



Elektrochemie – auch eine Frage des Potenzials

μ

Regina Rüffler, Georg Job

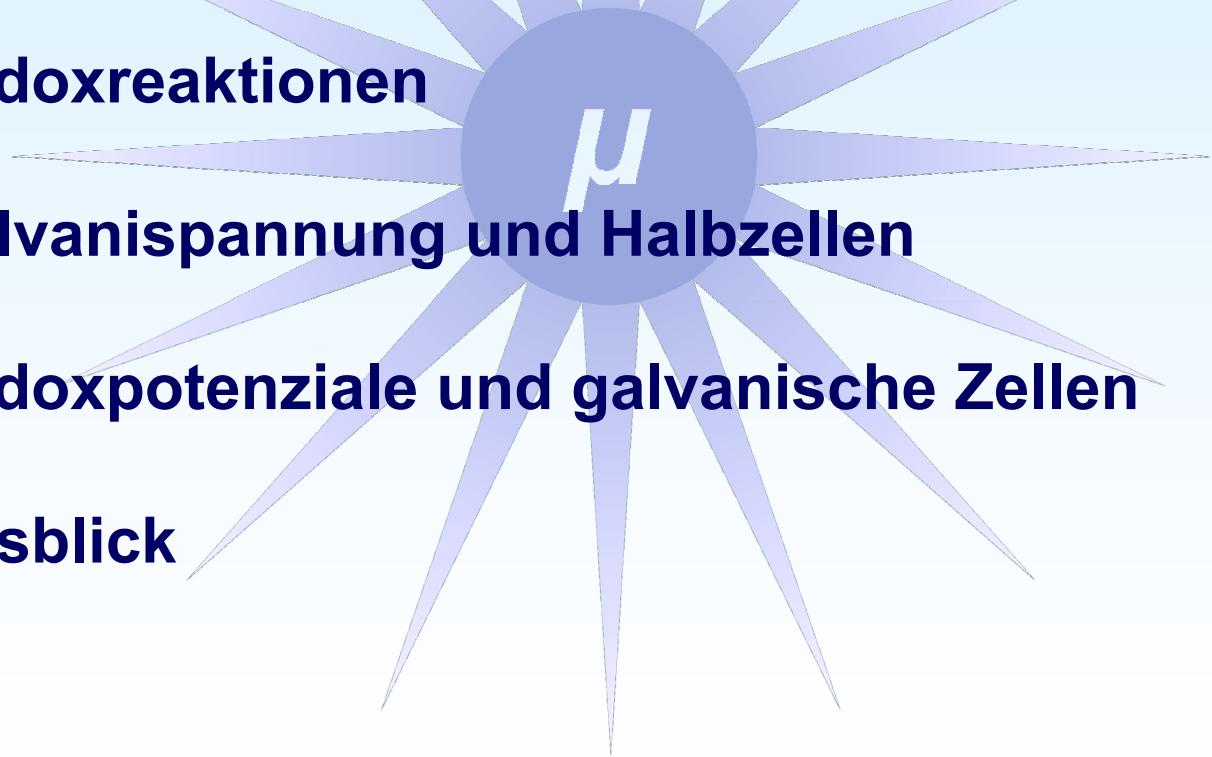


**c/o. Institut für Physikalische Chemie,
Universität Hamburg**

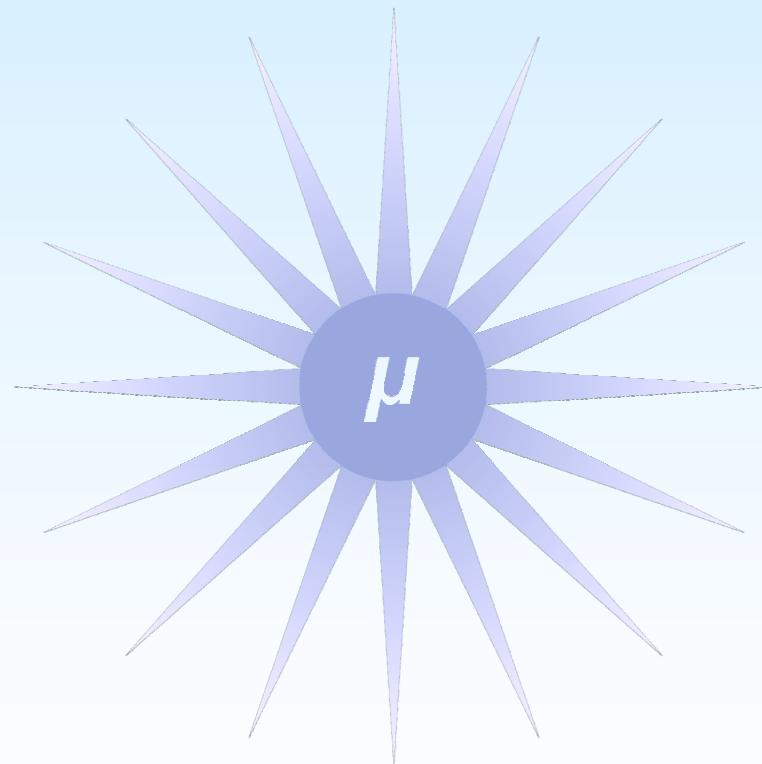
59. Bremerhavener MNU-Tagung

19. November 2012

Gliederung

- 
1. Einführung – Chemisches Potenzial
 2. Redoxreaktionen
 3. Galvanispannung und Halbzellen
 4. Redoxpotenziale und galvanische Zellen
 5. Ausblick

1. Einführung – Chemisches Potenzial



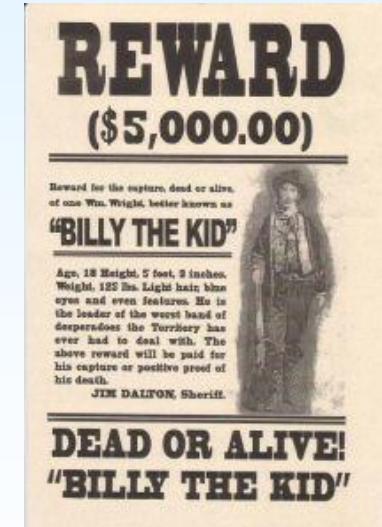
Grundlage



chemisches Potenzial μ im Unterricht direkt, d.h. ohne Umweg über andere thermodynamische Größen, als Umbildungstrieb eingeführt

Umbildungstrieb wie gesuchte Person durch wichtigste und leicht erkennbare Merkmale charakterisiert

phänomenologische Charakterisierung ergänzbar durch Angabe eines direkten Messverfahrens



