

Galvanische Zellen - Prinzipien

Redoxreaktion ohne externen Leiter



Abbildung 17.1 Wenn man einen Streifen Zink in ein Becherglas mit Kupfer(II)sulfat-Lösung taucht, scheidet sich Kupfer auf dem Zinkmetall ab, und die blauen Kupfer(II)-Ionen in der Lösung werden allmählich durch farblose Zink-Ionen ersetzt.

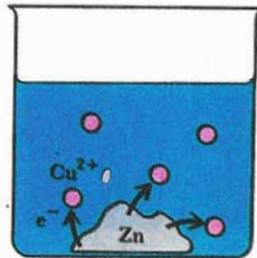


Abbildung 17.2 Die in Abbildung 17.1 gezeigte Reaktion läuft wahllos überall auf der Oberfläche des Zinks ab. Dabei gehen Elektronen (durch Pfeile dargestellt) auf Cu^{2+} -Ionen der Lösung über.



Daniell-Element

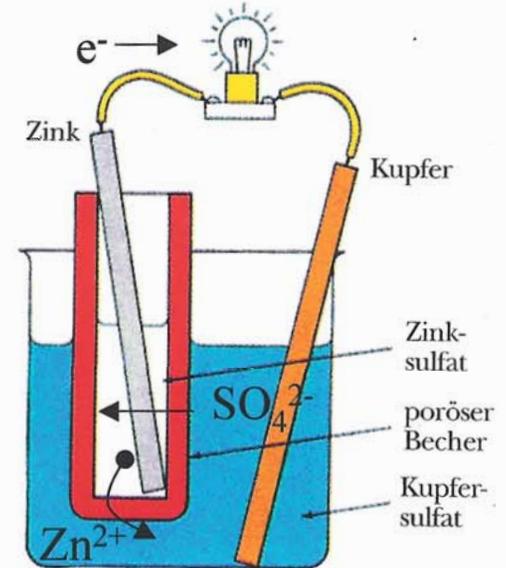


Abbildung 17.3 Das Daniell-Element besteht aus einer Kupfer- und einer Zinkelektrode, die in Lösungen von Kupfer(II)sulfat beziehungsweise Zinksulfat eintauchen. Die beiden Lösungen stehen über einen porösen Becher miteinander in Verbindung. Dieser Becher ist für Ionen durchlässig und schließt auf diese Weise den Stromkreis.

Typischer Aufbau einer Galvanischen Zelle

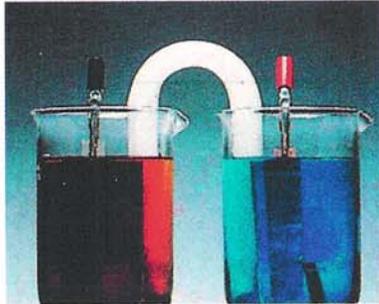


Abbildung 17.4 Eine elektrochemische Zelle, wie man sie im Labor typischerweise aufbaut. Die beiden Elektroden sind über einen äußeren Stromkreis und eine Salzbrücke (Stromschlüssel) miteinander verbunden, die den Stromkreis in der Zelle schließt.

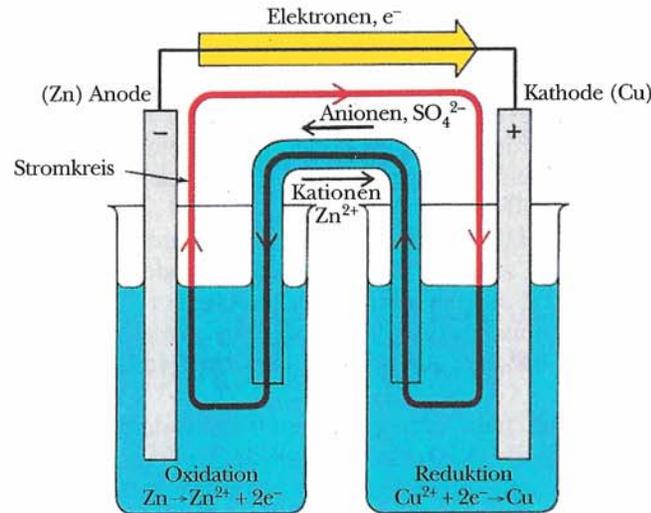


Abbildung 17.5 Elektronen verlassen eine galvanische Zelle an der Anode (-), fließen durch den äußeren Stromkreis und treten an der Kathode (+) wieder in die Zelle ein. Die Elektronen entstehen bei der Oxidation an der Anode; nachdem sie den äußeren Stromkreis durchlaufen haben, bewirken sie an der Kathode eine Reduktion.

