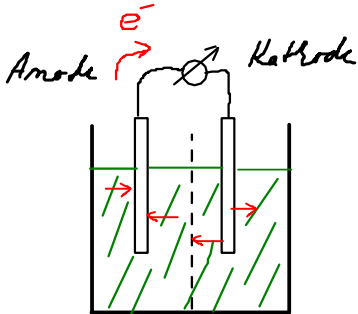
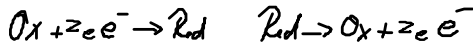


Elektrochemische Zelle



Oxidation Reduktion



$z_e = \# \text{übertragene } e^-$
(Äquivalenzahl)

2 Zelltypen:

Galvanische Zelle $\mu_K > \mu_A$ (freiwillig)

Elektrochem. Zelle $\mu_K < \mu_A$ (Energie wird verbraucht)

Elektroden Typen · Metall / Metallion

· Gas

· Metall / Salz

ΔG bestimmt max Arbeit

$$U_{el, max} = -\Delta G$$

Elektromotorische Kraft (EMK) oder
GG-Zellspannung E
(Leerlaufspannung)

Abkürzung: historischer Name
→ 'keine Kraft'
Sondern Potentialdifferenz
der Elektroden

im GG: $\Delta G_{system} = \Delta G_{zelle} + \Delta E_{ee} = 0$

zelle (Zellspannung)
von außen angelegte Spannung

Galvanische Zelle $\Delta G_{system} < 0$
Elektrochem. Zelle $\Delta G_{system} > 0$

$$U_{el, max} = z_e \cdot F \cdot \Delta E$$

$F = \text{Faraday const } 96485,34 \frac{C}{mol}$ (Elementarladung)
 $(F = e^- \cdot N_A)$
Ladungsmenge pro Mol e^-

$z_e = \# \text{übertragene } e^-$ (Äquivalenzahl)

verbinden TD und Elektrochemie $\Delta E = -\frac{\Delta E G}{z_e F}$ *Normalpotential: denn Energie pro Ladung*

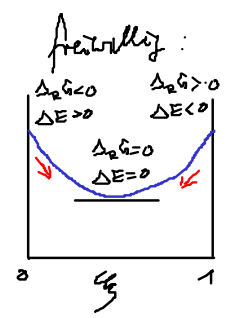
Messung der EMK. GG konst

freie Reaktionsenthalpie
Zellpotential

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{z_e F} \ln K$$

↳ Standard zellpotential



Vereinfachen mit

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,31 \cdot 298,15 \text{ K mol}^{-1}}{96500 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$= 0,0257 \text{ V} = 25,7 \text{ mV}$$

$\ln \rightarrow \log$
 $\frac{\log}{2,3} = \ln$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{59,2 \text{ mV}}{z_e} \cdot \log K$$

für verdünnte Lösungen: $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$

$$\begin{aligned} \rightarrow z_e F E &= \mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}} + \Delta_r G \\ &= \mu_{\text{ox}}^\circ + RT \ln c_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}}^\circ - RT \ln c_{\text{red}} + \Delta_r G \\ &= \underbrace{\mu_{\text{ox}}^\circ - \mu_{\text{red}}^\circ + \Delta_r G}_{z_e F E^\circ} + RT \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad | : z_e F \end{aligned}$$

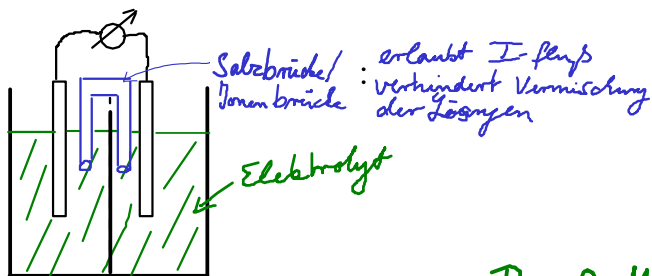
$$E = E^\circ + \left(\frac{59,2 \text{ mV}}{z_e} \right) \cdot \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Nernst Gleichung
bei
T = 298K

große Bedeutung in Elektrochemie, Galvanik, Elektroanalytik
→ verbindet die elektrische Größe Spannung (Elektrodenpotential) mit der Konzentration

Elektrochemische Zelle

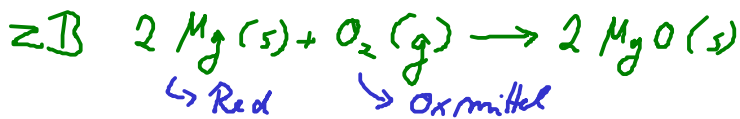
Elektroden (metallische Leiter)



