



# 10. Gleichgewichtselektrochemie

Fast alles bleibt wie gehabt, nur die Aktivitäten werden schnell (ab  $10^{-3}$  mol/l) ungleich 1

## 10.1. Definitionen

Def.: Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_B H^\ominus$  und die Freie Standardbildungsenthalpie  $\Delta_B G^\ominus$  des Wasserstoffions in Wasser ist definitionsgemäß Null:

$$\Delta_B H^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = \Delta_B G^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \text{ bei beliebiger Temperatur}$$

Def.: Die Standardbildungsentropie  $S^\ominus$  des Wasserstoffions in Wasser ist definitionsgemäß Null:

$$S^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

Def.: Der mittlere Aktivitätskoeffizient

$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$  beschreibt die Abweichung eines (1,1)-Elektrolyten vom idealen Verhalten.

Damit wird die gesamte molare Freie Enthalpie und das chemische Potential einer elektrisch neutralen Lösung mit den Kationen  $M^+$  (mit  $\mu_+$ ) und den Anionen  $A^-$  (mit  $\mu_-$ ) zu

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = \mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

und  $\mu_+ = \mu_+^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Def.: Eine Substanz  $M_p X_q$  mit  $p$  Kationen und  $q$  Anionen hat nach Auflösung die gesamte molare Freie Enthalpie

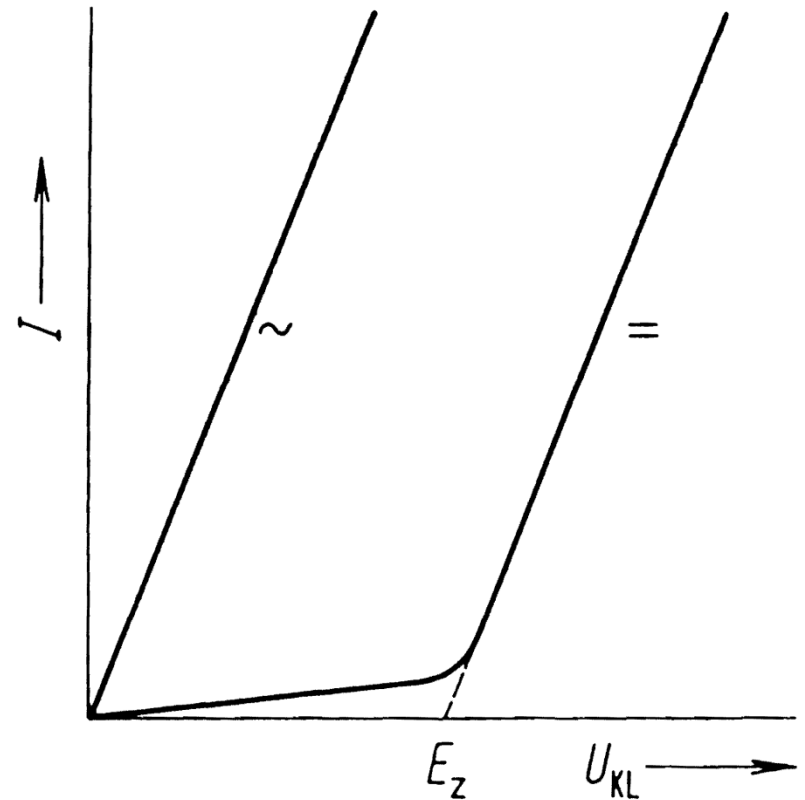
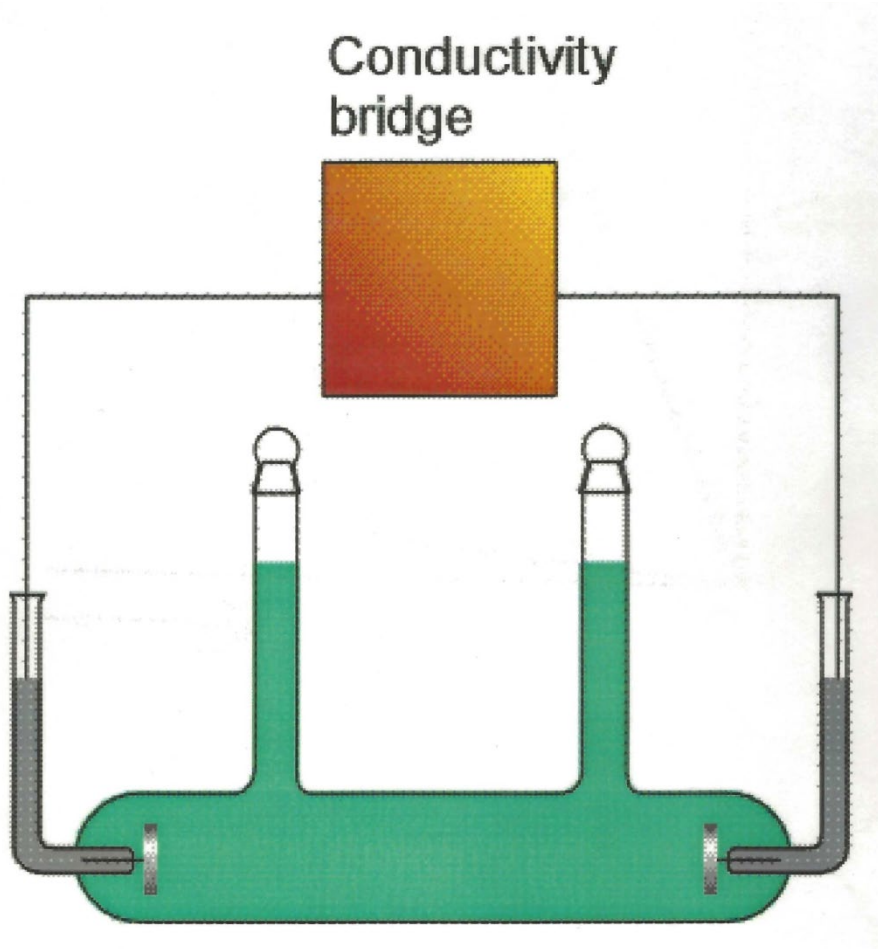
$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{\text{id}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

Mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten

$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s}$  mit  $s = p + q$  hat dann jedes Ion ein chemisches Potential von

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

## 10.2. Leifähigkeit von Elektrolytlösungen



## 10.2.1. Definitionen

Def.: Unter der Leitfähigkeit einer Lösung versteht man den Kehrwert ihres elektrischen Widerstands R.

Def.: Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Substanz ist der Kehrwert ihres spezifischen Widerstands:

Def.: Die Größe

$$\lambda_m = \kappa/c$$

mit

$\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit und

$c$  = molare Konzentration des Elektrolyten

nennt man molare Leitfähigkeit.

## 10.2.2. Starke Elektrolyte

Def.: Unter starken Elektrolyten versteht man Substanzen, die in Lösung vollständig dissoziiert sind. Bei ihnen ist die Zahl der Ionen in Lösung proportional zur Konzentration des zugesetzten Elektrolyten.

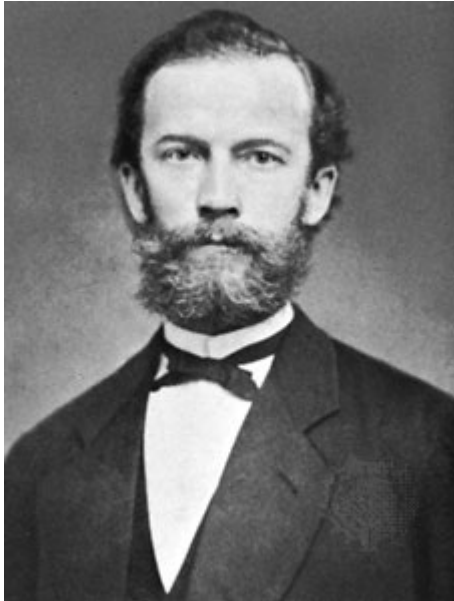
Anmerkung: LiCl ist beispielsweise in Wasser ein starker Elektrolyt, in Propanon aber ein schwacher.

Satz: Die molaren Leitfähigkeiten von starken Elektrolyten (bei kleinen Konzentrationen) hängen von der Wurzel der Konzentration des Elektrolyten ab:

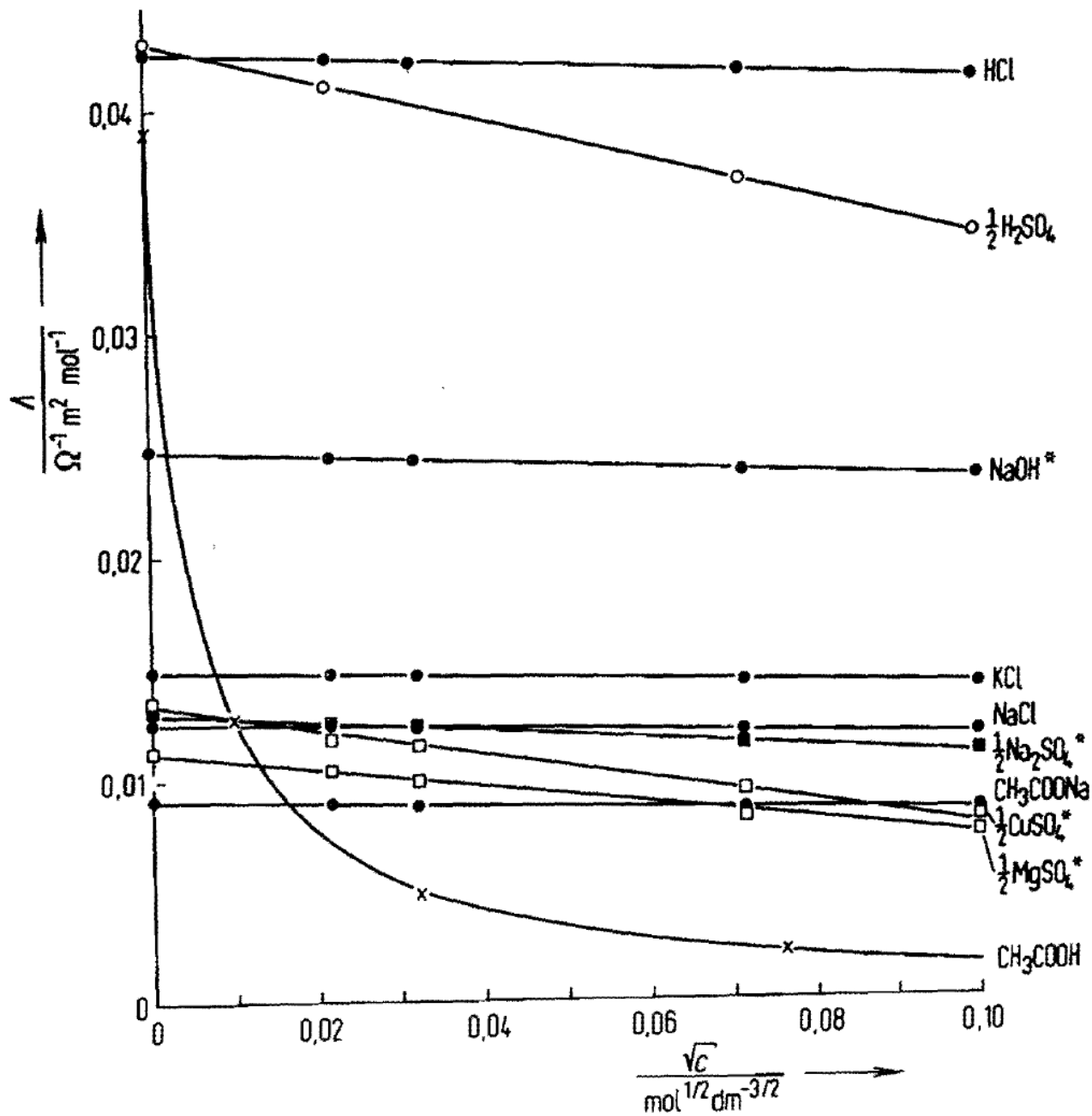
$$\Lambda_m = \lambda_m^0 - K c^{1/2} \quad (\equiv \text{Kohlrauschs Quadratwurzelgesetz})$$