Elektroden: normalerweise Metall oder Graphit

Elektrolyt: wäßrige Lösung von Ionen, geschmolzenes Salz oder Feststoff

Salzbrücke: konzentriertes Salz (KCl , KNO_3) in einem Gel

Elektrodentypen

- I. Metall/Metallionen-Elektrode: $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
- II. Gaselektrode: $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g)}|\text{H}^+(\text{aq})$
- III. Metall/Salz-Elektrode: $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(\text{aq)}|\text{Cl}^-(\text{aq})$
- IV. Redoxelektrode: $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq)}|\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Wasserstoff-Elektrode
 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g)}|\text{H}^+(\text{aq})$

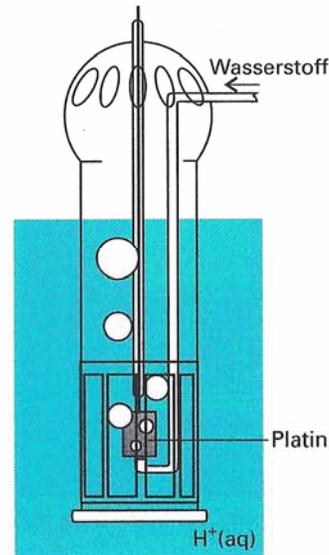


Abb. 10.6 Eine Gaselektrode: das Gas wird über die inerte (aber katalytisch wirksame) Metalloberfläche geleitet; zwischen dem Gas und seinen Ionen (H_2 und H^+ , Cl_2 und Cl^- oder anderen) stellt sich das Gleichgewicht ein.

Silber/Silberchlorid-Elektrode
 $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(\text{aq)}|\text{Cl}^-(\text{aq})$

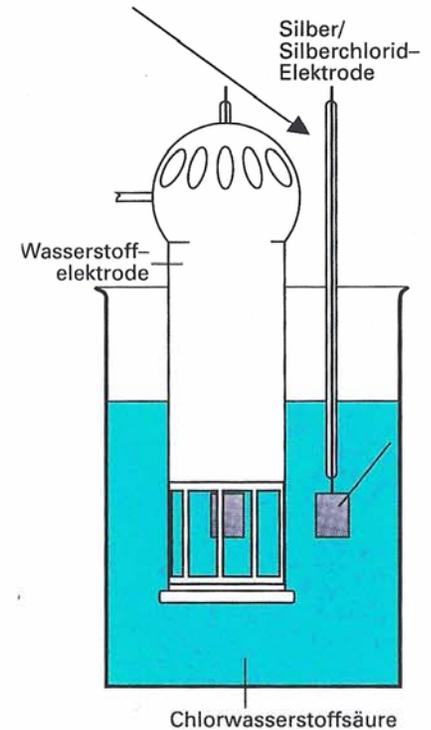


Abb. 10.7 Eine einfache galvanische Zelle ohne Diffusionspotentiale. Wasserstoff wird über die Platinelektrode geleitet; die zweite Elektrode (hier Silber/Silberchlorid) taucht mit in denselben Elektrolyten (verdünnte Salzsäure) ein.

Berechnung von γ_{\pm} - Debye-Hückel-Theorie

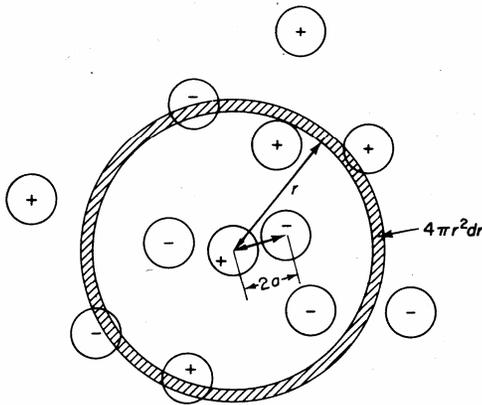


Abb. 10.9 Modell eines positiven Zentralatoms, das von einer Wolke negativer und positiver Ladungen umgeben ist. Mit Hilfe der elektrostatischen Theorie kann das elektrische Potential Φ am Zentralatom unter Berücksichtigung der Ladungswolke berechnet werden.

