

## Rechenübungen Elektrochemie

### Beispiel 1: Berechnen der Zellspannung eines Daniell Elementes mit $c \neq 1$

Ein Daniell-Element wird als Batterie betrieben; die Konzentrationen der Lösungen in den beiden Halbzellen sind:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.35 \text{ mol/l}$$

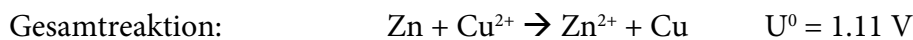
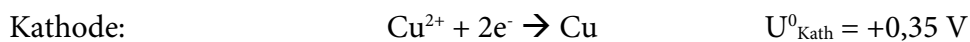
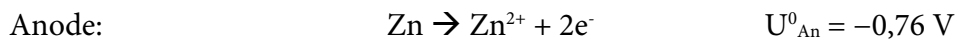
$$c(\text{Zn}^{2+}) = 0.91 \text{ mol/l}$$

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe lässt sich ablesen:

$$U_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$$

$$U_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,35 \text{ V}$$

### Halbzellenreaktionen:



### Zusammenhang Spannung – Konzentrationen $\rightarrow$ Nernst Gleichung

$$U_z = U_0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{(x_{\text{Red,An}})^a (x_{\text{Ox,Kath}})^b}{(x_{\text{Ox,An}})^c (x_{\text{Red,Kath}})^d} \right)$$

$$x = \frac{c}{c_0} ; \frac{p}{p_0} \left( \frac{a}{a_0} \right)$$

### Umgang mit den „x“ im log Term:

für jedes x kann man folgendes machen (mit  $U_0 - \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \log_{10}(c_0) = U'_0$ ):

$$U_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{c}{c_0} \right) = U_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} (c) - \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} (c_0) = U'_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} (c)$$

Daher lässt sich die Nernstgleichung auch schreiben als:

$$U_z = U'_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{(c_{Red,An})^a (c_{Ox,Kath})^b}{(c_{Ox,An})^c (c_{Red,Kath})^d} \right)$$

(...wobei wir dabei nun wissen, dass der Log-Term bereits einheitenlos ist und nur die Zahlenwerte der Konzentrationen einzusetzen sind.)

$$U'_0 \rightarrow \text{aus Spannungsreihe: } U'_0 = U_{0,Kath} - U_{0,An} = 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,11 \text{ V}$$

2 Elektronen pro Formelumsatz  $\rightarrow z=2$

Die x der reduzierten Formen sind die beiden Metalle  $\rightarrow$  beide x=1 da  $c = c_0$

Außerdem sind alle stöch. Koeffizienten =1

Einsetzen:

$$U_z = 1,11 \text{ V} + \frac{0,059V}{2} \cdot \log_{10} \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Zn^{2+}}} = 1,11 \text{ V} + \frac{0,059V}{2} \cdot \log_{10} \frac{0,35 \text{ mol/l}}{0,91 \text{ mol/l}}$$

**$U_z = 1,098 \text{ V}$**

Beispiel 2: Berechnen des Löslichkeitsprodukts von AgCl aus dem Standardpotential einer Ag/AgCl Elektrode

Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von AgCl aus dem Standardpotential einer Ag/AgCl Elektrode:

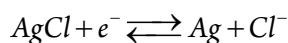
+0,222 V bei  $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/l}$

(Hinweis:  $\text{LP} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ )

sog. Elektrode 2-ter Art:

Die  $\text{Ag}^+$  Konz. in der Lösung ist durch das Löslichkeitsprodukt eines schwer löslichen Salzes bestimmt.

Halbzellenreaktion:

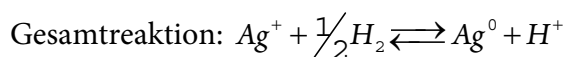
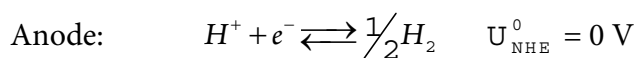
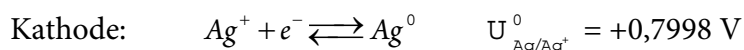


Es wird sozusagen nicht  $\text{Ag}^+$  aus der Lösung abgeschieden sondern jenes aus dem Feststoff.