mit  $\lambda_m^0$  = molare Grenzleitfähigkeit (molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung)

$K$  = Konstante (hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung (1,1) oder (1,2) etc.)



**Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840 – 1910)**



Satz: Das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung besagt, dass  $\lambda_m^0$  als Summe von Beiträgen der einzelnen Ionensorten geschrieben werden kann:

$$\lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- = \nu_+ \lambda_{m,+}^0 + \nu_- \lambda_{m,-}^0$$

mit den molaren Grenzleitfähigkeiten der Kationen  $\lambda_{m,+}^0$  und der Anionen  $\lambda_{m,-}^0$  und  $\nu_+$  und  $\nu_-$  der Zahl an Kationen und Anionen pro Formeleinheit ( $\nu_+ = \nu_- = 1$  für HCl, NaCl, CuSO<sub>4</sub>(!), aber  $\nu_+ = 1$  und  $\nu_- = 2$  für MgCl<sub>2</sub>).

Also: bei unendlicher Verdünnung bewegen sich die Ionen unabhängig voneinander!

Table 24.4 Limiting ionic conductivities in water at 298 K,  $\lambda/(\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$

Cations		Anions	
$\text{Ba}^{2+}$	12.72	$\text{Br}^-$	7.81
$\text{Ca}^{2+}$	11.90	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4.09
$\text{Cs}^+$	7.72	$\text{Cl}^-$	7.635
$\text{Cu}^{2+}$	10.72	$\text{ClO}_4^-$	6.73
$\text{H}^+$	34.96	$\text{CO}_3^{2-}$	13.86
$\text{K}^+$	7.350	$(\text{CO}_2)_2^{2-}$	14.82
$\text{Li}^+$	3.87	$\text{F}^-$	5.54
$\text{Mg}^{2+}$	10.60	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	30.27
$\text{Na}^+$	5.010	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	44.20
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$	3.26	$\text{HCO}_2^-$	5.46
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	4.49	$\text{I}^-$	7.68
$\text{NH}_4^+$	7.35	$\text{NO}_3^-$	7.146
$\text{Rb}^+$	7.78	$\text{OH}^-$	19.91
$\text{Sr}^{2+}$	11.89	$\text{SO}_4^{2-}$	16.00
$\text{Zn}^{2+}$	10.56		

Data: KL, RS

### 10.2.3. Schwache Elektrolyte

Def.: Unter schwachen Elektrolyten versteht man Substanzen, die in Lösung nicht vollständig dissoziiert sind.

Def.: Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  eines Elektrolyten ist so definiert, dass im Gleichgewicht für die Konzentration einer Säure HA gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c, [\text{A}^-] = \alpha c, [\text{HA}] = (1 - \alpha)c$$

Satz: Sei  $\lambda_m^0$  die molare Grenzleitfähigkeit eines Elektrolyten,  $\alpha$  der Dissoziationsgrad und damit die molare Leitfähigkeit  $\lambda_m = \alpha \lambda_m^0$  und  $K_s$  die Säurekonstante des Systems. Dann ist

das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

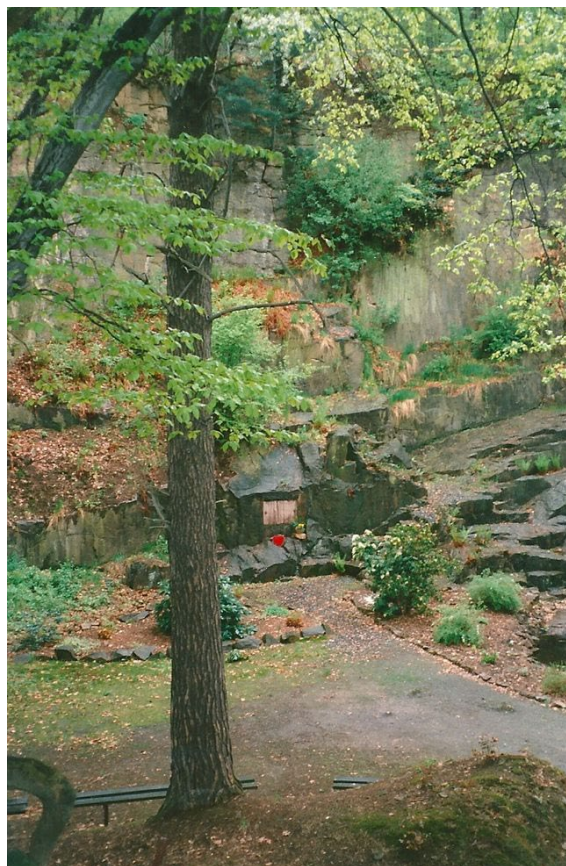


## **Wilhelm Friedrich Ostwald**

(russisch Вильгельм Фридрих Оствальд; \*  
21. August<sup>jul.</sup>/ 2. September 1853<sup>greg</sup> - 1932 in  
Leipzig)

1909 Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten  
über die Katalyse sowie seine Untersuchungen  
über Gleichgewichtsverhältnisse und  
Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die **Zeitschrift für Physikalische Chemie** ist eine Fachzeitschrift für physikalische Chemie, die 1887 von Wilhelm Ostwald und Jacobus Henricus van 't Hoff als *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* gegründet wurde.



HISTORISCHE STÄTTEN  
DER CHEMIE

DIESE GEDENKTAFEL ERINNERT AN DIE  
WOHN- UND WIRKUNGSSTÄTTE VON

**FRIEDRICH WILHELM OSTWALD**  
(1853 - 1932)

PROFESSOR FÜR CHEMIE IN RIGA 1882-1887  
PROFESSOR FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE  
IN LEIPZIG 1887-1906  
FREIER FORSCHER 1906-1932  
NOBELPREISTRÄGER FÜR CHEMIE 1909

WILHELM OSTWALD FÜHRTE ALS MITBEGRIÜNDER DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE DEN ENERGIEBEGRIFF IN DIE CHEMISCHE FORSCHUNG EIN, FORMULIERTE EINE WISSENSCHAFTLICHE ERKLÄRUNG DER KATALYSE, ENTWICKELTE DAS KATALYTISCHE VERFAHREN DER SALPETERSÄURE-GROBPRODUKTION AUS AMMONIAK UND ERARBEITETE EINE LEHRE DER KÖRPERFARBEN MIT NORMEN UND HARMONIEGESETZEN. WEITERHIN WIRKTE ER ALS NATURPHILOSOPH, SOZIOLOGE, WISSENSCHAFTSORGANISATOR, WISSENSCHAFTLICHER SCHRIFTSTELLER UND MALER.

ENTHÜLLT AM 1. SEPTEMBER 2005

**GDCh** GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER



Grabstätte in Großbothen und „Haus Energie“

## 10.2.4. Ionenbeweglichkeit

Warum besitzen unterschiedliche Ionen unterschiedliche molare Leitfähigkeiten?

Table 24.4 Limiting ionic conductivities in water at 298 K,  $\lambda/(\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$

Cations		Anions	
$\text{Ba}^{2+}$	12.72	$\text{Br}^-$	7.81
$\text{Ca}^{2+}$	11.90	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4.09
$\text{Cs}^+$	7.72	$\text{Cl}^-$	7.635
$\text{Cu}^{2+}$	10.72	$\text{ClO}_4^-$	6.73
$\text{H}^+$	34.96	$\text{CO}_3^{2-}$	13.86
$\text{K}^+$	7.350	$(\text{CO}_2)_2^{2-}$	14.82
$\text{Li}^+$	3.87	$\text{F}^-$	5.54
$\text{Mg}^{2+}$	10.60	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	30.27
$\text{Na}^+$	5.010	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	44.20
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$	3.26	$\text{HCO}_2^-$	5.46
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	4.49	$\text{I}^-$	7.68
$\text{NH}_4^+$	7.35	$\text{NO}_3^-$	7.146
$\text{Rb}^+$	7.78	$\text{OH}^-$	19.91
$\text{Sr}^{2+}$	11.89	$\text{SO}_4^{2-}$	16.00
$\text{Zn}^{2+}$	10.56		

