

## 9. Das elektrochemische Potential

Bisher wurden nur Systeme untersucht, deren Komponenten aus elektrisch neutralen Teilchen bestanden. Betrachtet werden jetzt auch **Ionen oder Elektronen, z. B. Elektrolyte**.

Ausgangspunkt: Erneut Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

$dU$ : Änderung der inneren Energie infolge von Wärmezufuhr und mechanischer Arbeit. Berücksichtigt bisher nicht die Änderung der inneren Energie infolge Änderung der Zahl der geladenen Teilchen.

Gesamt innere Energie:  $U^+ = U + Q^e \varphi$

$Q^e \varphi$ : elektrostatische Energie

$\varphi$ : elektrisches Potential

$Q^e$ : Ladung

$z$ : Ladungszahl

$$Q^e = z \cdot F \cdot n, \text{ falls mehrere Komponenten: } Q^e = \sum_i z_i F \cdot n_i$$

$F$ : Faraday-Konstante,  $F = 9,649 \cdot 10^4 \frac{As}{Mol}$  ← Coulomb ;  $\frac{\text{Ladung}}{\text{Mol}}$

$F$ : Elementarladung x Loschmidt'sche Zahl:  $F = 1,602 \cdot 10^{-19} As \cdot 6,025 \cdot 10^{23} / Mol$ .

$$dU = dU^+ - d(Q^e \varphi) = dU^+ - d\left(\sum_i z_i F n_i \varphi\right)$$

$$TdS = dU^+ - d\left(\sum_i z_i F n_i \varphi\right) + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU^+ - \left(\sum_i z_i F n_i\right) d\varphi + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \left(\sum_i z_i F \varphi\right) dn_i$$

In vielen Fällen kann man annehmen, daß Gesamtladung = 0 (insbesondere in homogenen Phasen). Bedingung der globalen Elektroneutralität. Wir erhalten so:

$$TdS = dU^+ + pdV - \sum_i \underbrace{(\mu_i + z_i F \varphi)}_{\eta_i} dn_i$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad \text{elektrochemisches Potential}$$

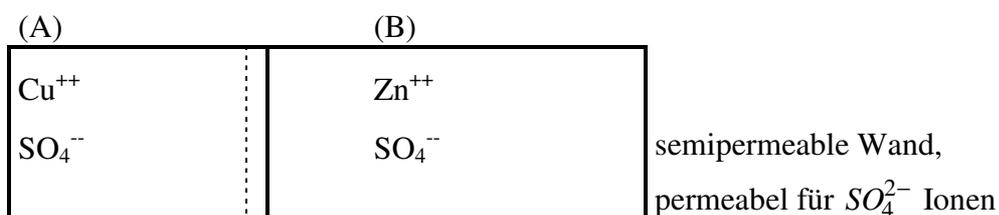
$$dU^+ = TdS - pdV + \sum_i \eta_i dn_i$$

Eine entsprechende Gleichung erhält man für die freie Enthalpie:

$$dG^+ = -SdT + Vdp + \sum_i \eta_i dn_i, \quad \left(\frac{\partial G^+}{\partial n_i}\right)_{p,T} = \eta_i$$

Wir betrachten als Beispiel ein Gleichgewicht, das sich in folgendem System einstellt:

Untersuchung des Phasengleichgewichts an einer festen, semipermeablen Wand, die nur Ionen einer Art durchläßt. System ist z.B. wäßrige Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ , die durch eine für  $\text{SO}_4$ -Ionen durchlässige Membran getrennt sind.  $T, p$  sind in beiden Phasen gleich->passendes Potential zur GG-Berechnung ist  $G^+(p, T, n_i)$



Im thermodynamischen Gleichgewicht muß gelten:  $(\delta G^+)_{T,p,M} = 0$

$$n_1: SO_4^{2-} \quad n_1^A + n_1^B = \text{konst.} \quad ; \quad \delta n_1^A + \delta n_1^B = 0$$

$$0 = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n_1^A} \right) \delta n_1^A + \left( \frac{\partial G^B}{\partial n_1^B} \right) \delta n_1^B = 0, \quad 0 = \left[ \left( \frac{\partial G^A}{\partial n_1^A} \right) - \left( \frac{\partial G^B}{\partial n_1^B} \right) \right] \delta n_1^A$$

$$\eta_1^A = \eta_1^B$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind hier die **elektrochemischen Potentiale derjenigen Atomsorte, die die semipermeable Wand passieren können, gleich**. Es folgt:

$$\mu_1^A + z_1 F \varphi^A = \mu_1^B + z_1 F \varphi^B \quad \text{i. a.} \quad \mu_1^A \neq \mu_1^B$$

$$\varphi^A - \varphi^B = \frac{\mu_1^B - \mu_1^A}{z_1 F}$$

Es entsteht eine **elektrische Potentialdifferenz** zwischen beiden Phasen

$$\mu_1^A = \mu_1^{A,0} + RT \ln c_1^A \quad , \quad \mu_1^B = \mu_1^{B,0} + RT \ln c_1^B$$

$$\Delta \varphi = \varphi^A - \varphi^B = \frac{\mu_1^{B,0} + RT \ln c_1^B - \mu_1^{A,0} - RT \ln c_1^A}{z_1 F}$$

Im einfachsten Fall:  $\mu_1^{A,0} = \mu_1^{B,0}$  Standardpotentiale gleich.

$$\Delta \varphi = -\frac{1}{z_1 F} \ln \frac{c_1^A}{c_1^B} \quad , \quad \text{Nernst'sche Gleichung}$$

$$\text{z. B.:} \quad c_1^A > c_1^B \Rightarrow \varphi^A - \varphi^B > 0 \quad z_1 < 0$$