Redoxreaktionen

Elektronenübertragung

e^- -Donor $\hat{=}$ Reduktionsmittel
 e^- -Akzeptor $\hat{=}$ Oxidationsmittel



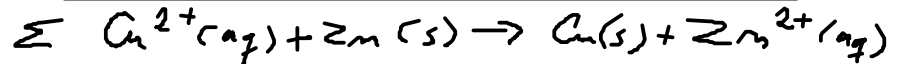
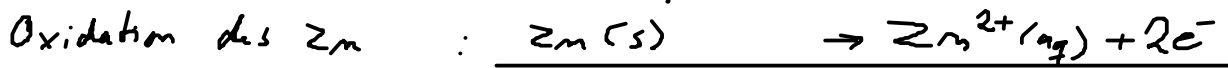
jede chemische Reaktion kann in Ox und Red-Teilreaktionen von Red-Ox paaren zerlegt werden

$$\Delta E = \sum_i v_i \Delta E_{\text{Teilreaktion}}$$

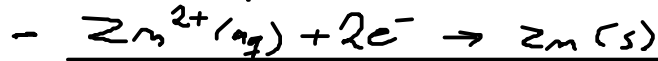
↖ Stöchiometr. Koeff (neg für Ox-Teilreaktion)

Bsp Zerlegung in Halbreaktion von

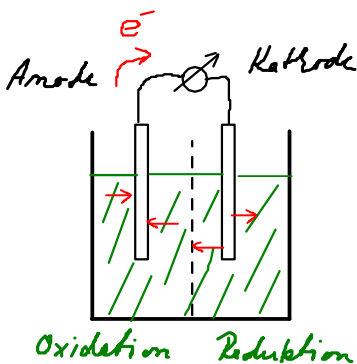
$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+}(aq)$$



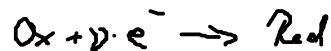
bzw über Differenz (Subtraktion): $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$



Allgemeine Beschreibung durch Redoxpaare



Kathodenreaktion (Reduktion)



Anodenreaktion (Oxidation)



Elektroden Typen

z.B. Kupferelektrode in Kupfersulfatlsg

Metall / Metallionen - Elektrode

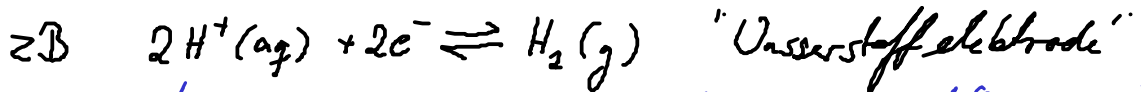


1. Teilreaktion: Cu geht aus Elektroden in Lsg. lässt e^{-} zurück
→ neg Aufladung der Elektroden

2. Teilreaktion Cu^{2+} aus Lösung lagert sich an Elektrode an
→ pos Aufladung der Elektroden

"Elektronengas" des Metalls ist e^{-} Reservoir

Gas-Elektrode



↳ z.B. HCl

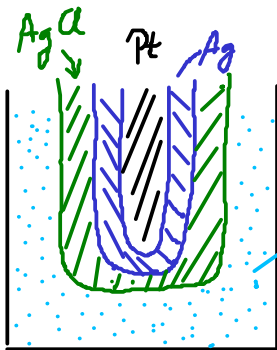
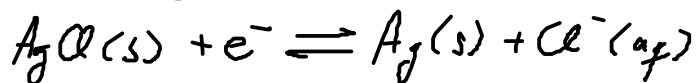
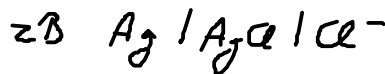
Gas im GG mit Lsg seiner Ionen

Metall der Elektroden (z.B. Platin) ist hier der Katalysator

Metall / Salz - Elektrode

Metall und unlösliches Salz und Lsg mit gleicher Anion wie Salz

Aufbau: $M | M_x | X^{-}$



KCl Lösung

über [KCl] einstellbar

andere Bsp: Bleielektrode $Pb | PbSO_4(s) | HSO_4^{-}(\text{aq}), H^{+}(\text{aq})$

Kalomelektrode $Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | Cl^{-}(\text{aq})$