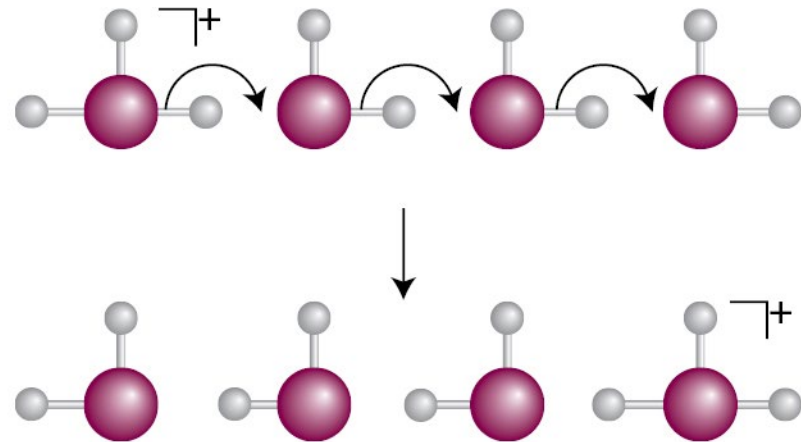
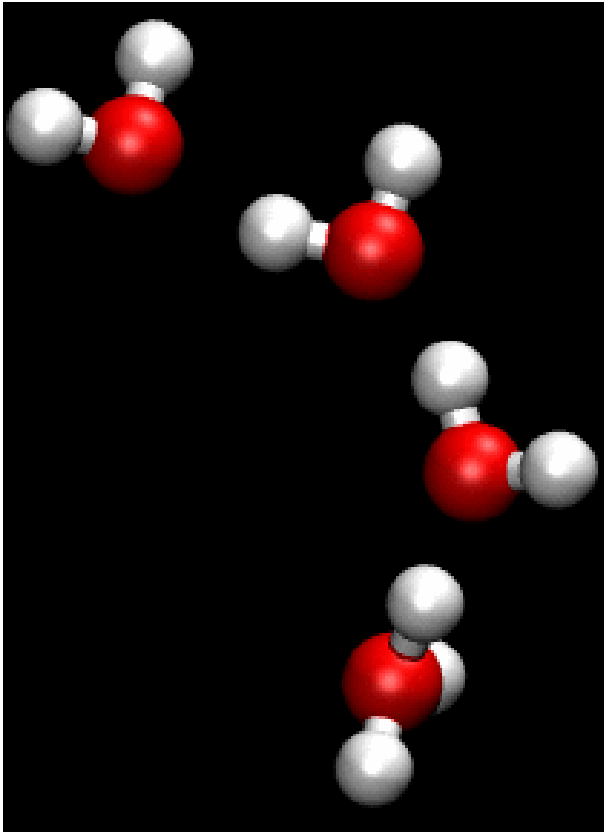
Data: KL, RS

Satz: Der Reibungskoeffizient  $f$  für ein sphärisches Molekül mit dem Radius  $a$  in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  errechnet sich nach der Stokesschen Beziehung:

$$f = 6\pi\eta a$$

Satz: Der Molekülradius  $a$  in der Stokesschen Beziehung muss im Fall von Ionen durch den hydrodynamischen Radius („Stokes Radius“) des Ions ersetzt werden. Das ist sein effektiver Radius in Lösung, der die Solvathülle des Ions berücksichtigt.

Satz: Die große molare Leitfähigkeit des Protons wird mit dem Grotthuß-Mechanismus erklärt: demnach findet keine reale Bewegung von Protonen durch die Lösung statt, sondern eine Umlagerung in einer Kette von Wassermolekülen, die den Transport der Ladung bewirkt.





**Theodor von Grotthuß (1785 – 1822)**



**Sir George Gabriel Stokes (1819 – 1903)**

Lucasischer Professor der Mathematik  
Präsident der *Royal Society*  
*Member of Parliament* für die Universität



13 October 1995

**CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS**

Chemical Physics Letters 244 (1995) 456–462

## The Grotthuss mechanism

Noam Agmon

*Department of Physical Chemistry and the Fritz Haber Research Center, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel*

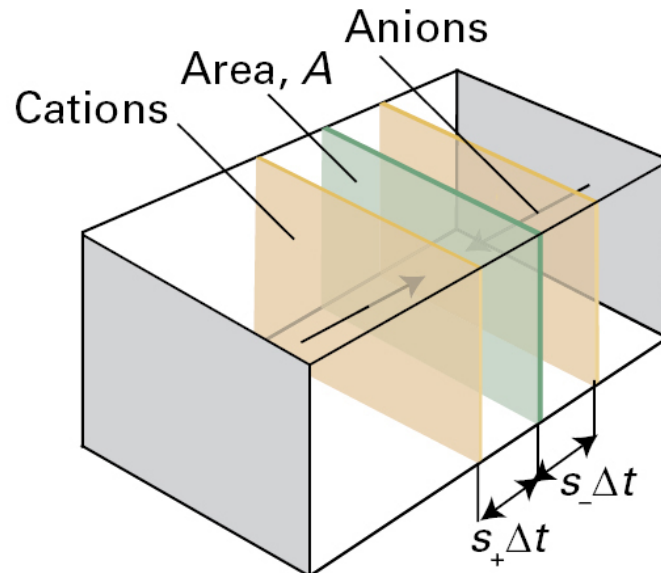
Received 13 April 1995; in final form 31 July 1995

- [2] C.J.D. von Grotthuss, *Ann. Chim.* LVIII (1806) 54.
- [3] E. Hückel, *Z. Electrochem.* 34 (1928) 546.
- [4] J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515.
- [5] B.E. Conway, in: *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 3, eds. J.O'M. Bockris and B.E. Conway (Butterworths, London, 1964) p. 43.
- [6] M. Eigen, *Ang. Chem. Intern. Ed.* 3 (1964) 1.

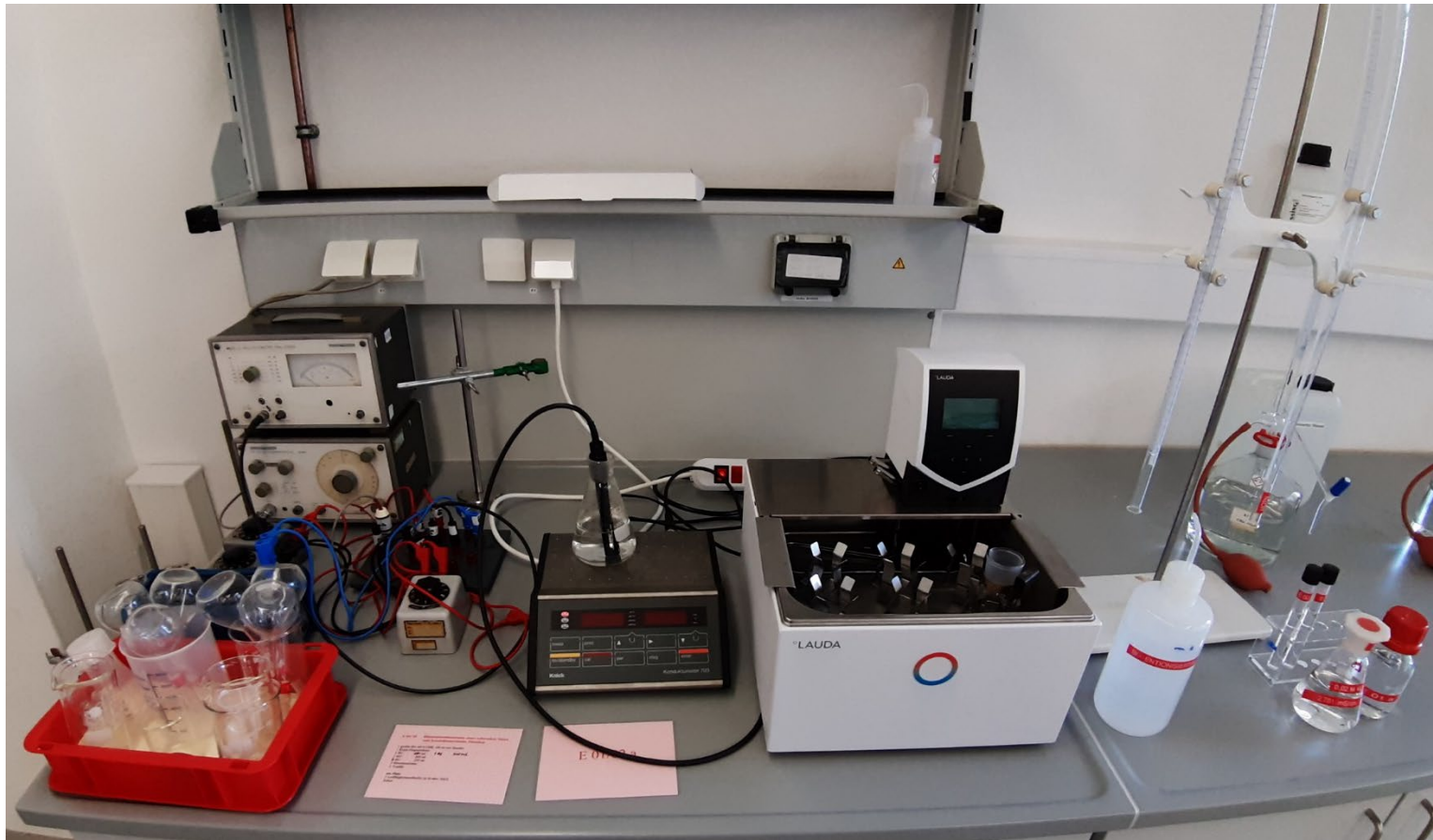
Def.: Die Größe  $u = ze/6\pi\eta a$ , die die Proportionalitätskonstante in der Beziehung zwischen Driftgeschwindigkeit und elektrischem Feld bildet, nennt man Beweglichkeit des Ions.

