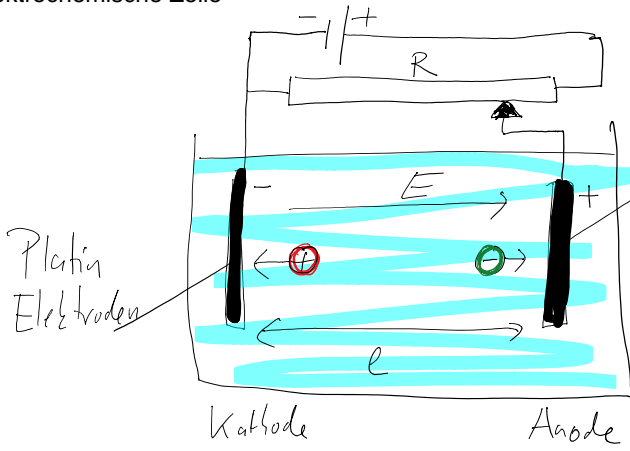


Elektrochemische Zelle



A: Fläche der Elektroden

Spannung

V: über Regelwiderstand einstellbar

I: Meßgröße (Strom)

Anionen A^- : Ladungszahl z^-

Kationen K^+ : " z^+

z : Vielfache der Elementarladung
 $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$

Stöchiometrie-Faktoren ν^+, ν^-

$|z^+ \nu^+| = |z^- \nu^-|$ Elektro-Neutralität

Transportierte Ladungsmenge im Leiter $Q_L = I \cdot t$

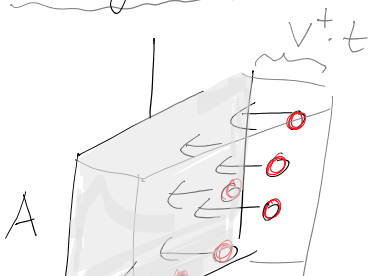
also $I = \frac{Q_L}{t}$

Elektrisches Feld $|E| = \frac{U}{l}$, $|F_E| = z_i \cdot e \cdot |E|$

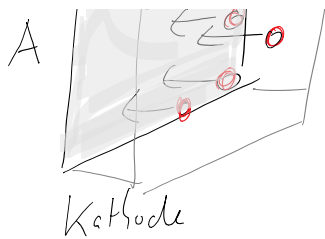
Stokes'sche Reibung $|F_R| = 6\pi r_i \cdot \eta \cdot |v_i|$
 (Geswindigkeit der Ionen)

Geschwindigkeit der Ionen $|v_i| = \frac{z_i e |E|}{6\pi r_i \cdot \eta}$

Elektrische Beweglichkeit $|u_i| = \frac{|v_i|}{|E|} = \frac{z_i e}{6\pi r_i \cdot \eta}$ unabhängig von Zerstreuungsspannung



Summe aus K^+ und A^- die in der Zeit t die Elektroden erreichen:



die in der ...
erreichen:

$$\underbrace{V^+ \cdot t \cdot A}_{\text{Volumen}} \cdot \underbrace{e \cdot z^+}_{\text{Ladung}} \cdot \underbrace{\nu^+ \cdot c \cdot N_A}_{\text{Anzahl}} \quad \{ \text{Kationen} \}$$

$$+ V^- \cdot t \cdot A \cdot e \cdot z^- \cdot \nu^- \cdot c \cdot N_A \quad \{ \text{Anionen} \}$$

Molare Konzentration: $c = \frac{n_i}{V}$

$$(N_A = 6.6 \cdot 10^{23})$$

$$I_{\text{Elektrolyt}} = \frac{Q}{t} = N_A \cdot e \cdot A \left(\nu^+ c |z^+| \nu^+ + \nu^- c |z^-| \nu^- \right)$$

$$F = \text{Faraday-Konstante}$$

$$\left(v_i = u_i \cdot E = u_i \cdot \frac{U}{l} \right)$$

$$I_E = F \cdot \frac{A}{l} \cdot U \left(\nu^+ c |z^+| u^+ + \nu^- c |z^-| \cdot u^- \right)$$

Geometrie-Faktor der Elektrodenzelle

Elektrolyt-Ionen-Spezifisch

Vergleiche mit

$$I = \frac{1}{R} \cdot U$$

$$\frac{1}{R_{\text{Elektrolyt}}} = F \cdot \frac{A}{l} \left(\nu^+ c |z^+| u^+ + \nu^- c |z^-| \cdot u^- \right)$$