Wanted

- ◆ Die Neigung eines Stoffes
 - sich mit anderen Substanzen *umzusetzen*,
 - sich in eine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
 - sich im Raum *umzuverteilen*,
- lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein chemisches Potenzial μ – ausdrücken.
- ◆ Die Stärke dieser Neigung, d.h., der Zahlenwert von μ
 - wird durch die *Art* des Stoffes bestimmt
 - und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, ...),
 - aber nicht durch die Art der Reaktionspartner oder Produkte.
- ◆ Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d.h., es existiert ein

$$\text{Potenzialgefälle: } \sum_{\text{Ausg.}} \mu_i > \sum_{\text{End}} \mu_j .$$

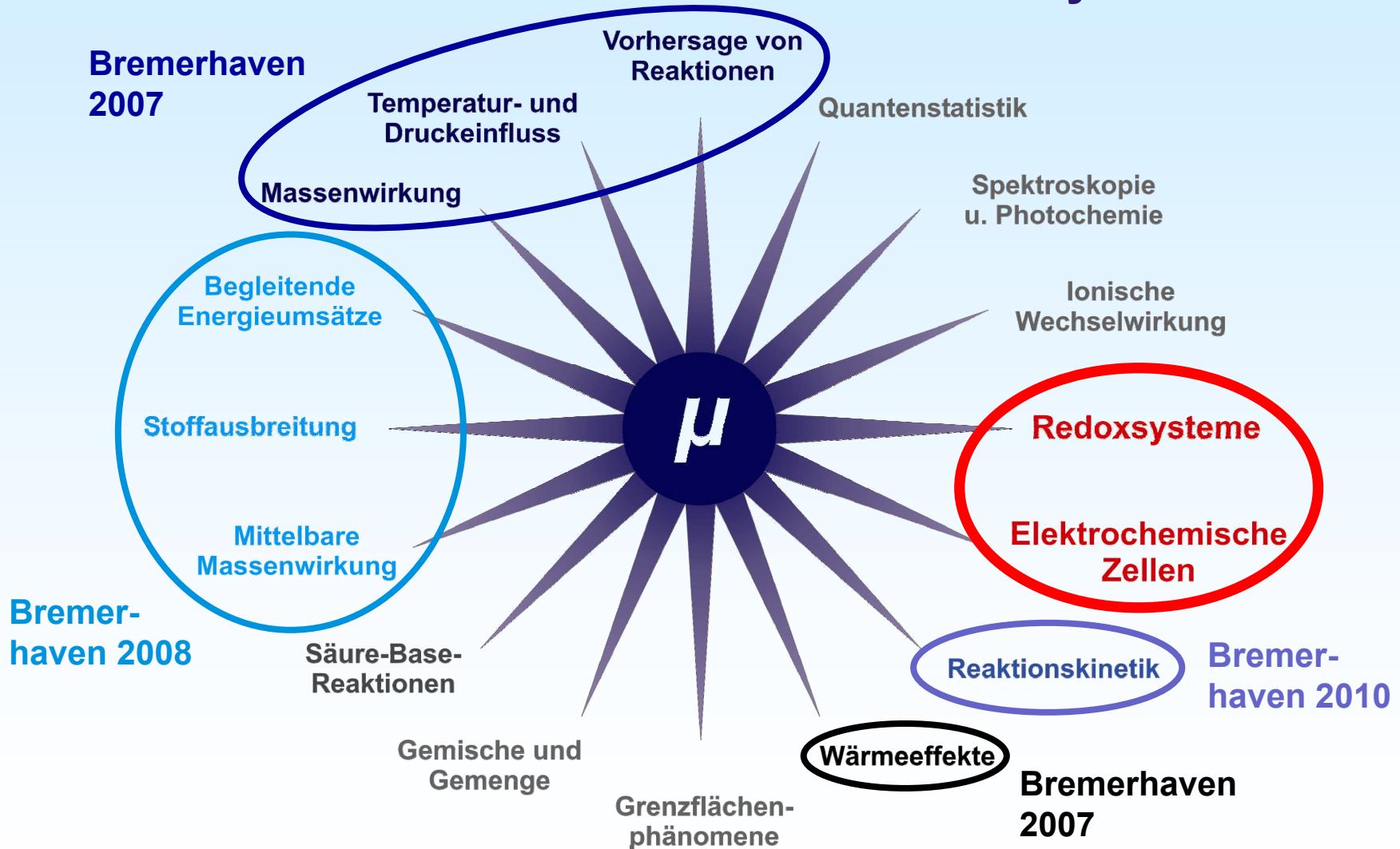
Einsatz

Größe unmittelbar einsetzbar, um vielfältiges Geschehen in der Welt der Stoffe qualitativ und quantitativ zu beschreiben

Begriff durch einfachen Zugang selbst für Anfängerunterricht interessant ausgewählte Schauversuche als Brücke zwischen Lehrbuchwissen und alltäglicher Erfahrung



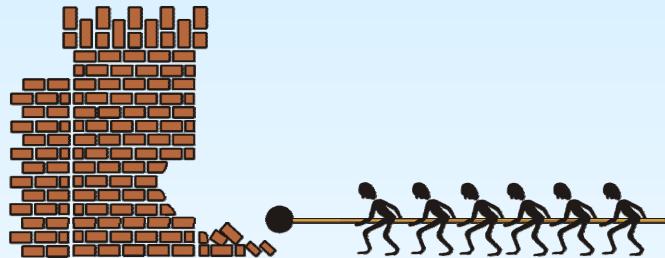
Chemisches Potenzial μ als zentrale Drehscheibe in der Stoffdynamik



Massenwirkung

Umbildungstrieb μ der Stoffe abhängig

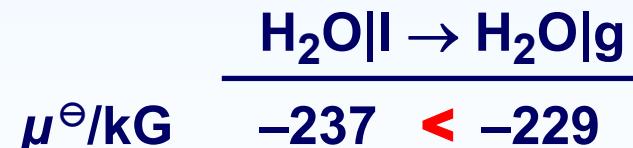
- von ihrer *Art*, aber auch
- von ihren *Mengen n* oder genauer *Konzentrationen c* ($= n/V$)



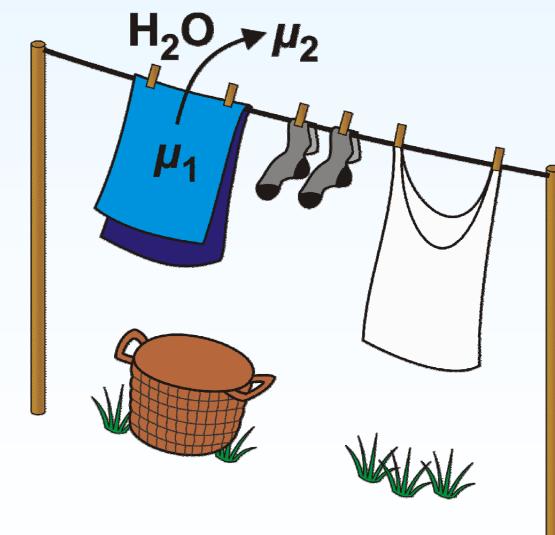
Je geballter der Einsatz, desto durchschlagender die Wirkung.