Satz: Bei unendlicher Verdünnung besteht zwischen der molaren Leitfähigkeit einer Lösung und den Beweglichkeiten der in ihr enthaltenen Ionen die Beziehung:

$$\lambda_m^0 = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-) F$$



# E01-02 - Konduktometrie



## 10.2.5. Überföhrungszahlen

Def.: Die Überföhrungszahl  $t_{\pm}$  ist definiert als der Bruchteil des gesamten elektrischen Stromes, der von einer bestimmten Sorte Ionen transportiert wird. Sind in einer Lösung zwei Sorten von Ionen vorhanden, so sind die Überföhrungszahlen des Kations ( $t_{+}$ ) und des Anions ( $t_{-}$ )

$$t_{\pm} = I_{\pm} / I$$

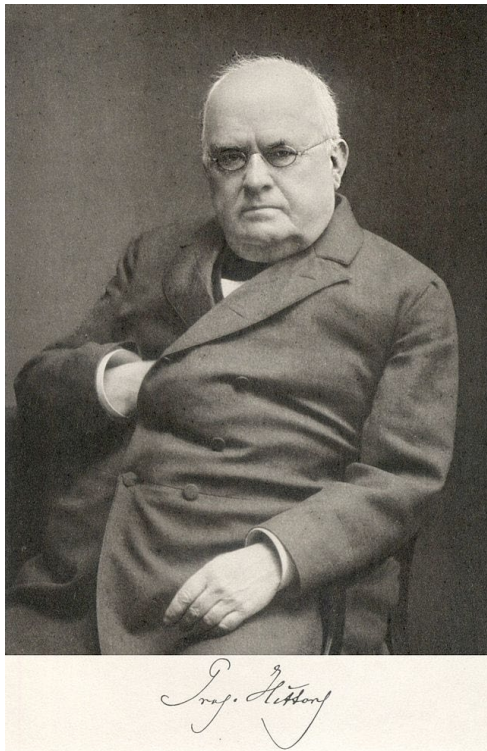
wobei  $I$  der gesamte durch die Lösung geflossene Strom ist und  $I_{\pm}$  der durch das Kation ( $I_{+}$ ) bzw. Anion ( $I_{-}$ ) transportierte Strom.

Folgerung: offensichtlich ist

$$t_{+} + t_{-} = 1$$

Def.: Mit  $t_{\pm}^0$  werden die Überföhrungszahlen bei unendlicher Verdünnung bezeichnet.

Überföhrungszahlen lassen sich unabhängig für verschiedene Ionen messen → Ionenleitfähigkeiten und die Beweglichkeit von Ionen lassen sich bestimmen (→ Hittorfsche Methode)



**Johann Wilhelm Hittorf (1824 – 1914)**

# E04 - Überföhrungszahl



## 10.3. Die Debye-Hückel-Theorie (1923)



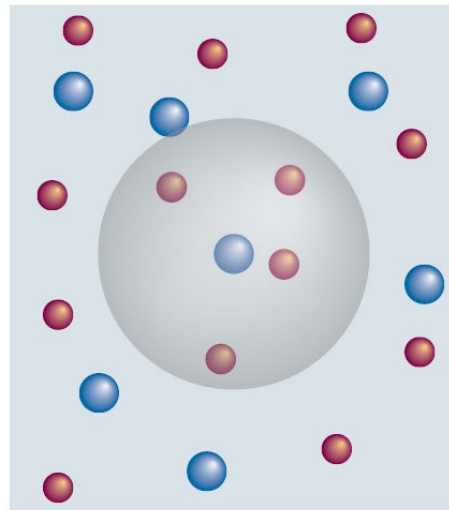
**Peter Debye** (Taufname Petrus Josephus Wilhelmus, 1884 – 1966), Nobelpreis 1936 „für seine Beiträge zu unserer Kenntnis der Molekularstrukturen durch seine Forschungen über Dipolmomente (Debye-Gleichung), über Beugung der Röntgenstrahlen und Elektronen in Gasen“



**Erich Armand Arthur Joseph Hückel** (1896 – 1980) (verheiratet mit Annemarie Zsigmondy, Tochter von Richard Zsigmondy)

### 10.3.1. qualitativ

In Elektrolytlösungen sind hauptsächlich die Coulombwechselwirkungen zwischen den Ionen für die Abweichung vom idealen Verhalten verantwortlich (entgegengesetzt geladene Ionen ziehen sich an...!).



Die Lösung ist insgesamt elektrisch neutral, es befindet sich lediglich im zeitlichen Mittel in der lokalen Umgebung eines bestimmten Ions ein Überschuß entgegengesetzt geladener Gegenionen. Diese geometrische Ordnung nennt man Ionenwolke.

Das chemische Potential eines gegebenen Ions wird durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Ionenwolke herabgesetzt (energieärmer,  $G = G^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$ )

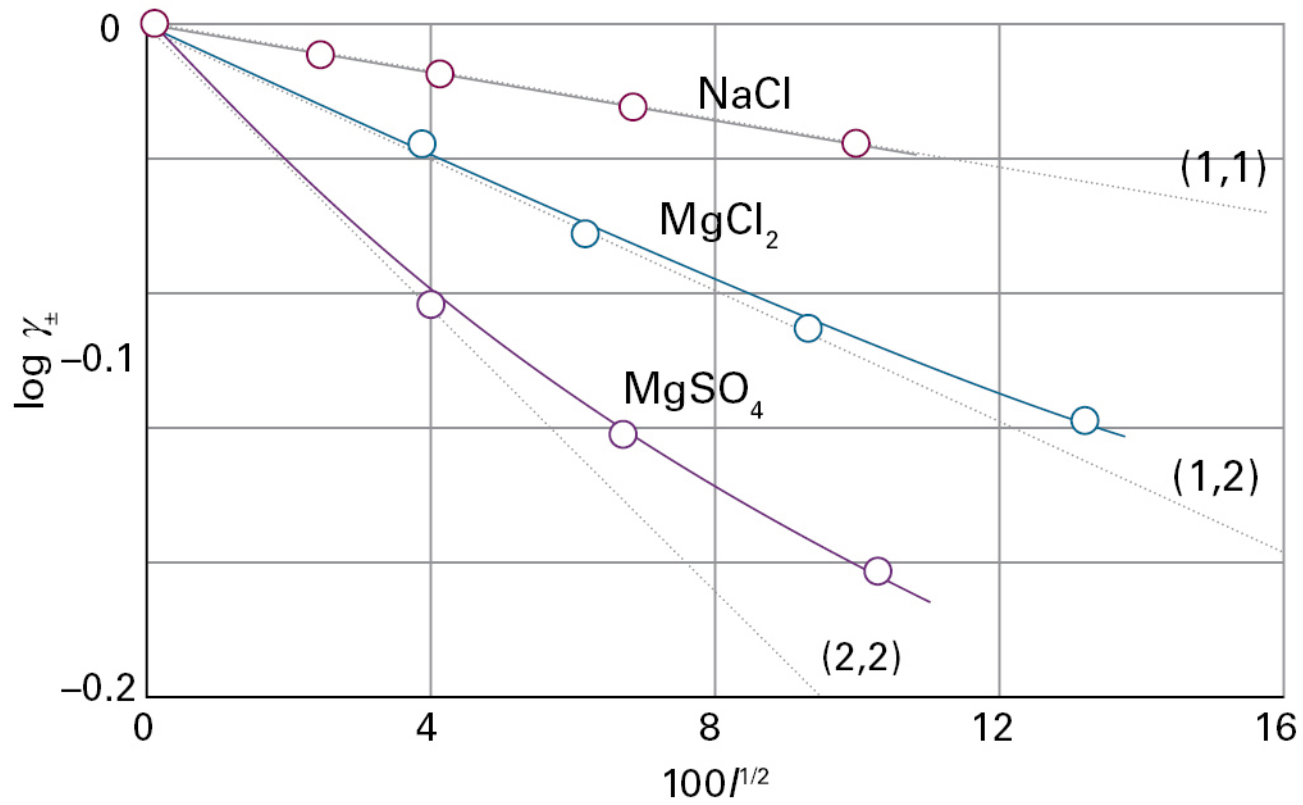
Def.: Die Größe  $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i / m^{\ominus}$  bezeichnet man als Ionenstärke der Lösung. Darin sind  $z_i$  die Ladungen der Ionen und die  $m_i$  ihre Molalitäten.

Satz: Debye-Hückelsches Grenzgesetz:

Für sehr kleine Konzentrationen beträgt der Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$$

mit  $A = f(\epsilon, T)$  allgemein,  $A = 0.509$  für Wasser bei 298 K und den Bezeichnungen von oben.



### 10.3.2. quantitativ

Zunächst Lösung mit freien Ionen ohne Coulomb-Wechselwirkung, dann mit.

Die Differenz der chemischen Potentiale zwischen idealer und realer Lösung ist die Aufladearbeit  $w_e$

- a) räumliche Verteilung der Ionen
- b) Aufladearbeit für das von der Wolke umgebene Zentralion

Satz: Ist die Ionenstärke so hoch, dass das Grenzgesetz nicht mehr gültig ist, kann man die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der erweiterten Debye-Hückel-Theorie berechnen:

$$\log \gamma_{\pm} = (-|z_+ z_-| A I^{1/2}) / (1 + B I^{1/2})$$

Noch einen Schritt weiter geht C. W. Davies (1938):

$$\log \gamma_{\pm} = (-|z_+ z_-| A I^{1/2}) / (1 + B I^{1/2}) + C I$$

*The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates.*

By CECIL W. DAVIES.