Konzept der **Ionenwolke**:

Anziehung ungleichnamiger Ladungen

+

Abstoßung gleichnamiger Ladungen

⇓

Ungleichverteilung der mittleren Aufenthaltsorte von gleichnamigen und ungleichnamiger Ladungen (Konkurrenz zwischen Ladungs-WW und thermischer Bewegung)

⇒ Im zeitlichen Mittel findet man mehr Anionen als Kationen in der Nähe eines zentralen Kations.
kugelförmige Ladungsverteilung von Gegenionen = Ionenwolke

Konsequenz der Ionenwolke ⇒ **Abschirmung des Zentral-Ions** durch Ionenwolke
⇒ Absenkung der potentiellen Energie des Zentral-Ions
⇒ Absenkung des chemischen Potentials des Zentral-Ions

Absenkung des chem. Potentials $\Rightarrow G_m(\text{Ion} + \text{Ionenwolke}) < G_m^{\text{id}}(\text{Ion})$

\Rightarrow Ansatz: $G_{m,+} - G_{m,+}^{\text{id}} = \Delta G_{\text{el}} = RT \ln f_+$

$$\Delta G_{\text{el}} = w_{\text{el}}$$

w_{el}
Exzess-Arbeit, um Zentral-Ion aus dem Unendlichen ($r \rightarrow \infty$)
in die Mitte der Ionenwolke zu bringen

Berechnung von w_{el} :
1) Ungeladenes Atom in Mitte der Ladungswolke setzen (Arbeit hierfür: $w \approx 0$)
2) Ladung des Zentralatoms von $Q = 0$ auf $Q = z \cdot e$ erhöhen (Arbeit hierfür $w = w_{\text{el}}$)

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{el}} = w_{\text{el}} = \int_0^{z \cdot e} \phi \, dQ$$

Benötigt: elektrostatisches Potential $\phi(r)$

Poisson-Gleichung

Berechnung des elektrostatischen Potentials eines Ions in einer Ionenwolke (abgeschirmtes Coulomb-Potential)

➤ Startpunkt: Poissongleichung

$$(1) \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \longleftarrow \text{Raumladungsdichte} = \text{Ladungsverteilung}$$

Kugelsymmetrische Ladungsverteilung

⇒ Umrechnung von $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ in Kugelkoordinaten
Berücksichtigung der Schwächung
des \vec{E} -Felds durch das **Medium**

$$\Rightarrow (2) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \longleftarrow$$

- Boltzmann-Ansatz für Ladungsverteilung: Je höher das Potential am Ort \vec{r} , desto schwieriger ist es, eine +-Ladung an diesen Ort zu bringen.

$$(3) \quad \frac{N_i(\mathbf{r})}{\bar{N}_i} = e^{-\Delta E(\mathbf{r})/k_B T} = e^{-w_{el}(\mathbf{r})/k_B T} = e^{-Q_i \phi(\mathbf{r})/k_B T}$$

$N_i(\mathbf{r})$ Anzahldichte der Ionensorte i am Ort \mathbf{r}

\bar{N}_i Mittlere Anzahldichte der Ionensorte i

$$\Rightarrow (4) \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_i z_i e N_i(\mathbf{r}) = \sum_i z_i e \bar{N}_i e^{-z_i e \phi(\mathbf{r})/k_B T}$$

$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow$ Poisson-Gleichung \Rightarrow Poisson-Boltzmann(PB)-Gleichung

$$(4) \text{ in } (2) \Rightarrow (5) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \phi(\mathbf{r}) \right) = - \frac{\sum_i z_i e \bar{N}_i e^{-z_i e \phi(\mathbf{r})/k_B T}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Poisson-Boltzmann(PB)-Gleichung: Nichtlineare Differentialgleichung für $\phi(r)$;