für Massenwirkung nicht die *Masse* eines Stoffes maßgeblich, sondern seine „*Massierung*“ im Raum, nicht die *Menge*, sondern die *Konzentration*

Beispiel: Verdunstung von Wasser



durch starke Verdünnung des Wasserdampfes mit Luft Absenkung des Wertes seines Potenzials unter den von flüssigem Wasser



Konzentrationsabhängigkeit

bei hinreichend kleiner Konzentrationsänderung ($c - c_0$) *linearer Ansatz* ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0)$$

Konzentrationskoeffizient γ : universelle Größe, d.h. für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich:

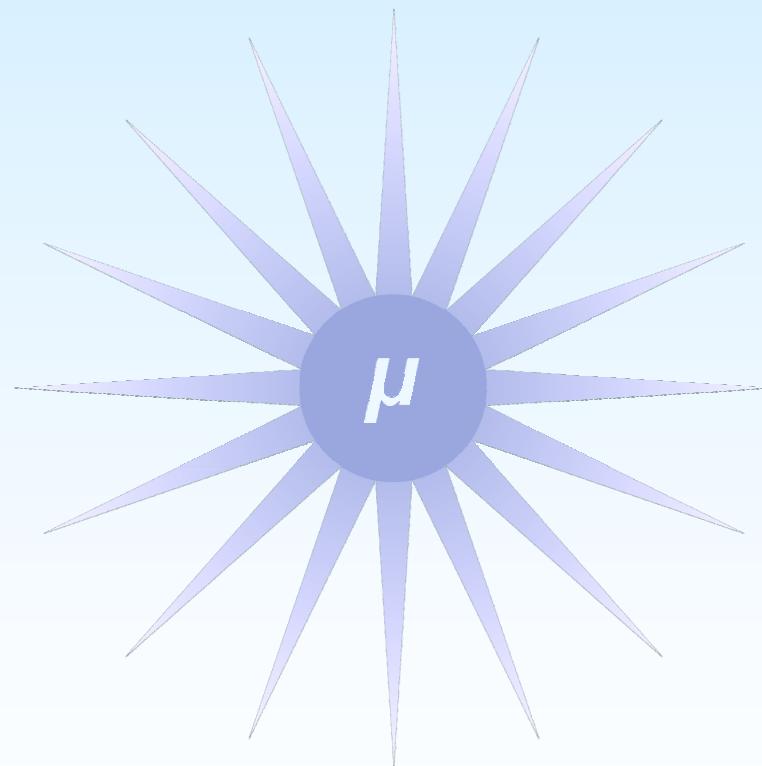
$$\gamma = \frac{RT}{c} \quad \text{für kleine } c$$

Kombination dieser beiden Beziehungen:



$$\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0) = \mu_0 + RT \ln c_r \quad \text{Massenwirkungsgleichung}$$

2. Redoxreaktionen



Redoxreaktionen

unerheblich, wie wir uns vorstellen, dass eine Reaktion auf molekularer Ebene zustande kommt, ob

- durch Lösen und Knüpfen chemischer Bindungen,
- durch Umbau eines Kristallgitters,
- durch Einwanderung von Teilchen oder aber
- durch *Übertragung von Elektronen* wie bei den **Redoxreaktionen**

Elektronenabgabe aus **Redoxpaar Rd/Ox**, bestehend aus **Reduktionsmittel** Rd und zugehörigem **Oxidationsmittel** Ox, darstellbar durch



v_e : Umsatzzahl der Elektronen

Redoxpaar auffassbar als **Elektronenspeicher**

- im Zustand Rd ganz geladen
- im Zustand Ox ganz entladen



Elektronenpotenzial

auch den austauschfähigen Elektronen im Redoxsystem kann ein chemisches Potenzial, das **Elektronenpotenzial μ_e** , zugeordnet werden:



Gleichgewichtsbedingung: $\mu_{Rd} = \mu_{Ox} + v_e e$



$$\mu_e(Rd/Ox) = \frac{1}{v_e} (\mu_{Rd} - \mu_{Ox})$$

$\mu_e(Rd/Ox)$: Maß für Stärke der *Übertragungstendenz* von Elektronen vom Redoxpaar Rd/Ox auf andere Stoffe

$\mu_e < \mu_e(Rd/Ox)$: Elektronen an Umgebung abgegeben
⇒ Speicher entlädt sich gleichsam

$\mu_e > \mu_e(Rd/Ox)$: Redoxpaar nimmt Elektronen auf
⇒ Speicher wird gefüllt, geladen

Elektronenpotenzial

Elektronenpotenzial also Maß für *maximalen „Elektronendruck“*, den das Redoxpaar aufzubringen vermag, d.h. für dessen *Reduktionsvermögen*

Wert für jedes Paar charakteristisch

Reduktionsmittel / Oxidationsmittel	μ_e^\ominus / kG
K s / K ⁺ w	+283
$\frac{1}{2}$ H ₂ g + OH ⁻ w / H ₂ O l	0
Sn ²⁺ w / Sn ⁴⁺ w	-14
Fe ²⁺ w / Fe ³⁺ w	-74
HF g + H ₂ O l / $\frac{1}{2}$ F ₂ g + H ₃ O ⁺ w	-275

Elektronenaustausch zwischen zwei Redoxpaaren ermöglicht



„stärkeres“ Paar (μ_e höher) gibt Elektronen an
„schwächeres“ Paar ab, das hierbei reduziert wird

Reduktion von Fe^{3+} - durch Sn^{2+} -Ionen



Versuchsdurchführung:

Eine tiefrot gefärbte Lösung von Eisen(III)-thiocyanat-Komplexen wird mit einer zinn(II)-haltigen Lösung versetzt.

Beobachtung:

Die kräftige Rotfärbung verschwindet in wenigen Minuten vollständig.

Erklärung:

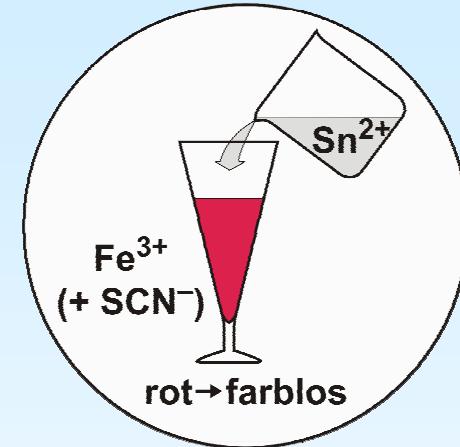
Gibt man zu der Eisen(III)-Lösung eine Zinn(II)-Lösung, so wird gemäß