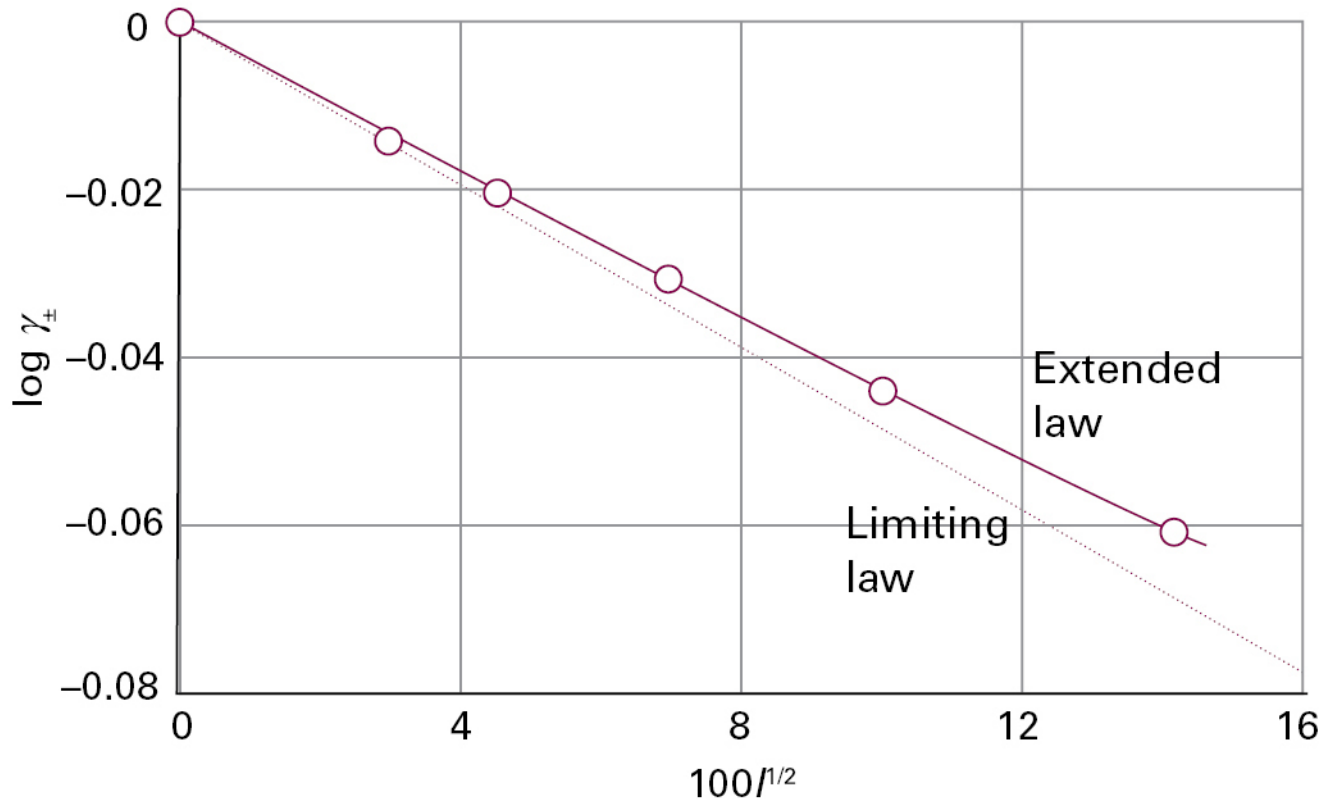
J. Chem. Soc. (resumed) 1938, 2093 - 2098

*An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient.*

The equation proposed for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water at 25° is:

$$-\log f_{\pm} = 0.50z_1z_2 \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.20I \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

where  $z_1, z_2$  are the valencies of the constituent ions and  $I$  is the ionic strength. The equation is approximate and is not intended for use at high ionic strengths, and so may be applied equally to data expressed either in mols. per litre or in mols. per kg. of water. At sufficiently high dilutions it reduces to the Debye-Hückel limiting formula.



**Figure 5F.3** The Davies equation gives agreement with experiment over a wider range of molalities than the limiting law (as shown here for a 1,1-electrolyte), but it fails at higher molalities.

### 10.3.3. Debye-Hückel-Onsager-Theorie (1927)

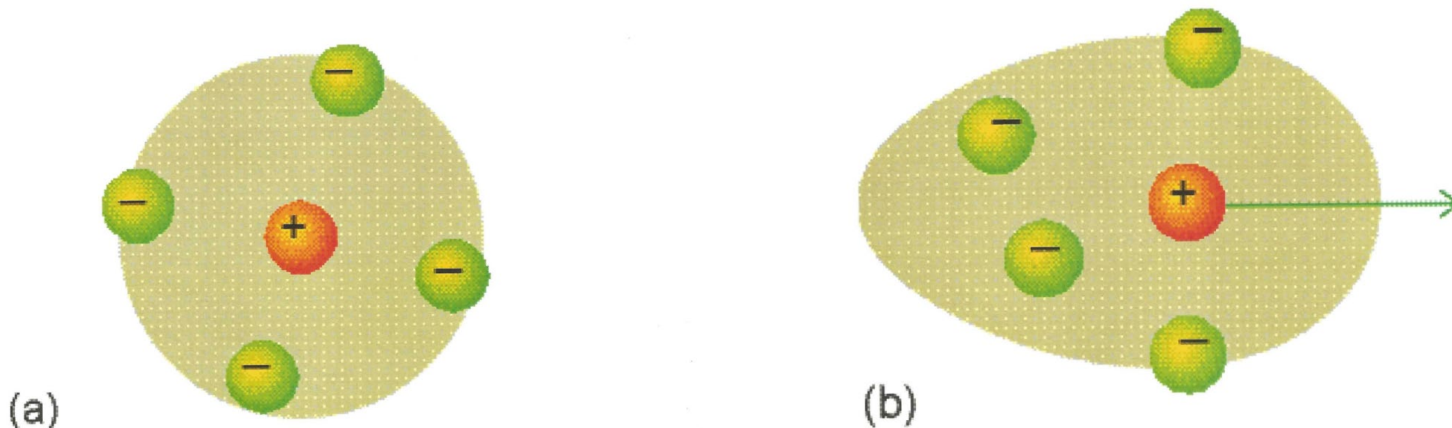


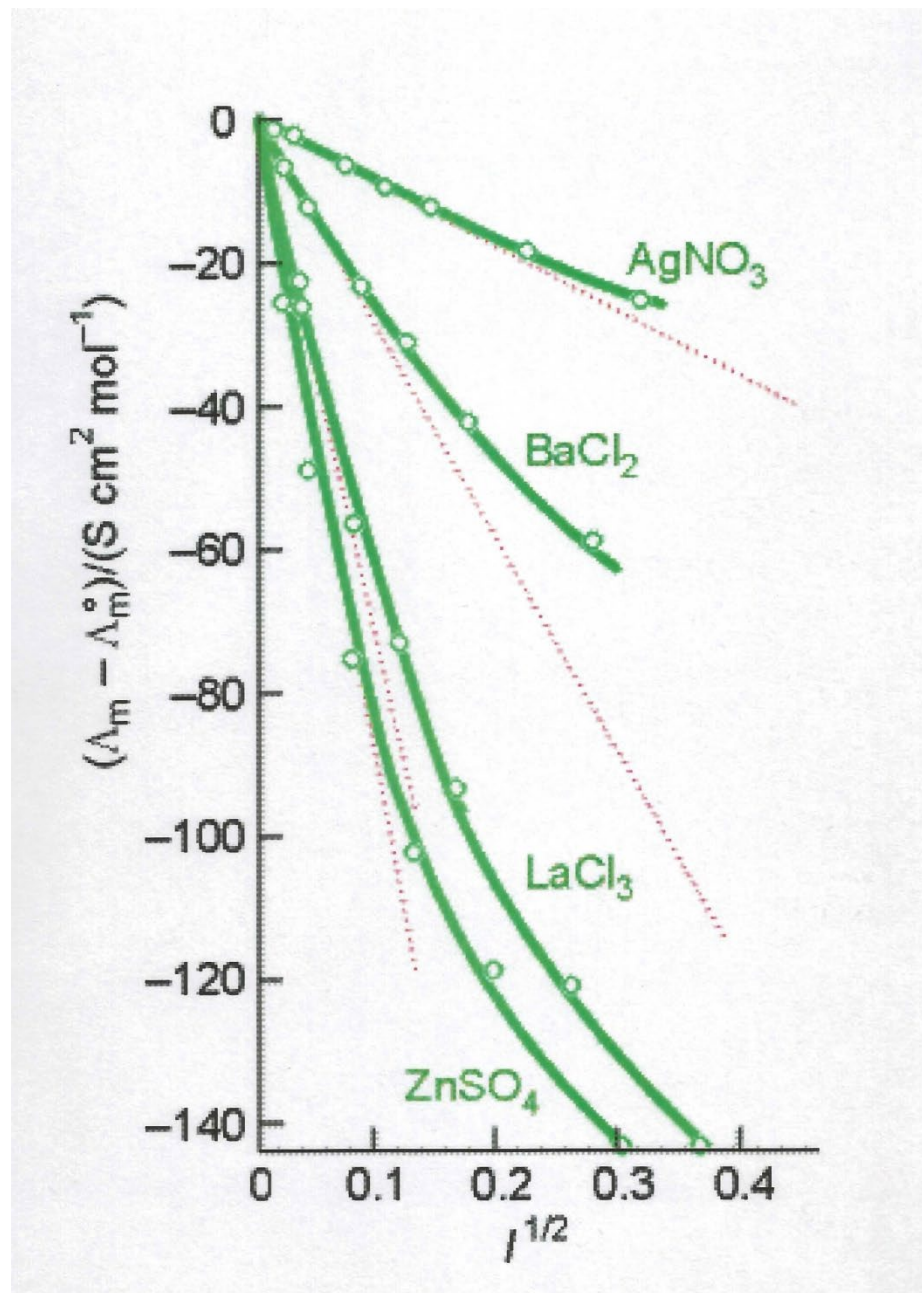
**Lars Onsager** (1903 – 1976)

1968 Nobelpreis für Chemie für „die Entdeckung der nach ihm benannten wechselseitigen Beziehungen, welche grundlegend für die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sind“ (Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen)

Relaxationseffekt: die Ionenwolke ist nicht mehr sphärisch, sondern verzerrt im elektrischen Feld → Hülle wird „hinterhergezogen“ → Ladungszentrum der Hülle hinter dem Ion → wegen entgegengesetzter Ladung kommt es zu einer Verzögerung der Bewegung in Richtung der Elektrode

Elektrophoretischer Effekt: Verstärkung dieses Reibungseffektes dadurch, dass die Ionen der Ionenwolke mit ihren Hydrathüllen in entgegengesetzter Richtung wie das Zentralion mit seiner Hydrathülle wandern