Spezifischer Widerstand $\rho_E = R_E \cdot \frac{A}{l}$

Spezifische Leitfähigkeit $K_E = \frac{1}{\rho_E} = F \left(\nu^+ c |z^+| u^+ + \nu^- c |z^-| \cdot u^- \right)$

Molare Leitfähigkeit $\Lambda_E = \frac{\kappa_E}{c} \neq f(c)$

{ bessere Beschreibung mit
Debye-Hückel-Onsager
Theorie }

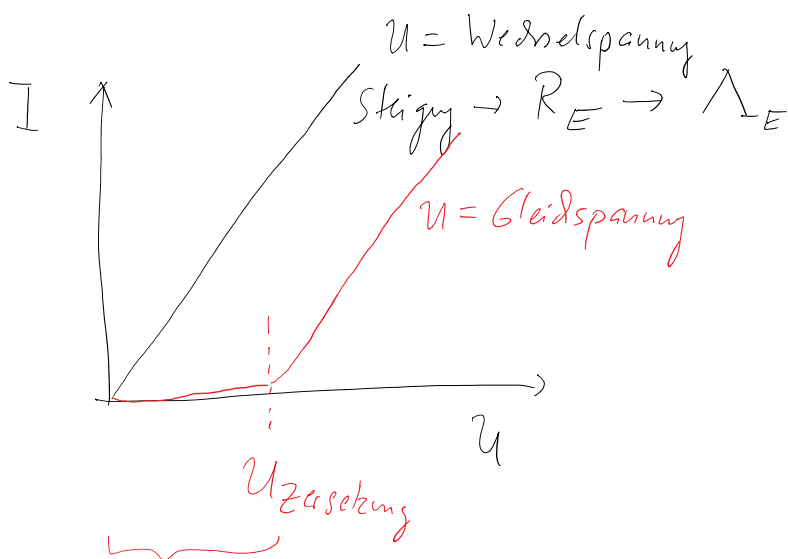
Beispiele:

	κ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	
1M KCl wässrig, 293K	0,1	} vollst. dissoziation
NaCl	0,074	
HCl	0,332	
1M CH_3COOH	0,001	(nicht vollst. dissoziation)

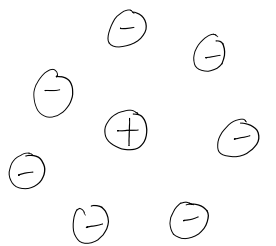
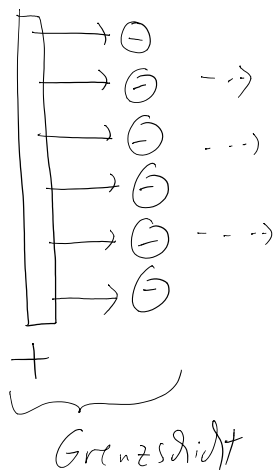
$$\Lambda = \nu^+ F z^+ u^+ + \nu^- F (z^- \cdot u^-)$$

$$\Lambda = \nu^+ \Lambda^+ + \nu^- \Lambda^-$$

$$\left. \begin{aligned} \Lambda^+ &= F \cdot z^+ u^+ \\ \Lambda^- &= F |z^-| u^- \end{aligned} \right\}$$



Dadurch, daß sich vor den Elektroden eine
Grenzschicht von geladenen Ionen ausgebildet



nicht-gleichverteilung
von Anionen und Kationen

Debye-Hückel-Onsager
Theorie

Kohlrausch - Gesetz

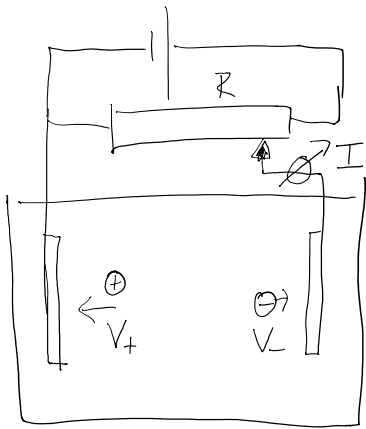
$$\Lambda_c = \Lambda_0 - K \cdot \sqrt{c}$$

Bei höheren c
steigt die Leitfähigkeit
nicht mehr $\propto c$!