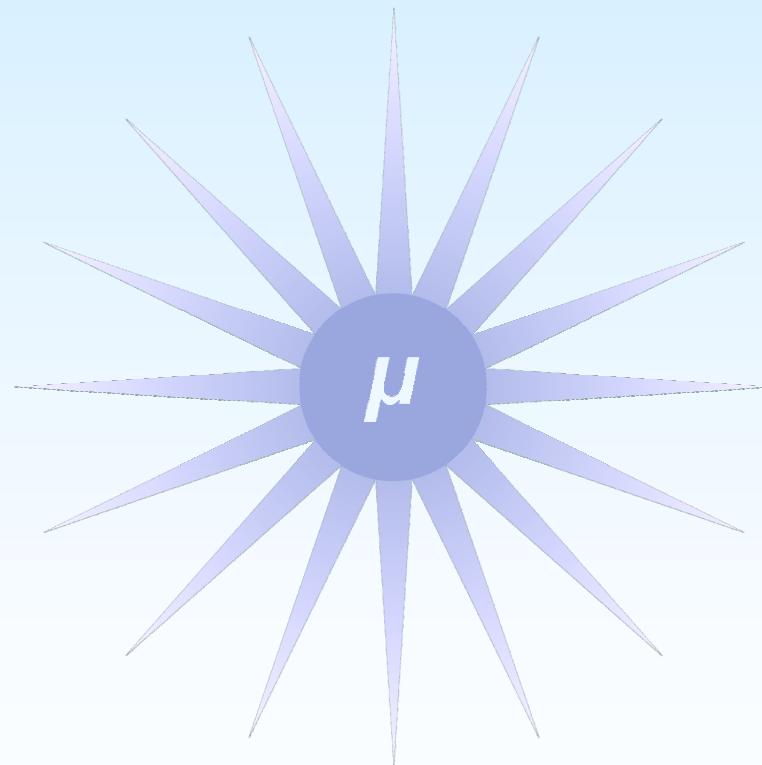
Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert, Sn^{2+} zu Sn^{4+} oxidiert, da wegen

$$\mu_e^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = -14 \text{ kG} > \mu_e^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = -74 \text{ kG}$$

das Paar $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ stärker reduzierend als das Paar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wirkt.



3. Galvanispannung und Halbzellen



Galvanispannung

Ausbildung einer elektrischen Potenzialdifferenz an der Grenze zwischen zwei chemisch verschiedenen elektrisch leitenden Phasen I und II, einer sog. **Galvanispannung U_G** :

$$U_G = -\Delta\varphi = \varphi(I) - \varphi(II)$$

$\varphi(I), \varphi(II)$: innere elektrische Potenziale (**Galvanipotenziale**)

kleine Menge Δn_i eines ladungstragenden Stoffes i mit der Ladung

$$\Delta Q = z_i F \cdot \Delta n_i$$

wobei z_i : Ladungszahl, F : Faraday-Konstante = 96485 C mol^{-1}

- zum einen in Phase mit Galvanipotenzial $\varphi = 0$ eingebracht
- zum anderen in zweite, chemisch gleichartige Phase mit dem Potenzial $\varphi \neq 0$

⇒ Unterschied im **Energieaufwand** um

$$W_{el} = \varphi \cdot \Delta Q = \varphi \cdot z_i F \cdot \Delta n_i$$

Berührspannung zwischen zwei Metallen

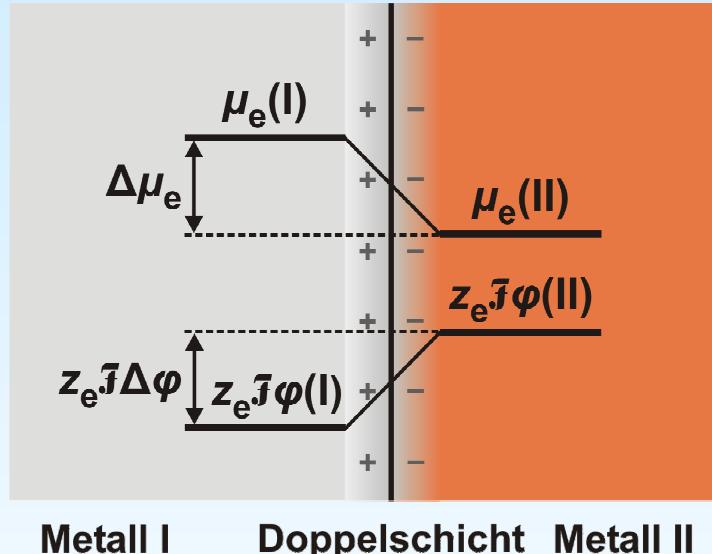
Fluss von Elektronen aus Metall mit höherem Elektronenpotenzial μ_e (z.B. Zn) in das mit niedrigerem Potenzial (z.B. Cu)

- ⇒ erstes Metall lädt sich positiv, zweites negativ auf
- ⇒ Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht und folglich einer elektrischen Potenzialdifferenz

Vorgang läuft, bis sich ein *Gleichgewicht* einstellt zwischen

- dem chemischen „Antrieb“ infolge des **chemischen Potenzialgefälles** (beschrieben durch μ_e) und
- dem rücktreibenden elektrischen „Antrieb“ infolge des **elektrischen Potenzialgefälles** (beschrieben durch die auf die Stoffmenge bezogene Energieänderung $z_e F\phi$)

Berührspannung zwischen zwei Metallen



elektrochemisches Gleichgewicht:

$$\mu_e(I) + z_e F \varphi(I) = \mu_e(II) + z_e F \varphi(II)$$

➡ $\Delta\varphi = \varphi(II) - \varphi(I) = -\frac{\mu_e(II) - \mu_e(I)}{z_e F} = -\frac{\Delta\mu_e}{z_e F}$

für Elektronen: $z_e = -1$

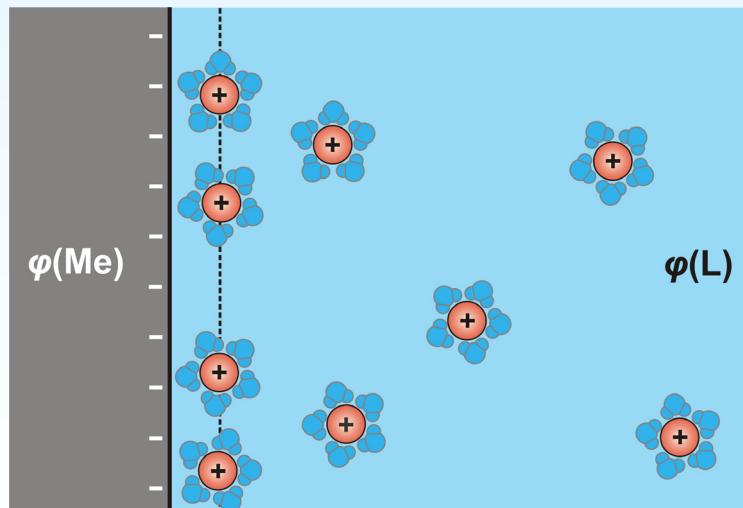
$$\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_e}{F}$$

