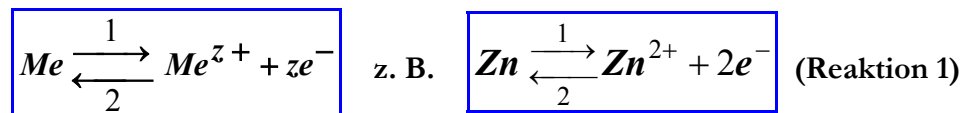


Die thermodynamische Herleitung der Nernstschen Gleichung (analog: Butler...)

Unter einer **Elektrode** versteht man in der Elektrochemie meist nicht nur das in den **Elektrolyten** eintauchende Metall, sondern das Zweiphasensystem Metall/Elektrolyt mit der Phasengrenze, an der sich die Elektrodenreaktion abspielt. Anstelle des Ausdrucks Elektrode verwendet man daher oft auch den Begriff **Halbzelle**.

Zur Herleitung der Nernstschen Gleichung soll ein in eine Elektrolytlösung eintauchendes Metallblech betrachtet werden.

Wird eine als Blech geformte Metallelektrode in eine Elektrolytlösung eingetaucht (z. B. ein Kupferblech in eine wäßrige CuSO_4 -Lösung), so setzt eine Elektrodenreaktion ein, die hier in einem Übergang von Me^{z+} -Ionen vom Metall in die Lösung besteht:



Dies hat folgenden Grund: Sowohl das Metall (Phase 1) als auch die Lösung (Phase 2) enthält Me^{z+} -Ionen, jedoch in unterschiedlichem Bindungszustand: In Phase 1 liegen die Me^{z+} -Ionen des Metallgitters, in Phase 2 die hydratisierten Ionen der Lösung vor.

Die **chemischen Potentiale** der Metallionen in den beiden Phasen sind also voneinander verschieden. Welches der beiden chemischen Potentiale größer ist, kann nicht angegeben werden, ist jedoch in diesem Fall unerheblich. Wir wollen annehmen, daß $\mu_{\text{Me}^{z+},1} > \mu_{\text{Me}^{z+},2}$ ist (s. Abb.1). In diesem Falle werden folglich Metallionen vom Metall in die Lösung übergehen. Bereits nach dem Übergang einer (unmeßbar) kleinen Menge an Metallkationen muß die Elektrodenreaktion aber wieder zum Stillstand kommen, da sich durch den Ionenübergang die Lösung positiv gegenüber dem Metall auflädt. Es entsteht also eine der chemischen Potentialdifferenz entgegengerichtete elektrische Potentialdifferenz, die deren Wirkung schließlich kompensiert. Das elektrochemische Gleichgewicht hat sich eingestellt.

Durch den Ionenübergang entsteht in der Phasengrenzzone eine sogenannte "**elektrochemische Doppelschicht**". Die Grenzschicht gleicht -bei vereinfachter Darstellung- einem geladenen Plattenkondensator. In o.g. Beispiel stellt die positive "Platte" die Grenzschicht der Lösung, die negative "Platte" die Grenzschicht des Metalles dar (siehe Bild). Innerhalb der Doppelschicht steigt das elektrische Potential vom Wert φ_1 auf φ_2 an. Zwischen Metall und Lösung hat sich also die sogenannte **Galvanispannung** $g = \varphi_1 - \varphi_2$ aufgebaut.

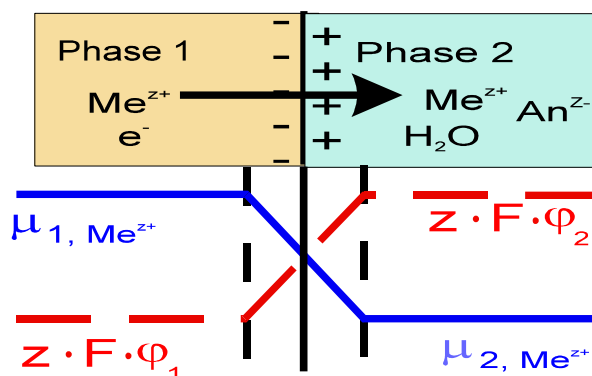


Abb. 1:
Aufbau einer Potentialdifferenz (Galvani-Spannung) an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt

