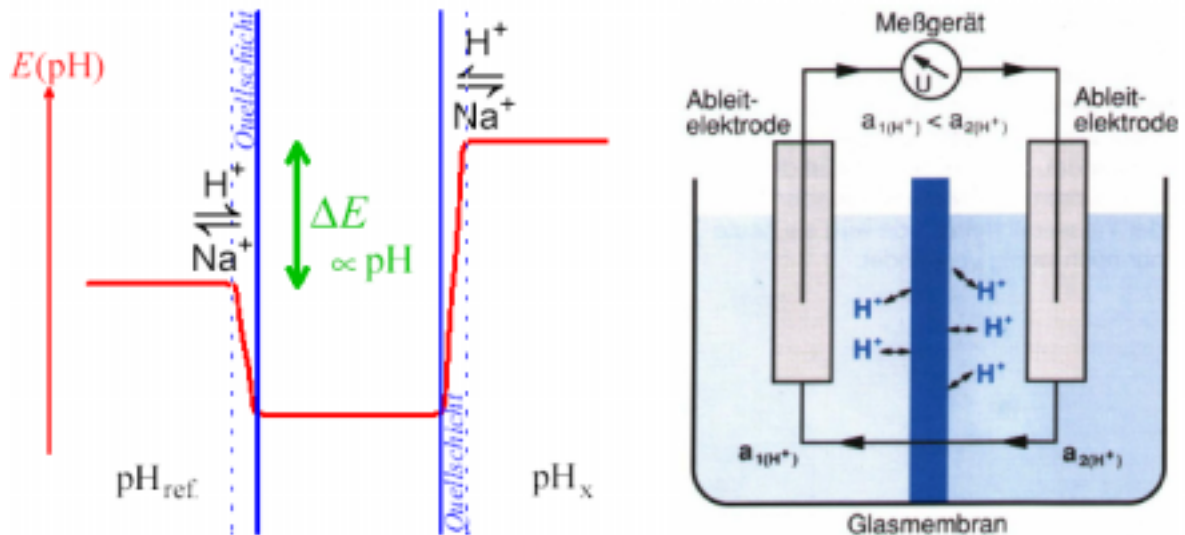


Abb. 6: links: Potential der Protonenaktivität durch die Glasmembran rechts: Schema einer Glaselektrode bzw. Einstabmesskette ( $a_{\text{H}^+_{\text{I}}} \sim \text{pH}_{\text{ref}}$  und  $a_{\text{H}^+_{\text{II}}} \sim \text{pH}_x$ )

### Messen der Gleichgewichtsspannung galvanischer Ketten

Als galvanische Kette bezeichnet man allgemein die Kombination zweier Halbzellen. Die Elektrodenräume mit den gelösten Ionen müssen voneinander getrennt sein, um eine mögliche rein chemische Reaktion zwischen den beiden Halbzellen zu verhindern. Dazu verwendet man in der Regel entweder ein Diaphragma (Glasfritte) oder eine Salzbrücke.

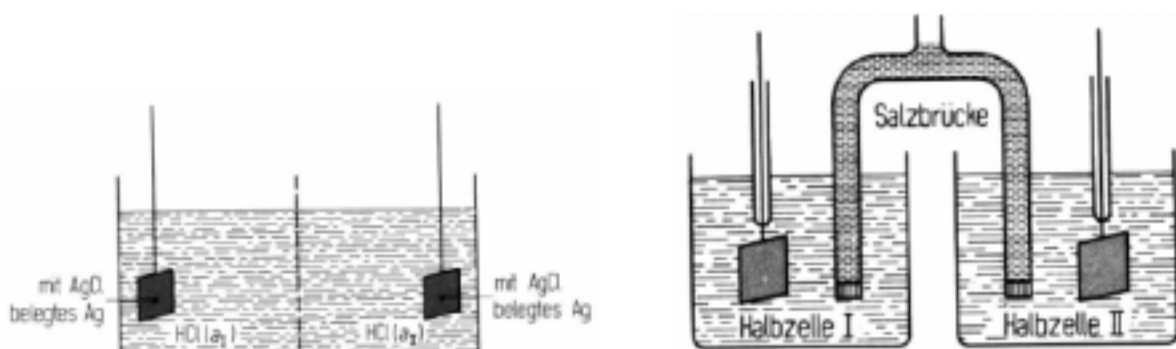


Abb. 7: Mögliche Kombination zweier Halbzellen zu einer galvanischen Zelle (links: mit Diaphragma/Fritte, rechts: mit Salzbrücke)

Die EMK einer galvanischen Kette wird im Gleichgewichtszustand, d.h. im stromlosen Zustand (keine Polarisation und kein ohmscher Spannungsabfall) gemessen. Hierzu kompensiert man die EMK mit Hilfe einer äußeren Gegenspannung, so dass sich das aus Zelle und Gegenspannung bestehende System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Würde man die EMK ohne Gegenspannung d.h. im Zustand der Stromlieferung bei endlich großem Außenwiderstand messen, so müsste man neben dem Spannungsabfall am Innenwiderstand der Zelle in der Regel mit Überspannungserscheinungen rechnen, welche die EMK verändern. Der Eingangswiderstand moderner Messgeräte ist allerdings groß genug, um eine praktisch stromlose Messung zu gewährleisten.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> Bei einer EMK von 2 V und einem Eingangswiderstand des Messgeräts von 20 M $\Omega$  fließt ein Strom von  $10^{-7}$  A. Aus dem Faradayschen Gesetz erhält man für einwertige Ionen einen Stoffumsatz von etwa  $10^{-12}$  mol/s.