Halbzelle

Kombination aus einer Elektrode (Metallstab etc.) und dem zugehörigen Elektrolyten

Metallionenelektrode

Austausch von Ionen J mit der Ladungszahl z_J als Ladungstragenden Teilchen zwischen einem Metall (Me) und einer Lösung (L)



elektrische Doppelschicht

mit

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{Me}) - \varphi(\text{L}) = -\frac{\mu_J(\text{Me}) - \mu_J(\text{L})}{z_J F}$$

Metallionenelektrode

Metall: zusammengesetzt aus frei beweglichen negativen Elektronen und positiven Metallionen auf den Gitterplätzen

$$\mu(\text{Me}) = \mu_J(\text{Me}) + z_J \mu_e(\text{Me}) \rightarrow \mu_J(\text{Me}) = \mu(\text{Me}) - z_J \mu_e(\text{Me})$$

Lösung: chemisches Potenzial der Metallionen in der Lösung abhängig von der Konzentration (*Massenwirkungsgleichung*)

$$\mu_J(L) = \overset{\circ}{\mu}_J(L) + RT \ln(c_J / c^\ominus) = \overset{\circ}{\mu}_J(L) + RT \ln c_{r,J}$$

Einsetzen von $\mu_J(\text{Me})$ und $\mu_J(L)$:

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{Me}) - \varphi(L) = - \frac{[\mu(\text{Me}) - z_J \mu_e(\text{Me})] - [\overset{\circ}{\mu}_J(L) + RT \ln c_{r,J}]}{z_J F}$$

bzw.

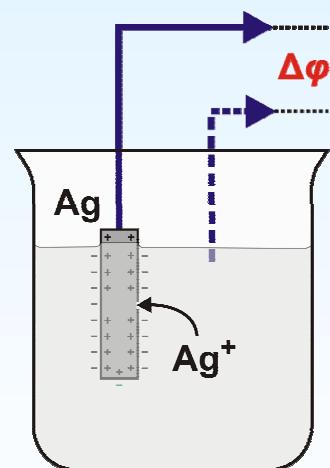
$$\Delta\varphi = \underbrace{\frac{\overset{\circ}{\mu}_J(L) - \mu(\text{Me}) + z_J \mu_e(\text{Me})}{z_J F}}_{\Delta\varphi^\ominus} + \frac{RT}{z_J F} \ln c_{r,J}$$



Metallionenelektrode

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{zJF} \ln c_{r,J}$$

NERNSTsche Gleichung



Silberionenelektrode als Beispiel einer Metallionenelektrode

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ(Ag/Ag^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(Ag^+)}{c^\ominus}$$

Redoxelektrode

chemisch indifferentes Metall wie Platin (Pt) taucht in Lösung eines Redoxpaars Rd/Ox

⇒ kein Austausch von Metallionen, aber von Elektronen möglich

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{Pt}) - \varphi(\text{L}) = -\frac{\mu_e(\text{Pt}) - \mu_e(\text{L})}{z_e F} = \frac{\mu_e(\text{Pt}) - \mu_e(\text{L})}{F}$$

Elektronenpotenzial des Redoxpaars in der Lösung:

$$\mu_e(\text{L}) = \mu_e(\text{Rd/Ox}) = \frac{1}{v_e} (\mu_{\text{Rd}} - \mu_{\text{Ox}})$$

bzw. unter Berücksichtigung der Massenwirkung

$$\mu_e(\text{L}) = \frac{1}{v_e} [(\overset{\circ}{\mu}_{\text{Rd}} + RT \ln(c_{\text{Rd}}/c^\ominus)) - (\overset{\circ}{\mu}_{\text{Ox}} + RT \ln(c_{\text{Ox}}/c^\ominus))]$$

oder auch

$$\mu_e(\text{L}) = \frac{1}{v_e} [(\overset{\circ}{\mu}_{\text{Rd}} - \overset{\circ}{\mu}_{\text{Ox}}) + RT \ln(c_{\text{Rd}}/c_{\text{Ox}})]$$

Redoxelektrode

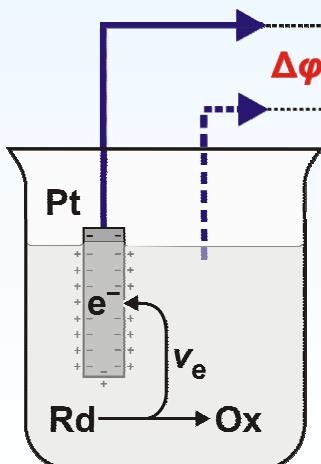
Einsetzen ergibt:

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{Pt}) - \varphi(\text{L}) = \underbrace{\frac{v_e \mu_e(\text{Pt}) + \overset{\circ}{\mu}_{\text{Ox}} - \overset{\circ}{\mu}_{\text{Rd}}}{v_e F}}_{\Delta\varphi^\circ} + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Rd}}}$$



$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Rd}}}$$

NERNSTsche Gleichung



$c_{\text{Ox}} \ll c_{\text{Rd}}$: Elektronenspeicher Rd/Ox fast vollständig gefüllt \Rightarrow starke Tendenz, Elektronen an das Edelmetall abzugeben

Beispiel: Redoxpaar aus zwei- und dreiwertigem Eisen

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

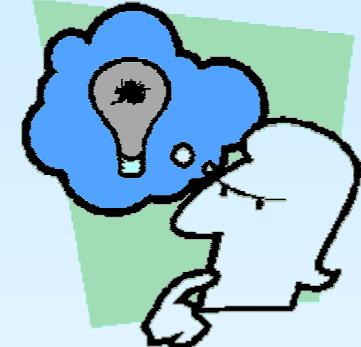
4. Redoxpotenziale und galvanische Zellen



Redoxpotenziale

Problem: Galvanispannung an einzelner Grenzfläche nicht direkt messbar, denn

Anschluss der Elektrolytlösung an elektrisches Messgerät durch zweite Elektrode schafft neue Grenzfläche mit zusätzlicher Galvanispannung