Λ_0 : spezif. Grenzleitfähigkeit für $\lim c \rightarrow 0$

K : Debye-Hückel Konstante { hauptsächlich
stöchiometrie ν^+, ν^-
abhängig }

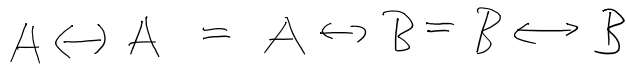
EC Potential



Beweglichkeit
 $u = \frac{v}{E} \left[\frac{m^2}{sV} \right]$

Beispiele	$u \left[10^{-8} \frac{m^2}{sV} \right]$
H ⁺	36
Na ⁺	5
K ⁺	7.6
Zn ²⁺	5.4
OH ⁻	20.6
Cl ⁻	7.9

ideale Lösungen: WW



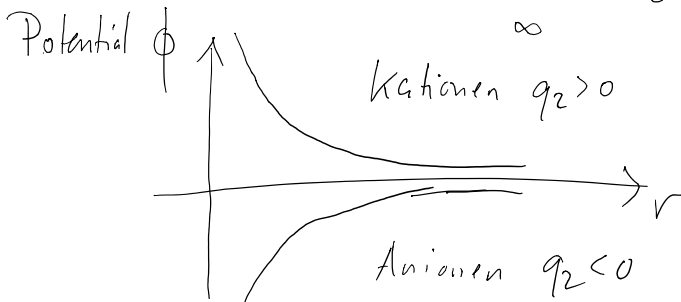
Für Ionen im Elektrolyten sind diese Annahmen nicht gerechtfertigt!

Im Gegensatz zu vdW-WW sind Coulomb-WW langreichweitig!

$$F_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

$$|E| = \frac{F}{q_1} = \frac{q_2}{\epsilon_r 4\pi \epsilon_0 r^2}$$

Elektr. Potential $\phi = - \int_{\infty}^r \frac{q_2}{\epsilon_r 4\pi \epsilon_0 r^2} dr = \frac{q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left[\frac{1}{r} \right]$



$$W_{el} = \phi \cdot q_2$$

Elektrochem. Potential

$$\tilde{\mu}_i = \underbrace{\mu_i}_{\phi=0} + z_i \cdot F \cdot \phi$$

chem. Potential elektr. Arbeit

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i$$

bei konst. T und konst. Druck p:

$$dG = \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i$$

$$0 \stackrel{!}{=} \Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i + z \cdot F \cdot \mathcal{E}$$

↑
Elektrochem. Gleichgewicht

↑
Potentialdifferenz für
elektrochem. Gleichgewicht

(Elektromotorische Kraft)

↑
Ladungszahl der elektrochem. Reaktion
(Anzahl der übertragenen e^-)

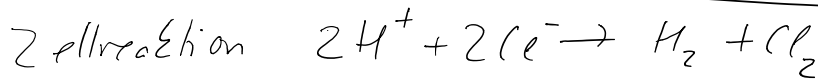
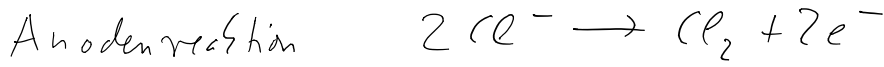
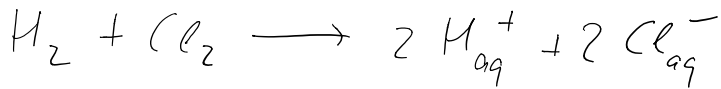
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^0}_{\Delta_R G^0} + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\mathcal{E} = \underbrace{-\frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F}}_{\mathcal{E}^0} - \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Nernst'sche Gleichung

Beispiel:



($z = 2$)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left(\frac{a(\text{H}_{\text{aq}}^+)^2 \cdot a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)^2}{a(\text{H}_2) \cdot a(\text{Cl}_2)} \right)$$

↓

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

	$\Delta_B H^{\circ} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$S^{\circ} \text{ J/molK}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.6
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223.0
H_{aq}^+	0	0
Cl_{aq}^-	-167.4	53.1

$T = 293 \text{K}$

→ $\boxed{\mathcal{E}^{\circ} = 1.36 \text{V}}$

Debye-Hödel-Thema

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{RT}{zF} \ln c(\text{H}_{\text{aq}}^+) c(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) \cdot f(\text{H}_{\text{aq}}^+) \cdot f(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)$$

$$+ \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p(\text{H}_2) p(\text{Cl}_2)}{p^{\circ 2}} \right)$$