Quecksilber | Kalomel | z.B. KCl Lsg

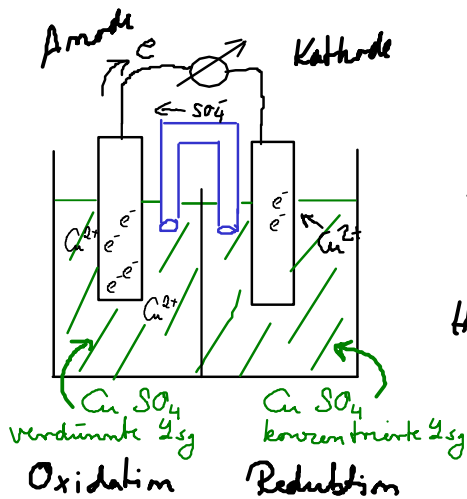
Aufbau einer elektrochemischen Zelle

Halbzellen müssen sich unterscheiden,

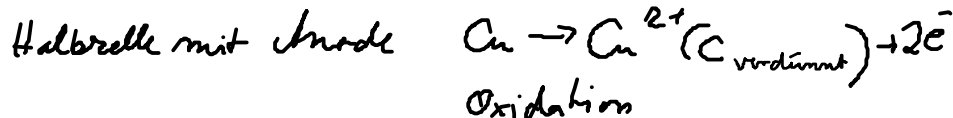
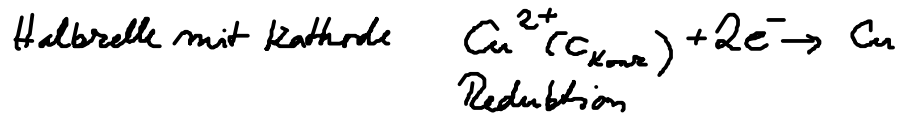
- des Elektrolyten (Elektroden identisch)
- der Elektroden (Elektrolyten identisch)

Bsp Kupferkonzentrationselement

2 gleiche Kupferelektroden
in unterschiedlicher Konzentration
CuSO₄ Lösungen



Teilreaktionen:



über Salzbrücke gelangen SO₄⁻ Ionen von der Zelle höherer Konzentration in die andere. Cu²⁺ Ionen gehen aus der Elektrode in Lösung und lassen e⁻ zurück → wird neg. (Anode)

Nernst: Spannung:
$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{konz}(Cu^{2+})}{C_{verd.}(Cu^{2+})}$$

z_e = 2 →

allgemein für Konzentrationselement:

$$\Delta E = \frac{RT}{zeF} \ln \frac{a_{konz}}{a_{verd.}}$$

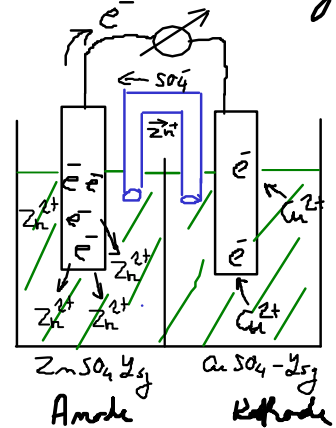
bei 22°C < T < 26°C

$$\Delta E = \frac{0,059V}{ze} \lg \frac{a_{konz}}{a_{verd.}}$$

Zellen mit verschiedenen Elementen

Bsp Daniell-Element (Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+})

- Diffusionsdurchmischung der Metallkationen aus beiden Lösungen wird verhindert
- Ladungsausgleich durch Anionen möglich
historisch: Steinguttopf trennt Halbzellen
modernes: Salzbrücke:
geringerer Innenwiderstand



Welche Spannungsdifferenz baut sich auf?

Welche Elektrode wird negativ? → Standardpotential

- hier: Zink hat geringeres Standardpotential als Kupfer d.h.:
- Zink ist unedler als Kupfer
 - am Zinkstab gehen mehr Zinkionen in Lösung (löst sich auf) als Kupferionen am Kupferstab (wird schweiner)
 - Es werden mehr e^- an der Zinkelektrode zurückgelassen (→ neg → Anode) → Aufbau einer elektrischen Spannung zwischen den Elektroden

$$E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = E^{\circ}_{\text{Kath.}} - E^{\circ}_{\text{An.}} + \frac{0.059V}{2} \cdot \left(\lg \frac{c(\text{Ox})_{\text{Kat}}}{c(\text{red})_{\text{Kat}}} - \lg \frac{c(\text{Ox})_{\text{An}}}{c(\text{Red})_{\text{An}}} \right)$$

da Kathodenreaktion (Reduktion)



+ Anodenreaktion (Oxidation)



$$\lg \frac{c(\text{Ox})_{\text{Kat}} \cdot c(\text{Red})_{\text{An}}}{c(\text{red})_{\text{Kat}} \cdot c(\text{Ox})_{\text{An}}}$$

für Kupfer und Zinkstäbe:
 $c=1$

$$\Rightarrow E = \underbrace{E^{\circ}_{\text{Kat}} - E^{\circ}_{\text{An}}}_{?} + \frac{0.059V}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$