Der Zusammenhang der Gleichgewichtsgalvanispannung mit ihrer Ursache, nämlich der chemischen Potentialdifferenz, ergibt sich folgendermaßen:

- a) Aufgrund des chemischen Potentialgefälles nimmt die freie Enthalpie des Systems beim Übergang von 1 mol Me^{z+} von Phase 1 nach Phase 2 um

$$\boxed{\Delta\mu_{\text{Me}^{z+}} = \mu_{2, \text{Me}^{z+}} - \mu_{1, \text{Me}^{z+}}} \quad (1) \quad \text{ab.}$$

b) Der gleiche Übergang bewirkt jedoch außerdem eine Zunahme der elektrischen Energie um $z \cdot F \cdot \Delta\varphi = z \cdot F \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)$ (2).

Sind nun die Abnahme der chemischen Energie und die Zunahme der elektrischen Energie gleich groß, so besteht für die Reaktion 1 keine Triebkraft mehr, da der Aufenthalt der Metallionen in Phase 2 nicht mehr energetisch begünstigt ist. Das Gleiche gilt für die umgekehrte Reaktion (Metallabscheidung). Im elektrochemischen Gleichgewicht muß also gelten: s. (1) und (2):

$$-z \cdot F \cdot (\varphi_1 - \varphi_2) = \mu_{Me^{z+},1} - \mu_{Me^{z+},2} \quad (3) \quad [z \cdot F \cdot \Delta\varphi] = [\mu] = [J/mol]$$

Durch Umordnen der Gleichung (3) erhält man:

$$\mu_{Me^{z+}} + z \cdot \mu_e + z \cdot F \cdot \varphi_2 = \mu_{Me} + z \cdot F \cdot \varphi_1 \quad (4)$$

Dabei ist: $\mu_{Me^{z+},2} = \mu_{Me^{z+}} + z \cdot \mu_e$ (5) und $\mu_{Me^{z+},1} = \mu_{Me}$ (6)

z : Anzahl der übergehenden Elektronen

μ_e : Chemisches Potential der in der Metallphase 1 zurückbleibenden freien Elektronen in J/mol.

$\mu_{Me^{z+}}$: Chemisches der sich in flüssiger Lösung befindlichen Metallionen in Potential J/mol

μ_{Me} : Chemisches Potential der Metallionen in der festen metallischen Phase in J/mol

Unter Berücksichtigung der Definition des **elektrochemischen Potentials** eines Stoffes i in der Phase j

$$\mu_{i,j}^* = \mu_{i,j} + z \cdot F \cdot \varphi_j \quad (7)$$

$\mu_{i,j}^*$: Elektrochemisches Potential in J/mol

$\mu_{i,j}$: Chemisches Potential in J/mol

z : Anzahl der übergehenden Elektronen

F : Faradaykonstante = 96486 As/mol

φ_j : Elektrisches Potential in V

gilt somit für das elektrochemische Gleichgewicht einer Metallelektrode:

$$\mu_{Me^{z+},1}^* = \mu_{Me^{z+},2}^* \quad (8)$$

⇒ das elektrochemische Potential der Metallionen in der Metallphase 1 ist gleich dem elektrochemischen Potential der in Lösung gegangenen Metallionen in der Elektrolytphase 2.

Das chemische Potential eines Stoffes i in einem Mehrstoffgemisch hängt von der Aktivität dieses Stoffes i im jeweiligen Mehrstoffgemisch folgendermaßen ab:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (9)$$

μ_i^0 : Chemisches Standardpotential des Stoffes i bei einer Aktivität von $a_i = 1$ in mol/l

R : Allgemeine Gaskonstante $R = 8,31434 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

T : Kelvintemperatur in K

a_i : Aktivität des Stoffes i in der Lösung in mol/l

Die **Aktivität** ergibt sich dabei als Produkt der Stoffmengenkonzentration c_i mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i : $a_i = c_i \gamma_i$. Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung zwischen dem realen und dem idealen Mischungsverhalten des Stoffes i in einem Mehrstoffgemisch berücksichtigt.

Das chemische Standardpotential $\mu_{0,i}$ ist eine temperatur- und druckabhängige Größe.