Messung der Zellspannung \mathcal{E} (im EC-Gleichg.)
als Fkt. der T erlaubt $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ zu bestimmen

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \mathcal{E}$$

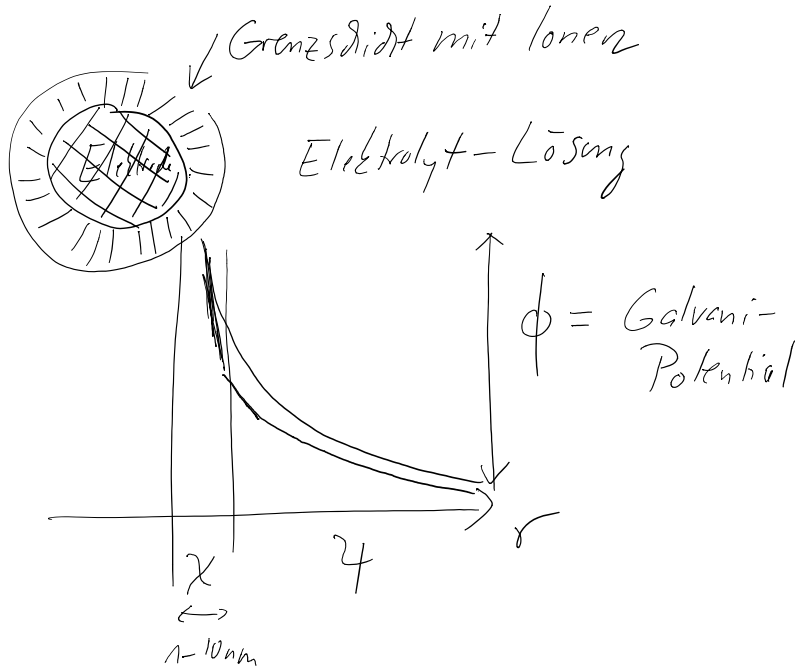
$$\Delta S = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = z \cdot F \cdot \left[T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p - \mathcal{E} \right]$$

Experimentelle
Bestimmung von
 $\Delta G, \Delta S, \Delta H$

Galvani-Potentiale

Mittwoch, 8. Juli 2015 13:47



$$\tilde{M}_i^\alpha = \tilde{M}_i^\beta$$

$$\mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \cdot \phi^\alpha$$

$$= \mu_i^{\circ\beta} + RT \ln a_i^\beta + z_i F \cdot \phi^\beta$$

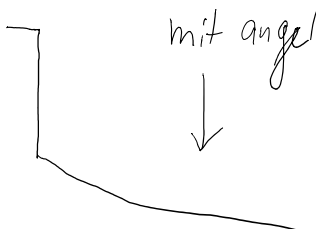
$$\text{Galvani-Spannung } \Delta\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \underbrace{\frac{\mu_i^{\circ\beta} - \mu_i^{\circ\alpha}}{z_i F}}_{\text{Konstante unter Standard-Bedingung}} + \underbrace{\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}}_{\text{C-Abhängig}}$$

Elektrode I

Elektrode II



mit angelegter äußerer Spannung



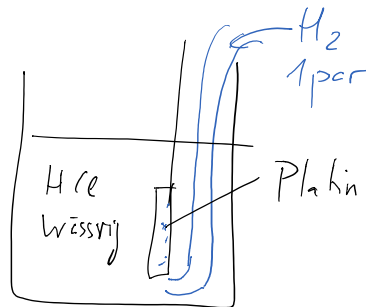
Gemessen werden kann
immer nur mit
2 Elektroden

Bestimme eine
Referenz-Elektrode!

Standard - Halbzelle (Wasserstoff - Elektrode)

$$E_n = E^0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{X_i^\beta}{\alpha_i^\alpha}$$

Elektrodenpotentiale im Bezug auf Wasserstoff-Elektrode



$$a_{H_3O^+} = 1$$

Wasserstoff-Standard Elektrode

$$\underline{E_n^0 [V]}$$

Li^+ / Li	-3.045
Al^{3+} / Al	-1.66
Pb^{2+} / Pb	-0.126
Au^{3+} / Au	+1.68