Nicht analytisch lösbar \Rightarrow Debye-Hückel-Näherung

= Taylorentwicklung des Boltzmann-Faktors
für $z_i e \phi(r) \ll k_B T$

$$(6) \quad e^{-z_i e \phi(r) / k_B T} = 1 - \frac{z_i e \phi(r)}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i e \phi(r)}{k_B T} \right)^2 + \dots$$

und Abbruch nach Term 1.Ordnung (linearer Term)

$$(6) \text{ in } (4) \Rightarrow (7) \quad \rho(r) = -\frac{2N_A e^2 I}{k_B T}$$

Mit **Ionenstärke** $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ und $c_i =$ Konzentration von Ionensorte i [mol L⁻¹]

⇒ Einfacher (**linearer**) Zusammenhang zwischen $\rho(r)$ und $\phi(r)$
 → Einsetzen in Poisson-Gleichung ⇒ **linearisierte** PB-Gleichung

$$(7) \text{ in } (2) \Rightarrow (8) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \phi(r) \right) = \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 \phi(r) \quad \text{analytisch lösbar}$$

Lösung: →→ (9)
$$\phi(r) = \underbrace{\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{\text{Potential des Zentralions ("Coulomb-Potential")}} \cdot \underbrace{\left(\frac{e^{a/\beta}}{1 + a/\beta} \cdot e^{-r/\beta} \right)}_{\text{Effekt der Ionenwolke (Abschirmung)}}$$

a = Ionenradius

β = Debyesche Abschirmlänge ~ Radius der Ionenwolke

$$\beta = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{1/2}$$

β ist umso größer, je größer die thermische Energie und je kleiner die Ionenstärke

Für die Ladungsverteilung erhält man:

$$(10) \quad \rho(r) = -\frac{z_i e}{4\pi\beta^2} \cdot \frac{e^{a/\beta}}{(1+a/\beta)} \cdot \frac{1}{r} e^{-r/\beta}$$

Die Ladungsdichte um das Zentralion fällt schneller als exponentiell ab.

Für den speziellen Fall wässriger Lösungen bei 298 K [$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 78.30$]:

$$\beta(\text{H}_2\text{O}, 298\text{K}) = 1.358 \cdot 10^{-8} (\text{mol} / \text{m})^{1/2} \left(\sum_i z_i^2 c_i \right)^{-1/2}$$

Tabelle 1.6-8 Radius der Ionenwolke im Wasser bei 298 K für verschiedene Salztypen (z^+, z^- bzw. z^-, z^+) in Abhängigkeit von der Konzentration.

| c mol dm ⁻³ | $\beta(1,1)/\text{nm}$ | $\beta(1,2)/\text{nm}$ | Salztyp $\beta(2,2)/\text{nm}$ | $\beta(1,3)\text{nm}$ |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 10 ⁻¹ | 0.96 | 0.55 | 0.48 | 0.39 |
| 10 ⁻² | 3.04 | 1.76 | 1.52 | 1.24 |
| 10 ⁻³ | 9.6 | 5.55 | 4.81 | 3.93 |
| 10 ⁻⁴ | 30.4 | 17.6 | 15.2 | 12.4 |

Zerlegung der Potentials in Beitrag von Zentralion und Wolke (nur der Beitrag der Wolke trägt zum nichtidealen Verhalten bei):

$$(9') \quad \phi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \cdot \left(\frac{e^{a/\beta}}{1 + a/\beta} \cdot e^{-r/\beta} \right) = \phi_Z(r) + \phi_{\text{Wolke}}(r)$$

Mit $\phi_Z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$ folgt

$$(11) \quad \phi_{\text{Wolke}}(r) = \phi(r) - \phi_Z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \cdot \left(\frac{e^{a/\beta}}{1 + a/\beta} \cdot e^{-r/\beta} - 1 \right)$$

Für die Berechnung von w_{el} ist nur das Potential der Wolke am Ort des Ions, d.h. für $r = a$ wichtig:

$$(12) \quad \phi_{\text{Wolke}}(r = a) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a} \cdot \left(\frac{e^{a/\beta}}{1 + a/\beta} \cdot e^{-a/\beta} - 1 \right) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{a + \beta}$$