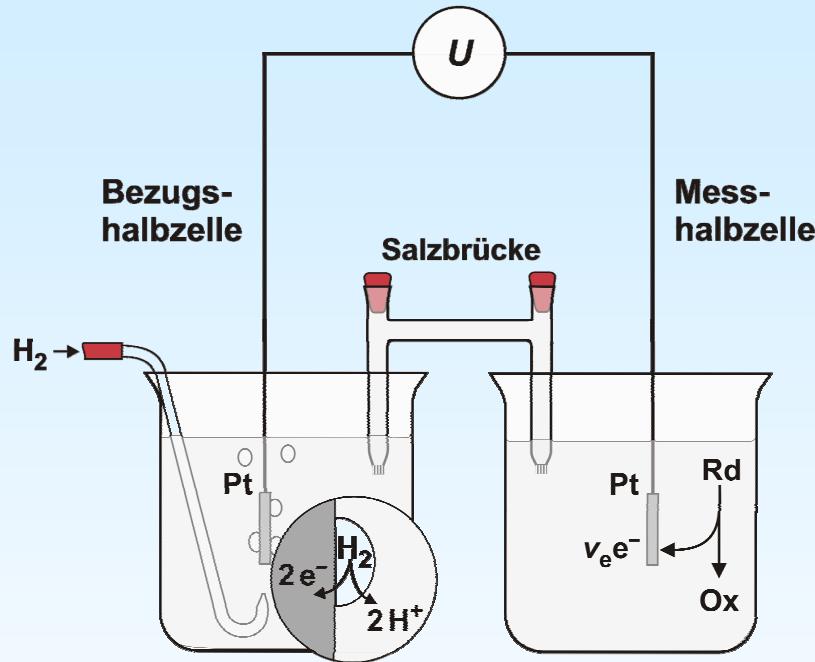
Ausweg: Verwendung einer stets gleichen Bezugshalbzelle, so dass die gemessene Gesamtspannung nur von der Messhalbzelle bestimmt wird

übliche Bezugshalbzelle: **Wasserstoff-Normalelektrode (NHE)**

heterogenes Redoxpaar: **H₂/H⁺** (Wasserstoffgas beim Normdruck 100 kPa / Wasserstoffionen-Lösung mit pH-Wert 0)

$$\Rightarrow \mu_e(H_2/H^+) = \overset{\circ}{\mu}_e(H_2/H^+) \quad \text{bzw. f\"ur } T = 298 \text{ K: } \mu_e^\ominus(H_2/H^+) = 0$$

Redoxpotenziale



Messanordnung:

- **Bezugshalbzelle: Wasserstoff-Normalelektrode**
- **Salzbrücke zur Vermeidung der Diffusionsspannung**
- **stromlose Messung**

$$-U = \Delta\varphi(\text{li. Hz.}) + \Delta\varphi(\text{re. Hz.})$$

Störpotenziale vernachlässigbar

$$-U = \underbrace{[\varphi(L)_{\text{li}} - \varphi(Pt)_{\text{li}}]}_{-\Delta\varphi(\text{Bezug})} + \underbrace{[\varphi(Pt)_{\text{re}} - \varphi(L)_{\text{re}}]}_{\Delta\varphi(\text{Mess})}$$



Redoxpotenzial E : $E = \Delta\varphi(\text{Mess}) - \underbrace{\Delta\varphi^\ominus(H_2/H^+)}_0$

Redoxpotenziale

Beschreibung mittels Elektronenpotenzial (vgl. Redoxelektrode)

$$E = \frac{\mu_e(\text{Pt}) - \mu_e(\text{Rd/Ox})}{F} - \frac{\mu_e(\text{Pt}) - \overset{\circ}{\mu}_e(\text{H}_2/\text{H}^+)}{F}$$

$$\text{d.h. } E = - \frac{\mu_e(\text{Rd/Ox}) - \overset{\circ}{\mu}_e(\text{H}_2/\text{H}^+)}{F} \quad \text{bzw. bei 298 K: } E = - \frac{\mu_e(\text{Rd/Ox})}{F}$$

Redoxpotenzial E gibt bis auf Faktor $-F$ an, wie hoch das Niveau des Elektronenpotenzials $\mu_e(\text{Rd/Ox})$ im Vergleich zum Niveau $\mu_e(\text{H}_2/\text{H}^+)$ des festen Bezugsredoxpaars liegt



E beschreibt eigentlich eine chemische Größe



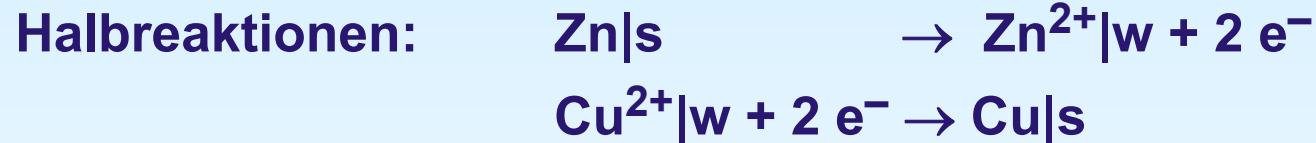
Berücksichtigung der Massenwirkung

$$E = - \underbrace{\frac{(\overset{\circ}{\mu}_{\text{Rd}} - \overset{\circ}{\mu}_{\text{Ox}}) - v_e \overset{\circ}{\mu}_e(\text{H}_2/\text{H}^+)}{v_e F}}_{\Delta E} + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Rd}}}$$

ΔE (Grundwert des Redoxpotenzials)

Galvanische Zellen

zunächst Reaktion von Zinkspänen mit Kupfersulfatlösung betrachtet:



Potenzialdifferenz: $\Delta\mu = [\mu(\text{Zn}^{2+}) + \mu(\text{Cu})] - [\mu(\text{Zn}) + \mu(\text{Cu}^{2+})]$

Reduktion von Cu²⁺-Ionen durch Zink

2

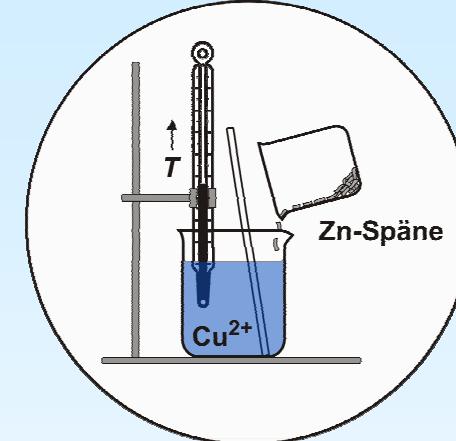
Versuchsdurchführung:



Die Zinkspäne werden in eine gesättigte Kupfersulfat-Lösung geschüttet.

Beobachtung:

Die Zinkspäne werden unter Niederschlagsbildung sofort schwarz. Der Niederschlag färbt sich langsam kupferbraun. Die Temperatur steigt an. Die Lösung wird schließlich farblos.



Erklärung:

Gibt man zu der Kupfer(II)-Lösung Zinkspäne, so wird gemäß



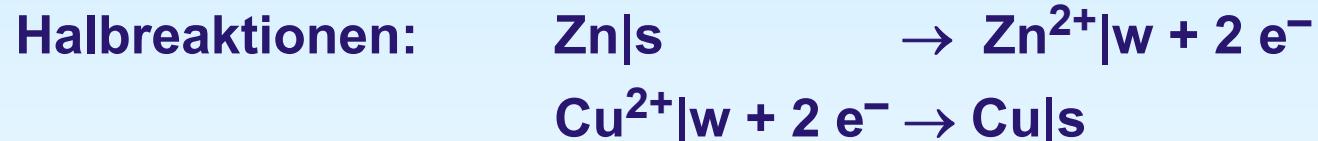
Cu²⁺ zu Cu reduziert, Zn zu Zn²⁺ oxidiert, da wegen

$$\mu_e^\ominus(\text{Zn/Zn}^{2+}) = +65,5 \text{ kG} > \mu_e^\ominus(\text{Cu/Cu}^{2+}) = -147 \text{ kG}$$

das Paar Zn/Zn²⁺ stärker reduzierend als das Paar Cu/Cu²⁺ wirkt.