Das chemische Potential μ_i ist in der Thermodynamik folgendermaßen definiert.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p_i, n_{j \neq i}} = \mu_i = H_i - T \cdot S_i \quad (10)$$

G : Molare freie Enthalpie des Mehrstoffgemisches in J/mol

H_i : Partielle molare Enthalpie des Stoffes i im Mehrstoffgemisch in J/mol

S_i : Partielle molare Entropie des Stoffes i im Mehrstoffgemisch in J/mol·K

T : Kelvintemperatur in K

p_i : Partialdruck des Stoffes i im Gemisch in bar

n_i : Stoffmenge des Stoffes im Gemisch in mol

n_j : Stoffmenge aller anderen Stoffe im Gemisch in mol

(siehe auch Vorlesung über Thermodynamik)

Für Gleichung (4) können wir somit schreiben:

$$\begin{aligned} &\mu_{Me}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{Me} + z \cdot F \cdot \varphi_1 \\ &= \mu_{Me^{z+}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{Me^{z+}} + z \cdot \mu_{e^-} + z \cdot F \cdot \varphi_2 \end{aligned} \quad (11)$$

Die Aktivität des Metalls a_{Me} in der festen Metallphase ist gleich 1, da es sich dabei um einen Reinstoff handelt. Deshalb kann μ_{Me} gleich μ_{Me}^0 gesetzt werden. Durch Umordnen der Gleichung (11) und Division durch den Faktor $z \cdot F$ erhält man:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 + z \cdot \mu_{e^-} - \mu_{Me}^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (12)$$

Die Differenz zwischen dem elektrischen Potential φ_1 des Metalls und dem elektrischen Potential der in Lösung gegangenen Metallionen φ_2 ist gleich dem **Galvanispannung g** . Der erste Summand auf der rechten Seite von Gleichung (12) ist bei einem vorgegebenen konstanten Druck und einer vorgegebenen konstanten Temperatur eine Konstante, die als **Standardgalvanispannung g_0** definiert wird.

Somit erhalten wir folgende Gleichung:

$$g = g^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (13)$$

Die Standardgalvanispannung g_0 stellt sich dann an der Phasengrenze ein, wenn die Aktivität der Metallionen in der Elektrolytlösung gleich 1 ist.

Anstelle von Gleichung (12) kann man auch schreiben:

$$g = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\Delta G_{ER}}{z \cdot F} \quad (14)$$

Denn, bringt man den rechten Term von Gleichung (12) auf einen Nenner, so ist der Zähler gleich der freien Reaktionsenthalpie (in J/mol) der potentialbestimmenden Elektrodenreaktion.

Außer den **Metallionenelektroden** gibt es noch sogenannte "Elektronenelektroden", die auch als **Redoxelektroden** bezeichnet werden. Während die übertrittsfähigen und potentialbestimmenden Teilchen bei ersteren Metallionen sind, sind es bei letzteren Elektronen. Da in der Lösung keine freien Elektronen vorliegen können, muß diese Moleküle oder Ionen enthalten, die Elektronen abgeben bzw. aufnehmen können.

Als Spezialfall einer Redoxelektrode wollen wir die Normalwasserstoffelektrode (NHE) betrachten. Eine NHE erhält man, wenn man ein Platinblech in einer Säurelösung mit einer H^+ -Ionenaktivität von $a(H^+) = 1 \text{ mol/l}$ eintaucht und mit Wasserstoffgas bei einem Druck von $p(H_2) = 1,013 \text{ bar}$ umspült. An einer solchen Elektrode bildet sich aufgrund des Redoxvorganges



Diese berechnet sich analog nach Gleichung (13) zu

$$g_{H_2} = g_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (15)$$

wobei für die Aktivität (Fugazität) des Wasserstoffs der Druck p_{H_2} eingesetzt werden kann.

Da bei der NHE in der Gleichung (15) das logarithmische Argument zu 1 wird, bildet sich deshalb im elektrochemischen Gleichgewicht die Galvanispannung $g_{H_2} = g_{H_2}^0$ aus.

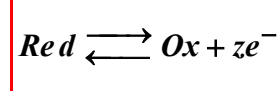
Die Messung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen einer Elektrode ist prinzipiell nicht möglich. Daher hat man den Begriff des Elektrodenpotentials eingeführt, das meßbar ist, und sich von der Galvanispannung nur um einen additiven Betrag unterscheidet.