Für sehr verdünnte Lösungen kann noch $a \ll \beta$ angenommen werden (siehe Tab. 1.6-8)

$$\Rightarrow (13) \quad \phi_{\text{Wolke}}(\mathbf{r} = \mathbf{a}) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\beta}$$

Mit diesem Potential lässt sich nun die elektrische Arbeit des Aufladens des Zentral-Ions berechnen:

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{el}} = w_{\text{el}} = \int_0^{z_i \cdot e} \phi dQ = \int_0^{z_i \cdot e} -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\beta} dQ = -\frac{(z_i e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\beta} \quad \text{für ein Ion!}$$

Definition der Ionenstärke über Molalitäten: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$

$$\Rightarrow \frac{1}{\beta} = B \cdot I^{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad B = \left(\frac{2N_A^2 e^2 \rho_1}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right) \quad \rho_1 = \text{(Massen)Dichte des Lösungsmittels}$$

Zusammenhang chemisches Potential und Aktivitätskoeffizient:

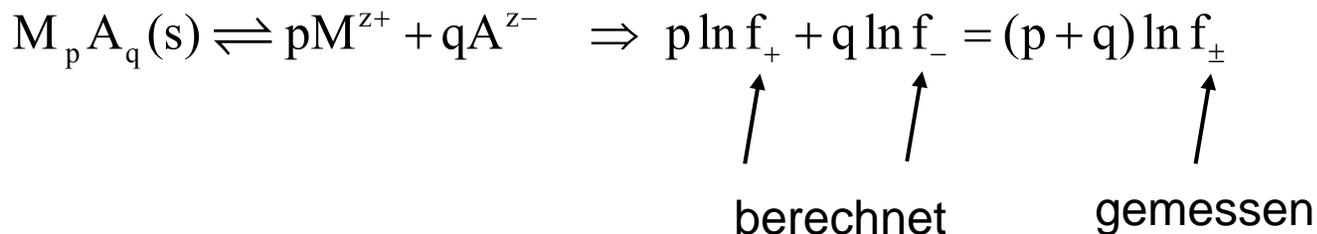
$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + \mu_i^{\text{el}}$$

$$\mu_i^{\text{el}} = RT \ln f_i = \frac{1}{2} N_A \cdot \Delta G_{\text{el}} \quad \text{für 1 mol Ionen!}$$


 Vermeidet Doppelzählung von Ionen als Zentral-Ion **und** Bestandteil der Ionenwolke

$$\Rightarrow \ln f_i = \frac{\Delta G_{\text{el}}}{2k_B T} = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T \beta}$$

Theorie \leftrightarrow Experiment



Auflösen nach $\ln f_{\pm}$ und Einsetzen von $\ln f_i$

$$\text{Für 1:1-Elektrolyt (p=q=1)} \quad \Rightarrow \ln f_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T \beta}$$

Umwandeln von $\ln f_{\pm}$ in $\log f_{\pm}$ und Einsetzen der Werte für die Naturkonstanten

\Rightarrow **Debye-Hückel-Grenzgesetz** für den mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\Rightarrow \log f_{\pm} = -1.825 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{\rho_1}{\epsilon_r^3 T^3} \right)^{1/2} |z_+ z_-| \cdot I^{1/2} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Für wässrige Ionenlösungen (Elektrolyte):

$$T = 298 \text{ K}; \quad \epsilon_{r, \text{H}_2\text{O}}(298 \text{ K}) = 78.54$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(298 \text{ K}) = 0.997 \text{ kg dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow \log f_{\pm} = -0.509 \cdot |z_+ z_-| \cdot I^{1/2}$$

D.H.-Grenzgesetz für H_2O bei 298 K

Berechnung von γ_{\pm} - Debye-Hückel-Theorie

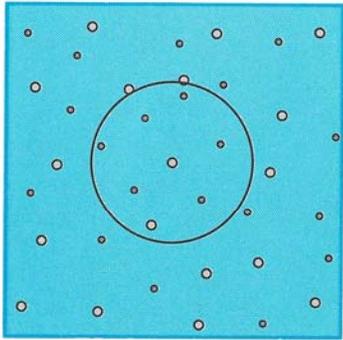


Abb. 10.1 Zur Debye-Hückel-Theorie: Im zeitlichen Mittel findet man überwiegend Anionen in der Umgebung eines Kations und umgekehrt. Dadurch bildet sich eine lokale Ordnung der Teilchen aus (ein solches geordnetes Gebiet ist durch den Kreis angedeutet). Das Diagramm zeigt den zeitlichen Mittelwert der ungeordneten Ionenbewegung.