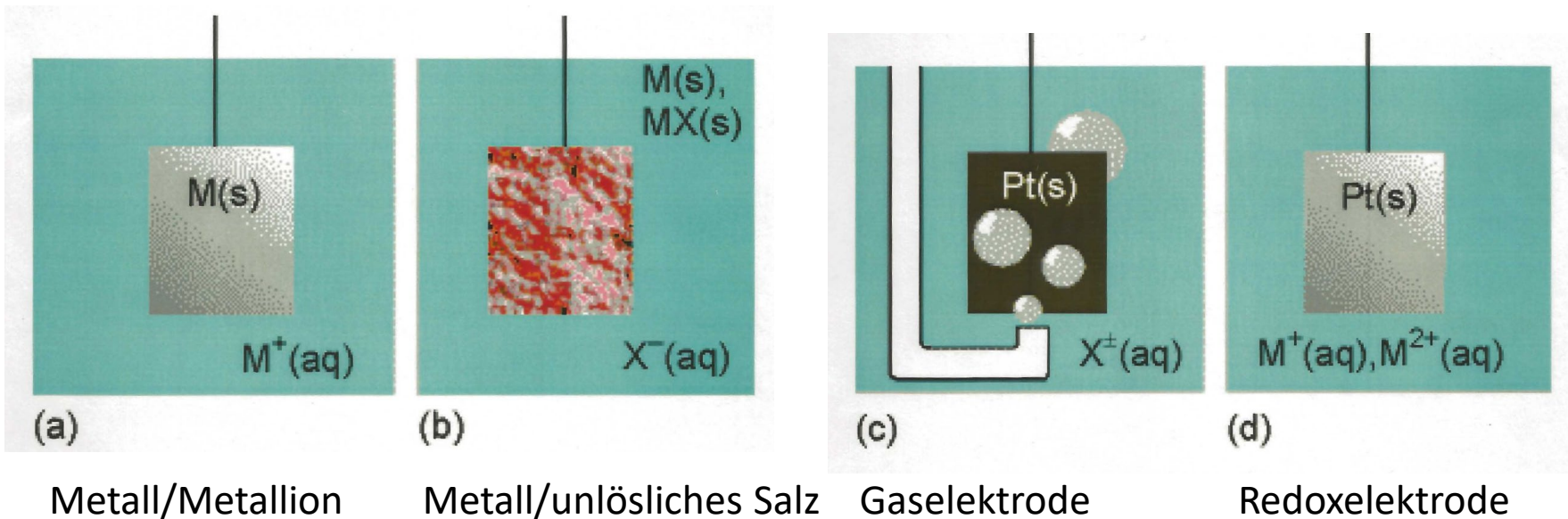




# 10.4. Elektrochemische Zellen

## 10.4.1. Begriffe

Def.: Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, die mit einem Elektrolyten (s.o.) in Kontakt stehen. Elektrode und Elektrolyt bilden den Elektrodenraum (oder die Elektrodenkammer).



## 10.4.2. Elektrodenreaktionen

Def.: (altbekannt!) Bei einer Redoxreaktion werden Elektronen von einer Spezies auf eine andere übertragen. Das Reduktionsmittel ist dabei der Elektronendonator, das Oxidationsmittel der Elektronenakzeptor.

Satz: Jede Redoxreaktion kann als Differenz zweier als Reduktionen geschriebener Halbreaktionen geschrieben werden.

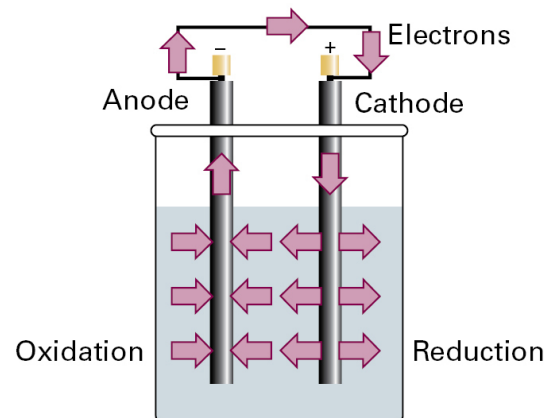
Def.: (auch altbekannt?!) Reduzierte und oxidierte Spezies jeder Halbreaktion bilden jeweils ein Redoxpaar mit der Bezeichnung Ox|Red.

Die Halbreaktion eines verallgemeinerten Redoxpaares ist also:



Die Zusammensetzung in einem Elektrodenraum wird häufig mit Hilfe des Reaktionsquotienten  $Q$  angegeben (Elektronen werden nicht berücksichtigt und die Aktivitäten der reinen Metalle sind 1).

Oxidation und Reduktion laufen räumlich voneinander getrennt ab:



Def.: Das A und O der Elektrochemie:

An der Anode wird oxydiert!

(Die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, heißt Kathode.)

Daher:

Anodenreaktion (Oxidation):  $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \nu e^-$

Kathodenreaktion (Reduktion):  $\text{Ox}_2 + \nu e^- \rightarrow \text{Red}_2$

### 10.4.3. Elektrodentypen

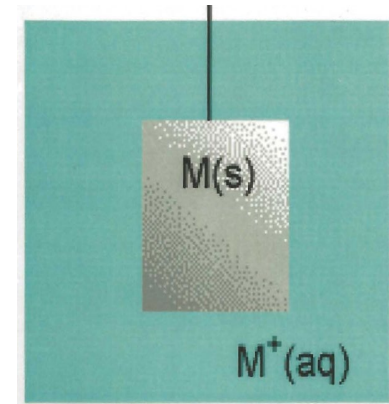
a) Eine Metall/Metallionenelektrode besteht aus einem Metall und einer Lösung eines seiner Salze

Symbol:  $M|M^+(aq)$

mit M = Metall und

| = Phasengrenzfläche

Reihenfolge: Red|Ox



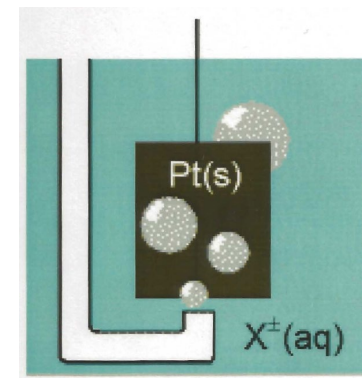
b) In einer Gaselektrode befindet sich ein Gas im Gleichgewicht mit einer Lösung seiner Ionen in Anwesenheit eines Inertmetalls (meist Platin, das als Elektronenreservoir dient ohne an der Reaktion teilzunehmen)

Bsp.: Wasserstoffelektrode

$Pt|H_2(g)|H^+(aq)$

als Kathode geschaltet:

$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$



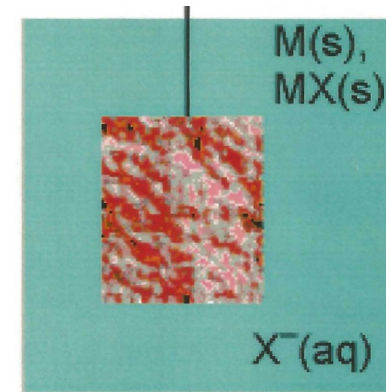
c) Eine Metall/Salz-Elektrode besteht aus einem Metall M, umgeben von einer Schicht des unlöslichen Salzes MX, eingetaucht in eine Lösung, die X<sup>-</sup> -Ionen enthält

Symbol: M|MX|X<sup>-</sup>(aq)

Bsp.: Silber/Silberchlorid-Elektrode:

Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup>(aq)

mit dem Reduktionsschritt

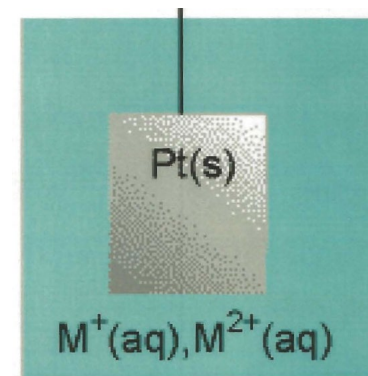


d) Redoxelektroden nennt man normalerweise solche, bei denen eine Spezies in zwei Oxidationsstufen in Lösung vorliegt.

Symbol: M|Red, Ox

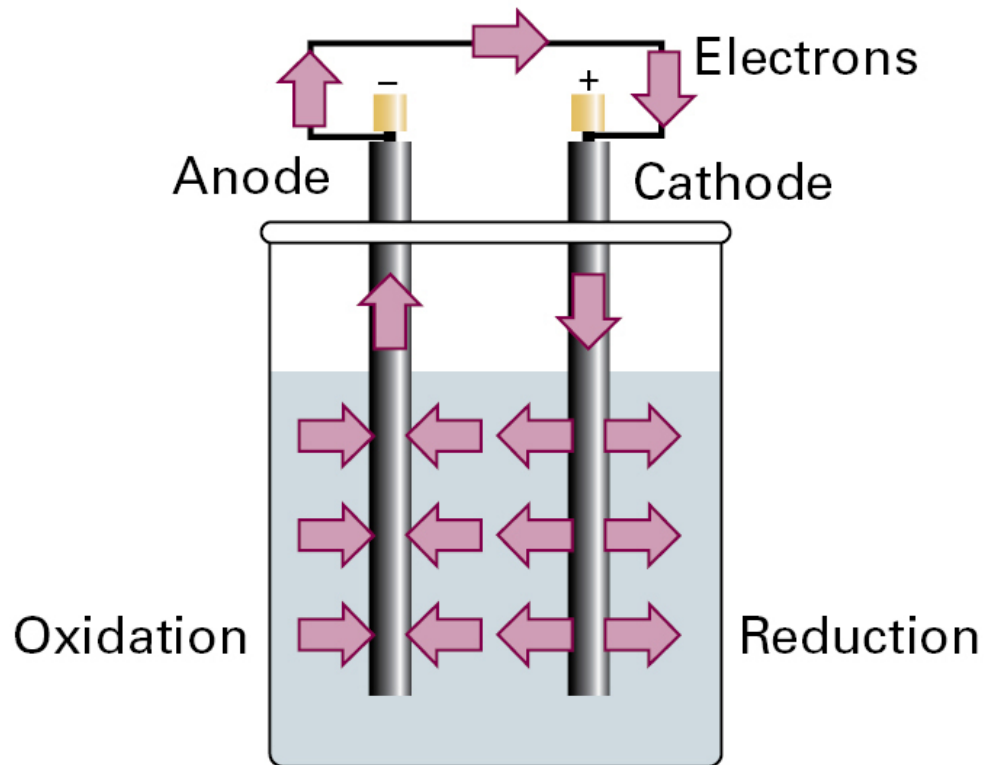
Bsp.: Fe<sup>3+</sup>(aq) + e<sup>-</sup> → Fe<sup>2+</sup>(aq)

Pt| Fe<sup>2+</sup>(aq), Fe<sup>3+</sup>(aq)

