

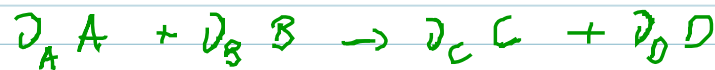
17.04. Fortsetzung Zellspannung

14.07.17 Zusammenhang zw. TD und EG

$$\Delta_R G = -zFE$$

GG-Zellsp.

Abhängigkeit E von Zusammensetzung



$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_C \mu_C + \dots$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i)$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \stackrel{\hat{=}}{=} \Delta_R G^\ominus + RT \ln \left(\frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \right)$$

Reaktionsquotient

$$\underline{GG}: \Delta_R G = 0 \rightarrow \Delta_R G^\ominus = -RT \ln \left[\prod_i a_i^{\nu_i} \right]$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln(Q)$$

$$-zFE = -zFE^\ominus + RT \ln(Q) \quad \left. \vphantom{\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln(Q)} \right\} E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$$

Standard-Zellsp.

Nernst'sche gl.

17.07.

Fortsetzung Zellspannung

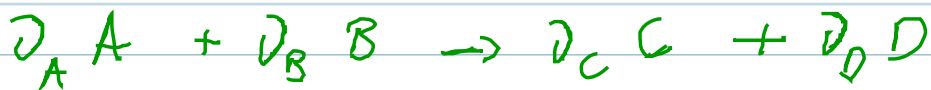
14.07.17

Zusammenhang zw. TD und EC

$$\Delta_R G = -zFE$$

GG-Zellsp.

Abhängigkeit E von Zusammensetzung



$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_C \mu_C + \dots$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i)$$

$$\begin{aligned} \Delta_R G &= \Delta_R G^\ominus + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \\ &= \Delta_R G^\ominus + RT \ln \left(\frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \right) \end{aligned}$$

Reaktionsquotient

$$\text{GG: } \Delta_R G = 0 \rightarrow \Delta_R G^\ominus = -RT \ln \left[\prod_i a_i^{\nu_i} \right]$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln(Q)$$

$$-zFE = -zFE^\ominus + RT \ln(Q) \quad \left\{ \begin{array}{l} K \\ E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q \end{array} \right.$$

Standard-Zellsp.

Nernst'sche gl.

$$GG: E=0 \rightarrow E^\ominus = \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K)$$

$$\ln(K) = \frac{zFE^\ominus}{RT}$$

Anwendung! Bestimmung von GG-Konstanten

z. B. Daniell

$$E^\ominus = 1,10 \text{ V} \quad T = 25^\circ \text{C}$$

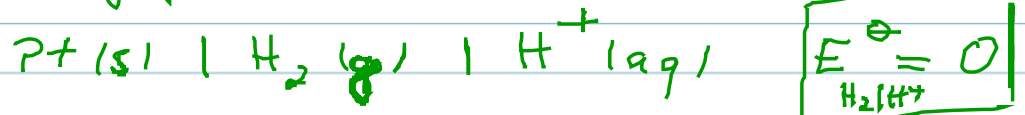
$$\Rightarrow K = 1,6 \cdot 10^{37} \quad (\text{elektrochem.})$$

13.3 Standard-Potentiale

Zellsp. = Potentialdifferenz zw. Elektr.

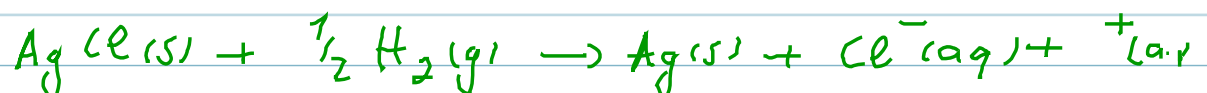
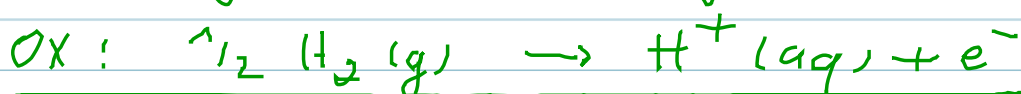
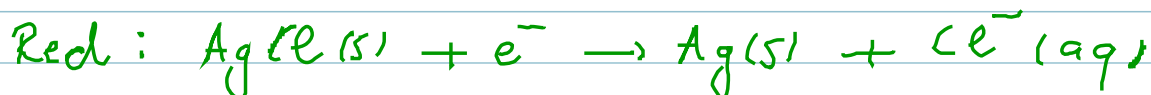
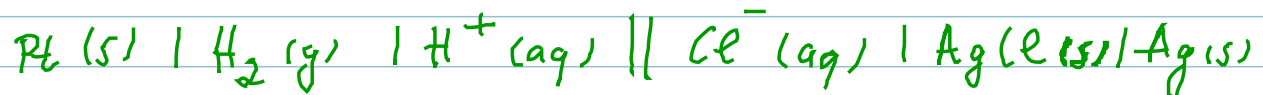
Potential einzeln nicht messbar!