Eine Ag/AgCl Elektrode ist daher auch interpretierbar als Ag/Ag+ Elektrode mit  $c(\text{Ag}^+) \neq 1$ .

Standardpotential der Ag/AgCl Elektrode  $\rightarrow$  bedeutet Messung vs. NHE  $\rightarrow$

Halbzellenreaktionen lauten:



Nernst Gleichung:

$$U_z = U_0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{(x_{\text{Red,An}})^a (x_{\text{Ox,Kath}})^b}{(x_{\text{Ox,An}})^c (x_{\text{Red,Kath}})^d} \right) = U_0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{(x_{\text{H}_2})^{1/2} \cdot x_{\text{Ag}^+}}{x_{\text{H}^+} \cdot x_{\text{Ag}}} \right)$$

$x_{\text{Ag}} = 1$ ; für alle anderen gilt wie vorhin:

$$x = \frac{c}{c_0} \cdot \frac{p}{p_0} \left( \frac{a}{a_0} \right)$$

da  $c_0$  konstant ist  $\rightarrow$  in den  $U_0$  bereits enthalten (Details siehe oben):

$$U_z = U_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log_{10} \left( \frac{(p_{H_2})^{1/2} \cdot c_{Ag^+}}{c_{H^+}} \right)$$

$$z=1; p_{H_2} = 1; c_{H^+} = 1; U_0 = 0,7998 V; U_z = 0,222 V$$

$$0,222V = 0,7998V + 0,059V \cdot \log_{10} (c_{Ag^+})$$

auf  $c_{Ag^+}$  umformen:

$$c_{Ag^+} = 10^{\frac{0,222-0,7998}{0,059}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

**Löslichkeitsprodukt:**

$$LP = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ mol/l} = \underline{\underline{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2}}$$

### Beispiel 3 – Temperaturabhängigkeit der Spannung einer SOFC:

Nochmal kurze Wiederholung:

Warum ist die Spannung einer SOFC überhaupt T-abhängig?

$$-z \cdot F \cdot U_z = \Delta_R G$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

sollte somit linear mit T abhängig sein

Reaktionsgleichung:  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Thermodynamische Daten sind tabelliert – z.B. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

#### Berechnung:

- $H^0$  und  $S^0$  der Reaktionspartner auslesen  $\rightarrow \Delta_R H$  und  $\Delta_R S$  berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta_R H &= 2 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - (H_{298}^0(\text{O}_2) + 2 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2)) = 2 \cdot (-241830) - (0 + 2 \cdot 0) \\ &= -483652 \text{ Jmol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_R S &= 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - (S_{298}^0(\text{O}_2) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2)) \\ &= 2 \cdot (130,68) - (205,15 + 2 \cdot 188,84) = -88,83 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

- $\Delta_R G$  für verschiedene T ausrechnen  $\rightarrow$  siehe [Excel-Sheet](#)
- $U_z$  für die verschiedenen T berechnen

**ABER:  $\Delta_R H$  und  $\Delta_R S \rightarrow$  aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der beteiligten Gase  $\rightarrow$  TEMPERATURABHÄNGIG !!!**

Auf NIST-webbook gibt es allerdings auch diese Daten → „Shomate Equation“ → ist für alle drei Gase gleich, nur andere Koeffizienten:

$$H^0 - H_{298.15}^0 = A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H$$

$$S^0 = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot \frac{t^2}{2} + D \cdot \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2 \cdot t^2} + G$$

beide mit  $t=T/1000$

Koeffizienten aus Webbook und Temp. → einsetzen (Achtung richtigen Gültigkeitsbereich verwenden → typische SOFC wird bei 700 – 1000 °C betrieben

Ergebnisse vergleichen → [Excel-Sheet](#)