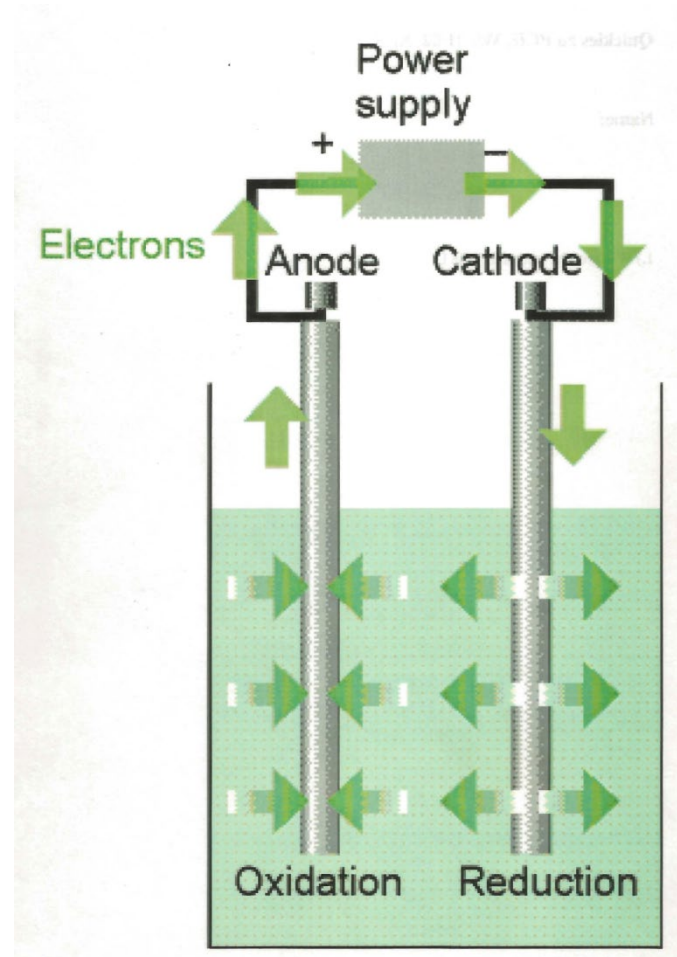


## 10.4.4. Zelltypen

a) Def.: Eine galvanische Zelle ist eine elektrochemische Zelle, die aufgrund einer in ihr spontan ablaufenden Reaktion Strom liefert.



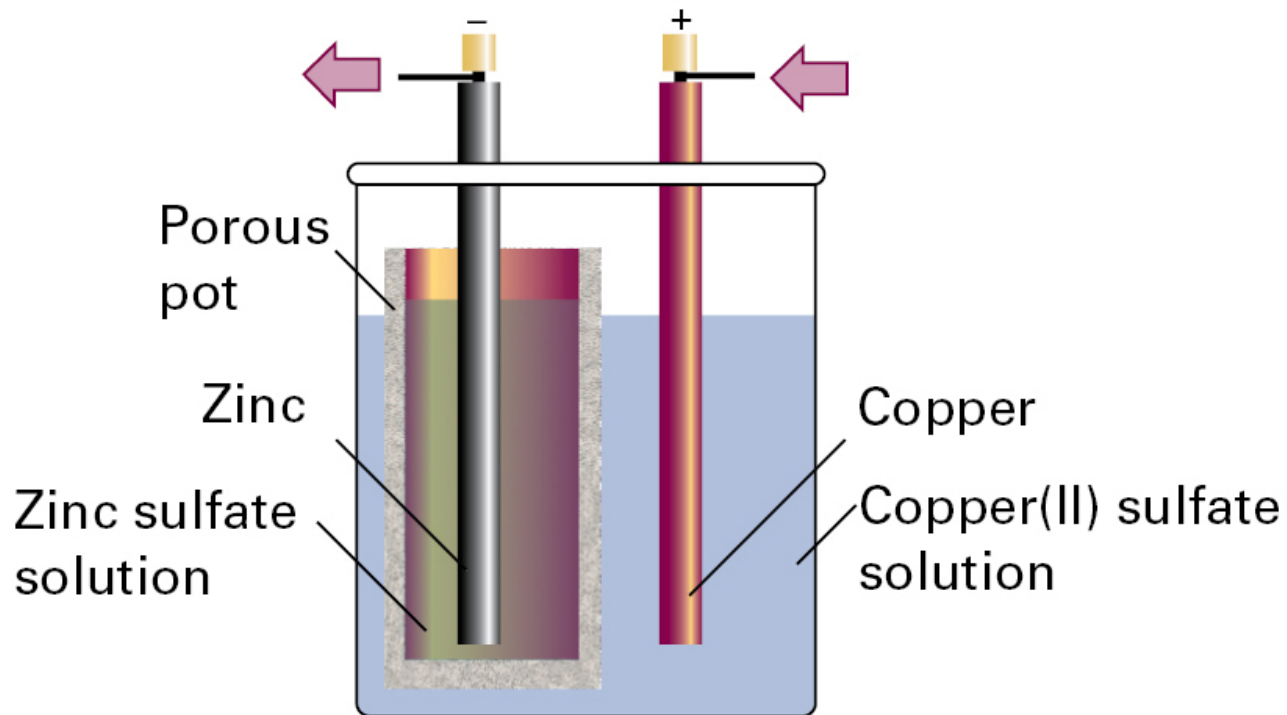
b) Def.: In einer elektrolytischen Zelle wird eine Reaktion, die freiwillig nicht in der gewünschten Richtung ablaufen würde, mit Hilfe einer äußeren Stromquelle erzwungen.



c) Def.: Im Daniell-Element verwenden die Elektroden (Zink und Kupfer) unterschiedliche Elektrolyte (Zinksulfat- und Kupfersulfatlösung).

Schreibweise:  $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})\text{:CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$

mit  $\text{:}$  = flüssig/flüssig Phasengrenzfläche





**John Frederic Daniell (1790 – 1845)**

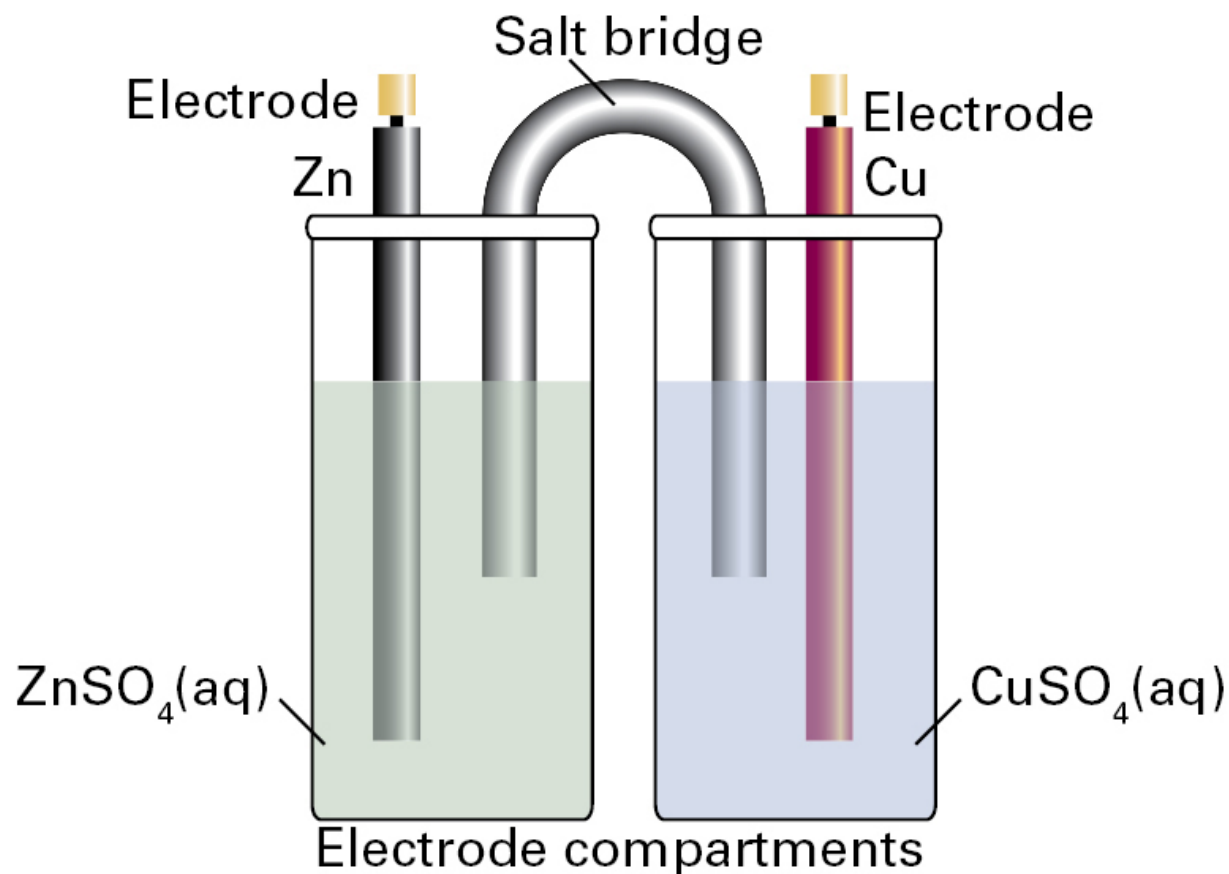
Daniell war Freund und Verehrer von Michael Faraday; er widmete ihm sein 1839 erschienenes Buch „Introduction to the Study of Chemical Philosophy“.

Def.: Befinden sich zwei Elektrolytlösungen in Kontakt, tritt entlang der Grenzfläche eine zusätzliche Potentialdifferenz auf, das Diffusionspotential (oder die Diffusionsspannung)  $E_D$ . Man kann die Diffusionspotentiale (die von den Überführungszahlen und den Aktivitäten abhängen) experimentell weitgehend ausschalten, indem man zwischen die beiden Halbzellen eine sogenannte Salzbrücke einbaut.

In ihr befindet sich in großer Konzentration ein Elektrolyt mit  $t_{\pm} \approx 0.5$  (z.B. KCl). Dieser hat an beiden Phasengrenzen sehr kleine Diffusionspotentiale, die sich zudem noch weitgehend kompensieren können.

Schreibweise:  $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})\|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$

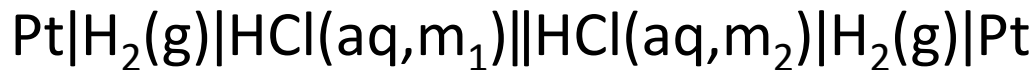
mit  $\parallel$  = Grenzfläche, bei der die Diffusionsspannung (bspw. durch eine Salzbrücke) eliminiert wurde



**Figure 6C.3** The salt bridge, essentially an inverted U-tube full of concentrated salt solution in a jelly, has two opposing liquid junction potentials that almost cancel.

d) Def.: In Elektrolyt-Konzentrationszellen sind beide Elektroden identisch, nur besitzen die Elektrolyte der beiden Halbzellen unterschiedliche Konzentrationen.