Galvanische Zellen

zunächst Reaktion von Zinkspänen mit Kupfersulfatlösung betrachtet:



chemische Energie W_U

$$W_U = \underbrace{[(\mu(\text{Zn}^{2+}) + \mu(\text{Cu})) - (\mu(\text{Zn}) + \mu(\text{Cu}^{2+}))]}_{< 0} \cdot \Delta\xi$$

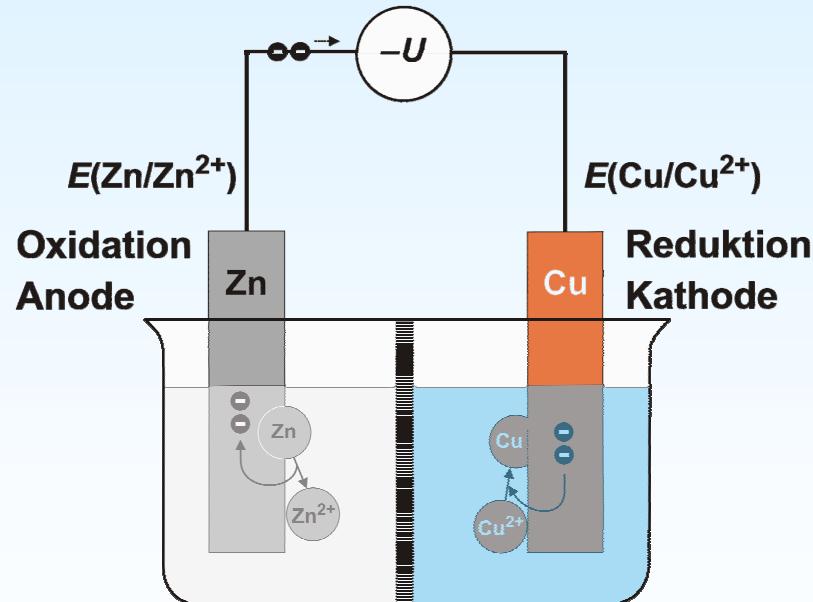
mit $\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i}$ (Reaktionsstand)

wird entbunden ($W_U < 0$) und unter Entropieerzeugung „verheizt“

Galvanische Zellen

Halbreaktionen können aber auch räumlich voneinander getrennt, d.h. verteilt auf zwei Halbzellen einer galvanischen Zelle vorliegen, die durch einen äußeren Leiterkreis verbunden sind

⇒ DANIELL-Element



stromlos gemessene Spannung der Zelle:

$$-U = \Delta E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

mit ΔE : „Urspannung“ der Zelle

unter Normbedingungen:

$$\Delta E^\ominus = +1,103 \text{ V}$$

Galvanische Zellen

Zusammenhang zwischen “Urspannung” der Zelle und Differenz der chemischen Potenziale der Zellreaktion:

$$\Delta\mu = [\mu(\text{Zn}^{2+}) - \mu(\text{Zn})] - [\mu(\text{Cu}^{2+}) - \mu(\text{Cu})]$$

gemäß Definitionsgleichung des Redoxpotenzials gilt z.B.:

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = -\frac{\mu_e(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})}{F} = -\frac{\mu(\text{Cu}) - \mu(\text{Cu}^{2+})}{2F}$$



$$\Delta E = -U = -\frac{\Delta\mu}{2F} \quad \text{allgemein:}$$

$$\boxed{\Delta E = -U = -\frac{\Delta\mu}{v_e F}}$$

Messung von Zellspannungen im stromlosen Zustand zur Bestimmung des chemischen Potenzialgefälles interessierender Reaktionen einsetzbar

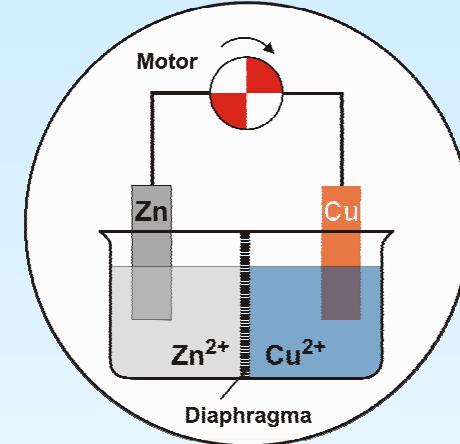
(in zwei Teilreaktionen zerlegte) chemische Umsetzung kann dazu benutzt werden, einen Elektronenstrom zu treiben

DANIELL-Element



Versuchsdurchführung:

In die Kristallisierschale wird Zinksulfatlösung, in den Blumentopf Kupfersulfatlösung gefüllt; anschließend werden die Zink- und die Kupferelektrode eingetaucht und mit dem Spannungsmessgerät bzw. Elektromotor verbunden.



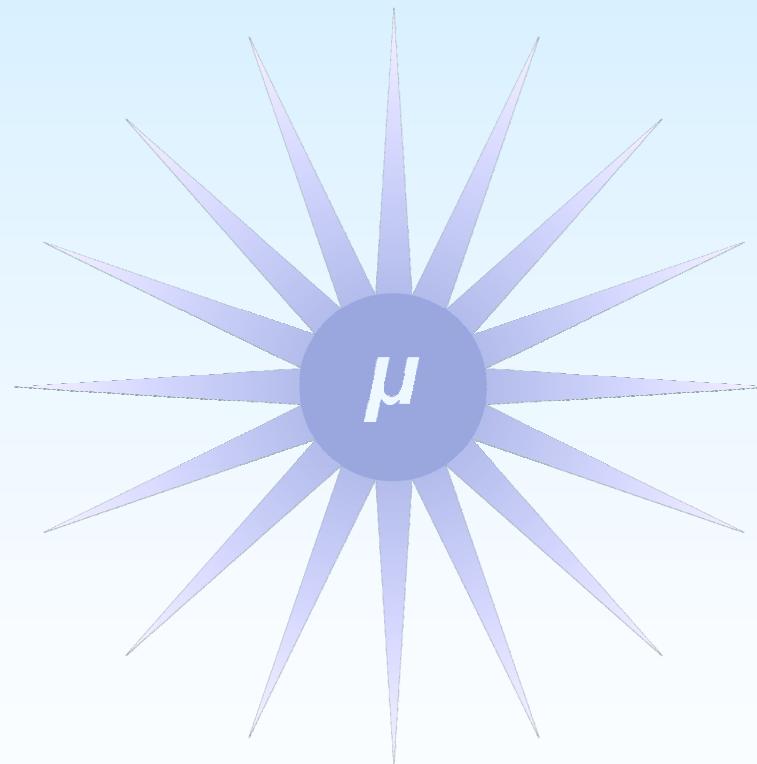
Beobachtung:

Eine Spannung von ca. 1 V kann abgelesen werden; der Motor läuft.