Kombiniert man eine Metallelektrode mit einer NHE, indem man die beiden Elektrolytlösungen durch einen mit Kaliumchlorid-Lösung gefüllten Elektrolytschlüssel verbindet, so erhält man eine galvanische Zelle. Zwischen dem Metallblech (z. B. dem Kupferblech) und dem Platinblech kann man nun eine Zellspannung U_{GG} messen. Diese Zellspannung kommt zustande, weil an den einzelnen Phasengrenzen der Zelle Potentialsprünge, die sogenannten Galvanispannungen auftreten. Die Zellspannung U_{GG} ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektrodenblechen. Dafür kann man schreiben:

$$\begin{aligned} U_{GG} &= g - g_{H_2}^0 = g_{Me}^0 - g_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \\ &= U_H^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \end{aligned} \quad (16)$$

Diese Formel zeigt, daß die Zellspannung U_{GG} die gleiche Konzentrationsabhängigkeit aufweist, wie die Galvanispannung g und sich aus dieser durch Subtraktion der Galvanispannung der NHE ergibt. Sie ist also für das elektrochemische Gleichgewicht, das sich an einer Metallelektrode einstellt, charakteristisch und wird daher als reversibles Elektrodenpotential oder **Gleichgewichtselektrodenpotential (U_{GG})**, der Elektrodenreaktion bezeichnet.

Dieses Ergebnis kann verallgemeinert werden: Für jede Redoxreaktion



läßt sich ein charakteristisches Gleichgewichtselektrodenpotential

$$U_{GG, Red/Ox} = (g_{Red/Ox}^0 - g_{H_2}^0) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (17)$$

$$= U_{(Red/Ox)}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

angeben.

Dieses Elektrodenpotential kann als Zellspannung einer galvanischen Zelle aus der betreffenden Redoxelektrode und einer NHE gemessen werden.

Einen Spezialfall des reversiblen Elektrodenpotentials stellt das sogenannte Normalpotential $U^0_{(Red/Ox)}$ dar, das sich dann einstellt, wenn die Aktivitäten von oxydierter und reduzierter Stufe gleich sind.

Die obige Gleichung (17) bezeichnet man als **Nernstsche Gleichung***.

Das Normalpotential kann positiv oder negativ sein. Im ersten Fall ist die Neigung zur Elektronenabgabe, d. h. zum Übergang in den oxidierten Zustand bei Red (z. B. beim Metall) kleiner als beim Wasserstoff, im zweiten Falle ist sie größer. Das nicht meßbare Normalpotential der NHE ist mit $U^0_{(H_2/H^+)} = 0$ V definiert.

Das **Normalpotential** stellt ein Maß für die reduzierende bzw. oxidierende Wirkung eines Redoxsystems (z. B. Metall/Metallkation) dar!

Ordnet man die Metalle nach ihren Normalpotentialen, so erhält man eine Spannungsreihe. Den Nullpunkt der Spannungsreihe der Metalle stellt das Normalpotential der NHE mit 0 V dar.

Die Gleichung (17) ist ein Spezialfall der allgemeingültigen Gleichung

$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{i,Ox}}{\prod a_{i,Red}} \quad (18)$$

Dabei sind:

- z die Zahl der Elektronen in der Elektrodenreaktionsgleichung,
 $\prod a_{i,Ox}$ das Produkt der Aktivitäten a_i aller Stoffe i , die in der Reaktionsgleichung auf der Seite vom Reaktionspfeil stehen, auf der auch die oxydierte Stufe des betreffenden Redoxsystems steht
 $\prod a_{i,Red}$ das entsprechende Produkt für die Seite der Reaktionsgleichung, auf der die reduzierte Stufe steht.

Die Absolutwerte der stöchiometrischen Koeffizienten treten dabei wie beim Massenwirkungsgesetz als Exponenten der Aktivitäten auf. Reine kondensierte und feste Stoffe sowie das Lösungsmittel (meistens Wasser) bleiben bei der Produktbildung unberücksichtigt.

*****: Für den Fall, dass die GG-Bedingungen eingesetzt werden, kann die Nernstsche Gleichung auch aus der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer abgeleitet werden (s. Arbeitsblätter).