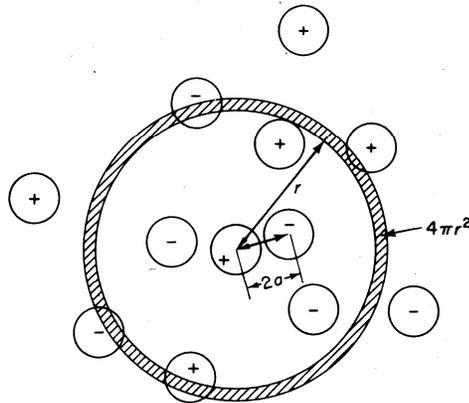


Abb. 10.9 Modell eines positiven Zentralatoms, das von einer Wolke negativer und positiver Ladungen umgeben ist. Mit Hilfe der elektrostatischen Theorie kann das elektrische Potential Φ am Zentralatom unter Berücksichtigung der Ladungswolke berechnet werden.

1 $\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot I^{1/2}$
(Debye-Hückel-Grenzgesetz)

2 $\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot I^{1/2} / (1 + B \cdot I^{1/2})$
(Erweitertes Grenzgesetz)

$I = 0.5 \cdot \sum m_i z_i^2$ Ionenstärke

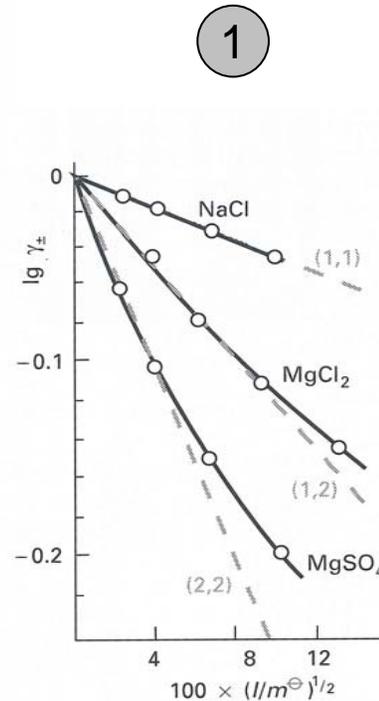


Abb. 10.2 Experimentelle Überprüfung des Debye-Hückel-Grenzgesetzes. Im Gebiet mittlerer Ionenstärken findet man deutliche Abweichungen von der Theorie; für den Grenzfall $I \rightarrow 0$ stimmen gemessene und berechnete Werte jedoch sehr gut überein, so daß das Gesetz zur Extrapolation der experimentell erhaltenen Daten auf sehr kleine Molalitäten verwendet werden kann.

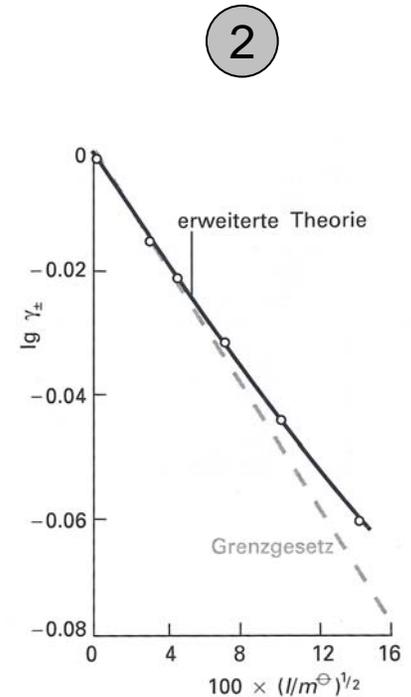
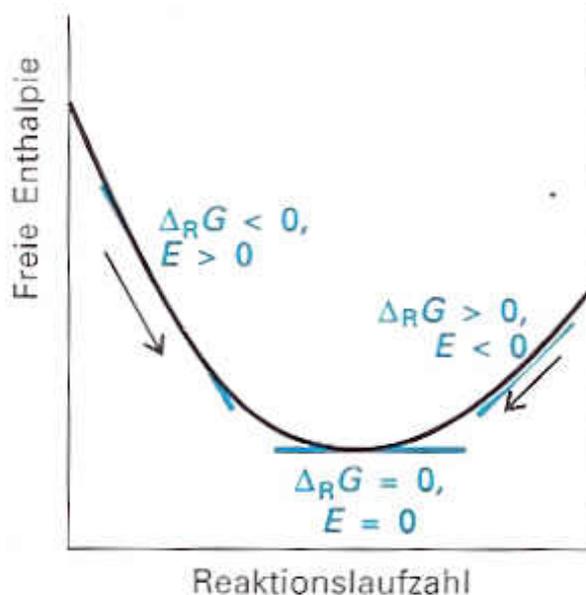