Erklärung:

Das DANIELL-Element ermöglicht die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der erforderliche elektrische Kontakt zwischen den Elektrolytlösungen wird dabei über die tönerne Wand des Topfes (Diaphragma) hergestellt.

5. Ausblick



Anwendung

Das DANIELL-Element ist nur eine von vielen möglichen Bauformen galvanischer Elemente. Doch steht uns mit dem grundlegenden Verständnis dieser Zelle auch das Tor zu

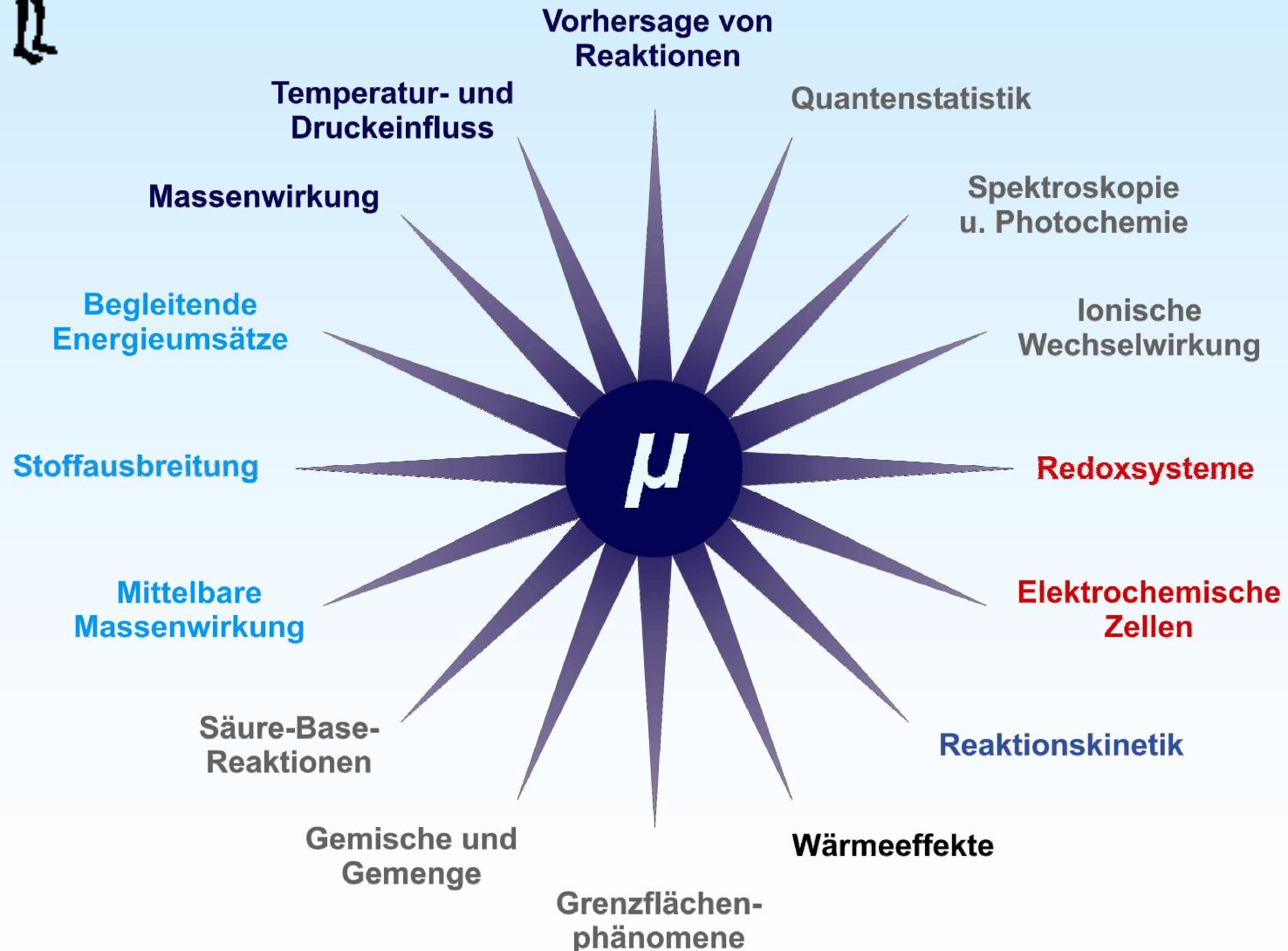


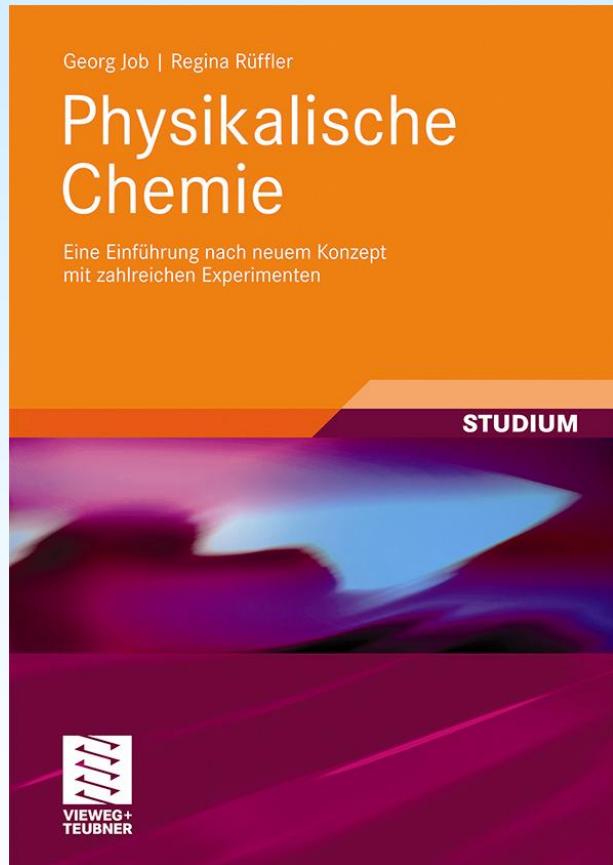
technisch wichtigen galvanischen Elementen wie Batterien, Akkumulatoren oder Brennstoffzellen offen.





Schlüsselposition von μ





Georg Job, Regina Rüffler
Physikalische Chemie

**Eine Einführung nach neuem Konzept
mit zahlreichen Experimenten**

Studienbücher Chemie
Vieweg+Teubner Verlag



**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit.**

Weitere Informationen: www.job-stiftung.de



**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit.**

Weitere Informationen: www.job-stiftung.de