↳ Bezugspunkt: Standard-Wasserstoffelektrode



$$p = 1 \text{ bar} \quad a(\text{H}^+) = 1 \rightarrow \text{pH} = 0$$

Messung von Standard-Potentiale



Nernst:

$$E = E_{Ag, AgCl}^{\ominus} - E_{H_2, H^+}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AgCl} \cdot a_{H_2}^{1/2}} \right)$$

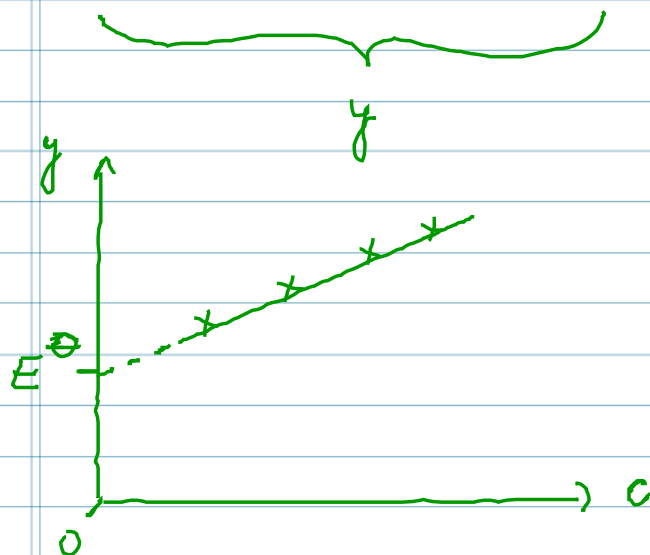
\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 E^{\ominus} $= 0$ $= 1$ $= 1$ $= 1$

$$E = E_{Ag, AgCl}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$$

($a_i = \frac{c_i}{c^{\ominus}}$ für ideale verdünnte Lösungen)

$$E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c^2}{c^{\ominus 2}} \right) = E_{Ag, AgCl}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln (\mu_{H^+} \mu_{Cl^-})$$

$c = c_{H^+} = c_{Cl^-}$



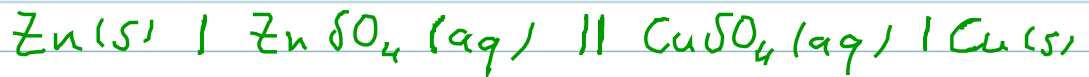
$$\rightarrow E_{Ag, AgCl}^{\ominus} = 0,22 \text{ V}$$

Standard-Potentiale tabelliert!
(z.B. Atkins)

	E^{\ominus} [V]
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0,34
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76

Auw.: Bestimmung von Standard-Zellsp.

z. B. Daniell



$$\begin{aligned} E^\ominus &= E^\ominus (\text{rechts}) - E^\ominus (\text{links}) \\ &= 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \underline{1,10 \text{ V}} \end{aligned}$$

13.4 TD Punkt.

$$\Delta_R G^\ominus = -z F E$$

$$dG = V dp - S dT$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G^\ominus}{\partial T} \right)_p = -\Delta_R S^\ominus = -z F \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta_R G^\ominus + T \Delta_R S^\ominus = -z F E^\ominus + z F \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

↳ Ionen in Lösung: $\Delta_R H^\ominus$, $\Delta_R G^\ominus$, $\Delta_R S^\ominus$