Abb. 10.3 Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie sagt die mittleren Aktivitätskoeffizienten in einem weiten Bereich von Molalitäten richtig voraus (wie man hier am Beispiel eines (1,1)-Elektrolyten sieht). Bei sehr großen Molalitäten versagt jedoch auch diese Theorie.

Elektrochemie und Thermodynamik



$$\Delta G_R = -vFE$$

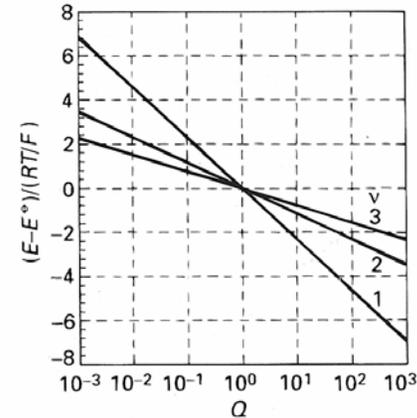
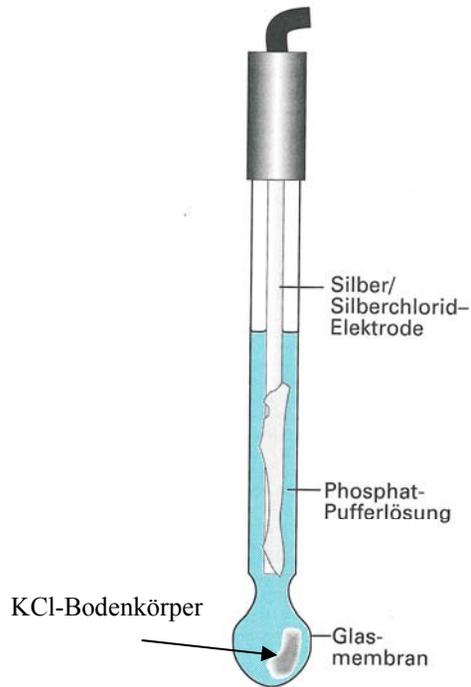


Abb. 10.12 Die Änderung des Zellpotentials in Abhängigkeit von Reaktionsquotienten der Zellreaktion, aufgetragen für verschiedene Werte von v (der Anzahl übertragener Elektronen). Bei 25 °C ist $RT/F = 25.69$ mV; diesem Wert entspricht ein Skalenteil der Ordinate.

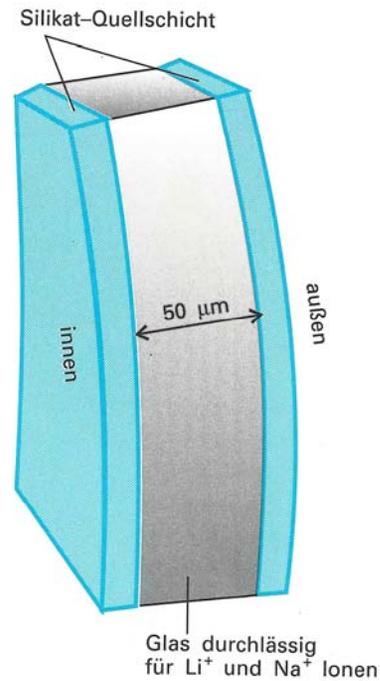
$$E = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

