

Standard Wasserstoff elektrode: Referenzelektrode, deren Potential als Nullpunkt definiert ist

Standardpotential einer Halbzelle:

Unter Standardbedingungen meßbare el. Spannung zwischen einer Wasserstoffhalbzelle und der Halbzelle eines Redoxpaars

→ Erlaubt Erstellung der elektrochemischen Spannungsreihe

→ Auflistung von Redoxpaaren nach ihrem Standard-elektrodenpotential

→ Für jede Redoxreaktion kann so die Richtung von Reaktionen vorausgesagt werden (vgl. der Redoxpotentiale)

Bsp Daniell-Element

Redoxpotential von Kupfer $E_0(\text{Cu}) = 0,35\text{V}$ → positiver als ⇒ edler
Zink $E_0(\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ ← ⇒ unedler

$$\Delta E = \sum_i \nu_i \Delta E_{\text{Teilreaktion}} = 0,35\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,11\text{V}$$

Unter Standardbedingungen: Quellspannung 1,11V

↑ Standardzustand:
Aktivität (Konzentration bei verdünnten Lösungen): 1 mol/l

wenn Konzentrationen von CuSO_4 und ZnSO_4 von Standardbedingungen abweichen:

$$\Rightarrow E = 1,1\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$

allgemein: $E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{ze} \cdot \lg K$

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{ze} \cdot \lg \prod a_i^{\nu_i} = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{ze} \cdot \lg \frac{a^{\nu_C}(\text{C}) a^{\nu_D}(\text{D})}{a^{\nu_A}(\text{A}) a^{\nu_B}(\text{B})}$$

$\overset{zB}{\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D}$

Konzentrationsabhängigkeit der rev. Zellspannung E

Nernst: $E = E^\circ - \frac{RT}{z_e F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$

dabei $E^\circ \equiv - \frac{\Delta G^\circ}{z_e F}$

(Messung der Zellspannung kann zur Messung von Aktivitätskoeffizienten dienen)

Standard Zellspannung E able von

Standardreaktionsenthalpie \Rightarrow aus thermodynamischen Daten bestimmbar

\Rightarrow Bestimmung der

Temperatur und Druckabhängigkeit der rev. Zellspannung E

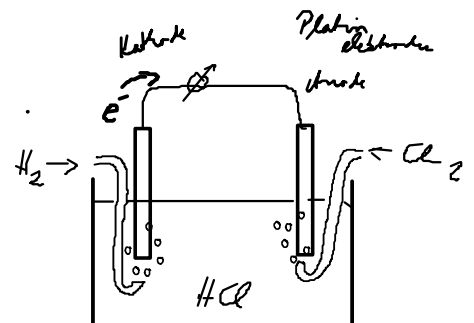
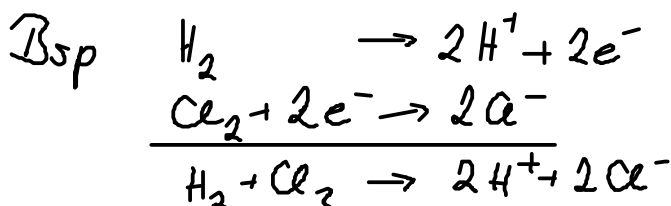
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ (Gibbs Helmholtz)

$\Rightarrow E^\circ = - \frac{1}{z_e F} (\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$

mit $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$

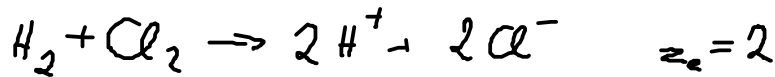
$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{z_e F} \Delta S$

Temp abhängigkeit der rev. Zellspannung



verbundene HCl

$\text{H}^+ \rightarrow \leftarrow \text{Cl}^-$
Zelle liefert Strom



Stoff	$\frac{\Delta_f H^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J/K mol}}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130,6
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223,0
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167,4	55,1

Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_f H_{298}^\circ = -334,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{da } \Delta H &= \sum \Delta_f H_{\text{prod}} - \sum \Delta_f H_{\text{edukt}} \\ &= 0 - 2\Delta_f H_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

entsprechend:

$$\Delta S_{298}^\circ = -243,4 \text{ J/K mol}$$

$$\Rightarrow E_{298}^\circ = 1,36 \text{ V}$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = -1,26 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$$

$\Rightarrow E^\circ$ ändert sich von E_{298}° um 0,09% pro Kelvin

analog $E^\circ = -\frac{1}{z_e F} (\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ)$

mit $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{z_e F} \Delta V$$

Druckabhängigkeit der
rev. Zellspannung

für Reaktionen in kondensierter Phase ΔV sehr klein

\rightarrow nur relevant wenn Gase beteiligt sind

ΔV für Gase, id. Gasgesetz

$$\Delta V = \sum \nu_i V_{m,i} = RT \sum \frac{\nu_i}{p_i}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{z_e F} \sum \frac{\nu_i}{p_i}$$

$$\int_{p^\circ}^{p_L} \rightarrow E_p - E^\circ = -\frac{RT}{z_e F} \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}$$

→ Verdopplung des Drucks beider gasförmigen Komponenten führt jeweils zu Änderung der rev. Zellspannung um $-\frac{RT}{zeF} \ln 2^i$

für $z=2$ $v_i = -1$ $T = 298,15$

$\Rightarrow \Delta E = 17,8 \text{ mV}$