Nernstsche Gleichung

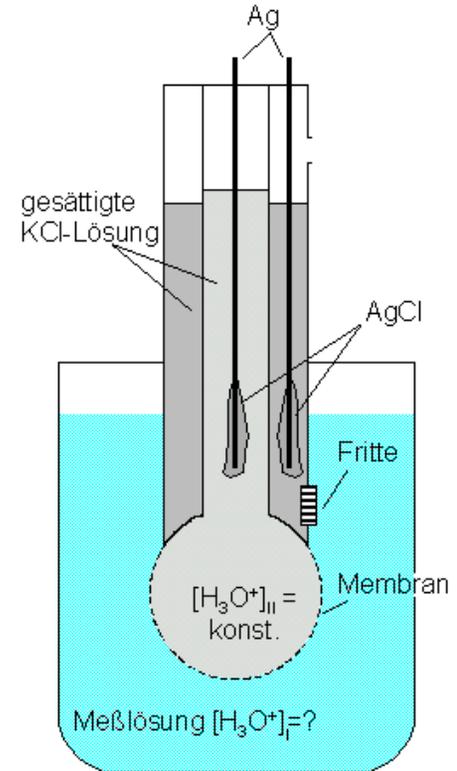
pH-Messung - Glaselektrode



Prinzipieller Aufbau



Schnitt durch die Membran einer Glaselektrode



Typischer Aufbau eines kommerziellen Geräts

Batterietypen

Zink-Mangan-Batterie (Trockenelement)

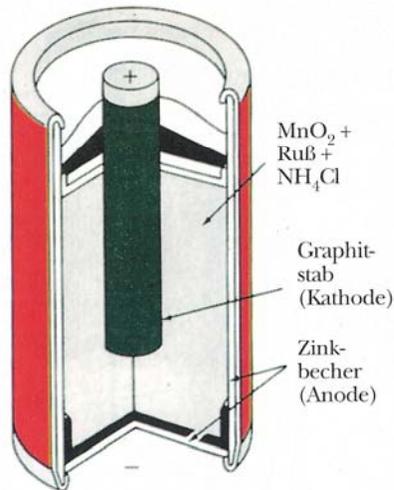


Abbildung 17.7 Eine kommerzielle Trockenzelle besteht aus einer Graphitkathode in einem Zinkbecher, der als Anode dient. Die anderen Bestandteile und die Zellreaktion beschreibt der Text.

Blei-Säure-Akku (Autobatterie)

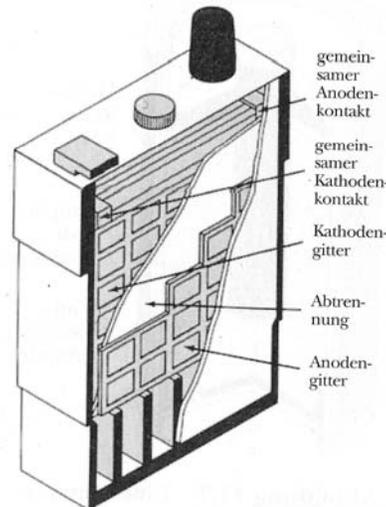


Abbildung 17.8 Eine Zelle eines Blei-Säure-Akkumulators, wie er in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommt.

Nickel-Cadmium-Zelle (Zellen für transportable Geräte; Fotoapparat etc.)

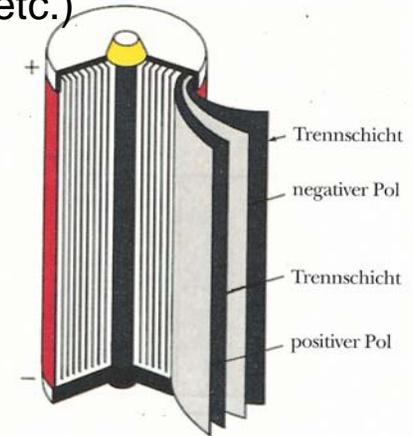


Abbildung 17.9 Eine wieder-aufladbare Nickel-Cadmium-Zelle. Die Elektroden sind wie ein mit Marmelade bestrichener Pfannkuchen aufgerollt. Zwischen den Elektroden befindet sich Papier, das mit feuchtem Natrium- oder Kaliumhydroxid getränkt wurde.