Schreibweise:



(Anm.: Das Diffusionspotential tritt bspw. auch beim Kontakt zweier unterschiedlich konzentrierter Salzsäurelösungen auf.)

e) Def.: Bei Elektroden-Konzentrationszellen besitzen die Elektroden unterschiedliche Konzentrationen, z.B. Gaselektroden, die bei unterschiedlichen Drücken arbeiten oder Amalgame (M in Hg) mit unterschiedlicher Konzentration.

## 10.4.5. Die Zellreaktion

Def.: Der in einer galvanischen Zelle erzeugte Strom stammt aus einer freiwillig ablaufenden Zellreaktion. Diese chemische Reaktion wird formuliert unter der Annahme, dass die rechte Elektrode als Kathode geschaltet ist.

Formalismus:

- 1) Halbreaktion auf der rechten Seite als Reduktion schreiben
- 2) Halbreaktion auf der linken Seite als Reduktion schreiben
- 3) 1) – 2), also Rechts – Links → Zellreaktion

Def.: Die Zellsymbole werden entsprechend diesem Aufbau notiert:



## 10.4.6. Die Zellspannung, Nernstsche Gleichung

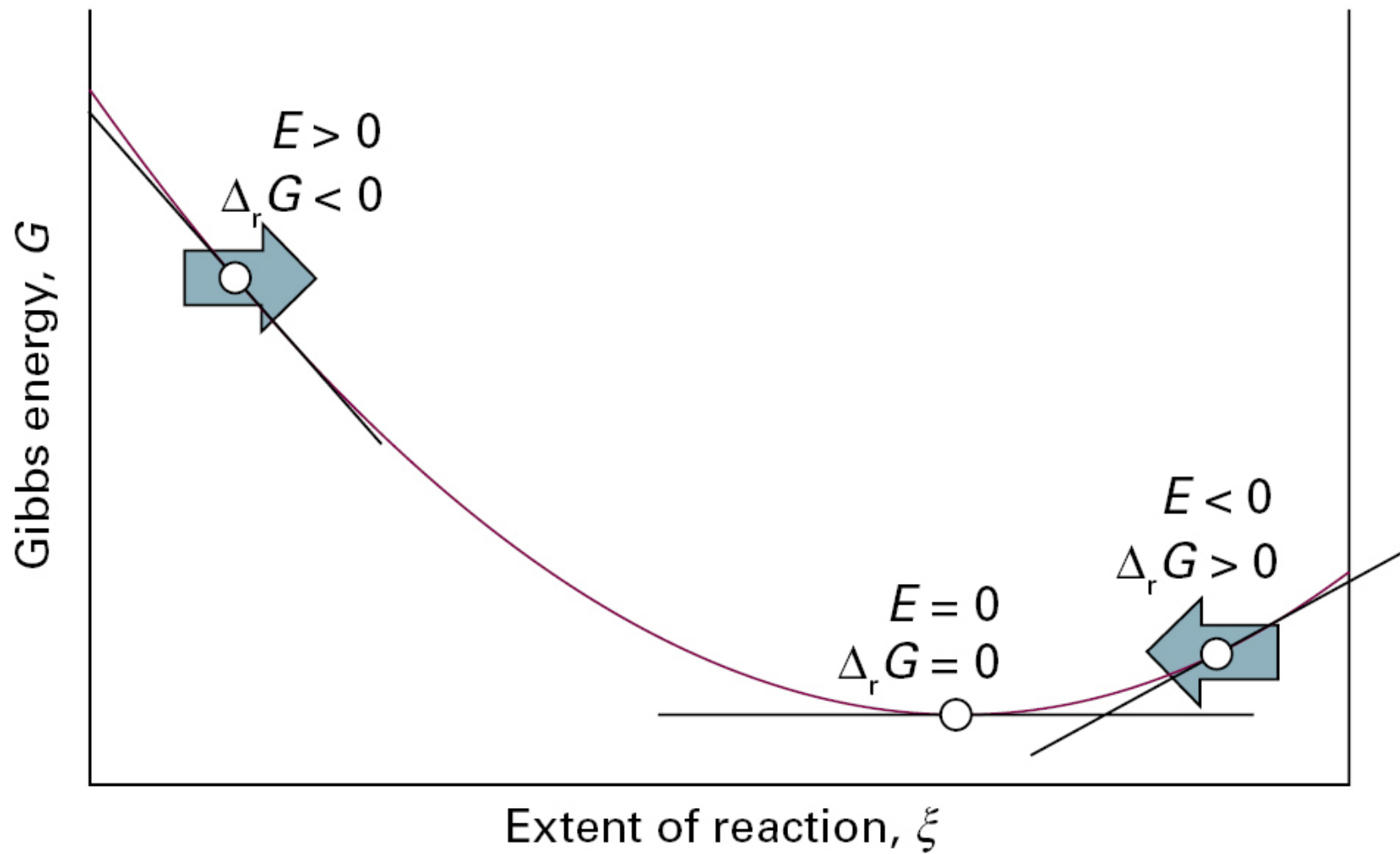
$$\Delta_{\text{R}}G = - \nu FE$$

mit  $E =$  Gleichgewichtszellspannung (früher elektromotorische Kraft EMK)

$\Delta_{\text{R}}G =$  Freie Enthalpie der Zellreaktion

Man misst  $E$  unter stromlosen Bedingungen, indem man durch eine externe Spannungsquelle die Zellspannung nach Einstellung aller Gleichgewichte kompensiert.

→ Verbindung zwischen elektrochemischen Messungen und thermodynamischen Eigenschaften!



E hängt natürlich von den Aktivitäten ab!

Def.: Das Standardzellpotential  $E^\ominus$  ist definiert als die Freie Standardreaktionsenthalpie der Zellreaktion ausgedrückt in Form eines Potentials (also in V):

$$E^\ominus = -\Delta_R G^\ominus / \nu F$$

Satz: Die Abhängigkeit des Zellpotentials von der Zusammensetzung ist gegeben durch die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\ominus - (RT/\nu F) \ln Q$$

Besonders wichtig:

Hat sich für die Zellreaktion das Gleichgewicht eingestellt ( $Q = K$ ,  
 $E = 0$ )

$$\rightarrow vFE^{\ominus}/RT = \ln K$$

Also: aus Standardzellpotentialen (messbar)  
Gleichgewichtskonstanten ausrechnen!

## 10.4.7. Standard-Elektrodenpotentiale

Def.: Die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE = standard hydrogen electrode)

Pt|H<sub>2</sub>(g)|H<sup>+</sup>(aq) erhält definitionsgemäß das Standardelektrodenpotential  $E^{\ominus} = 0 \text{ V}$

Def.: Das Standard-Elektrodenpotential eines beliebigen Redox-Paares erhält man durch den Aufbau einer Zelle, deren rechte Seite die Elektrode mit unbekanntem Potential und deren linke Seite die Standard-Wasserstoffelektrode ist.

## 10.4.8. (einige) Anwendungen der Standardpotentiale

### a) Die elektrochemische Spannungsreihe

Def.: In der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente sind die Redoxpaare nach ihrer reduzierenden Wirkung geordnet

... niedrig reduziert hoch

Merkspruch für die Spannungsreihe ausgewählter Elemente:

**Kaiser Napoleon mag alle zackigen Soldaten – Blei haben  
cubanische Agenten auch (K – Na – Mg – Al – Zn – Sn – Pb – H  
– Cu – Ag – Au)**

z.B. aus

# **CRC Handbook of Chemistry and Physics**

**Editor-in-Chief**

David R. Lide

Former Director, Standard Reference Data  
National Institute of Standards and Technology

> 2600 Seiten Daten, Formeln Zahlen etc.

**TABLE 1**  
**Alphabetical Listing**

Reaction	$E^\circ/V$	Reaction	$E^\circ/V$
$\text{Ac}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2.20	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.328
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.33
$\text{Ag}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.980	$\text{AlF}_6^{3-} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 6 \text{F}^-$	-2.069
$\text{Ag}(\text{ac}) + e \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{ac})^-$	0.643	$\text{Am}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	2.60
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133	$\text{Am}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-1.9
$\text{AgBrO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.546	$\text{Am}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-2.048
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.4647	$\text{Am}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Am}^{2+}$	-2.3
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$\text{As} + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.608
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e \rightleftharpoons 2 \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.234
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.47	$\text{HAsO}_2 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{As} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.4470	$\text{AsO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{As} + 4 \text{OH}^-$	-0.68
$\text{AgF} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4 e \rightleftharpoons 4 \text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478	$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4 \text{OH}^-$	-0.71
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224	$\text{At}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{At}^-$	0.3
$\text{AgIO}_3 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0.354	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.692
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.4573	$\text{Au}^{3+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.401
$\text{AgNO}_2 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2 \text{NO}_2^-$	0.564	$\text{Au}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.498
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$	0.342	$\text{Au}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.8
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{AgO} + 2 \text{OH}^-$	0.739	$\text{AuOH}^{2+} + \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.32
$\text{Ag}^{3+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.9	$\text{AuBr}_2^- + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{Br}^-$	0.959
$\text{Ag}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+}$	1.8	$\text{AuBr}_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Br}^-$	0.854
$\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.802	$\text{AuCl}_4^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Cl}^-$	1.002
$2 \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$	0.607	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{Au} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{AgOCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OCN}^-$	0.41	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O} + 8 e \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 8 \text{OH}^-$	-1.24
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{B} + 4 \text{OH}^-$	-1.79
$\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.8698
$\text{AgSCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.08951	$\text{B}(\text{OH})_3 + 7 \text{H}^+ + 8 e \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.481
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SeO}_4^{2-}$	0.3629	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.912
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{Hg})$	-1.570
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{WO}_4^{2-}$	0.4660	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba} + 2 \text{OH}^-$	-2.99
$\text{Al}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662	$\text{Be}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.847
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 3 \text{OH}^-$	-2.31	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons 2 \text{Be} + 6 \text{OH}^-$	-2.63

TABLE 2

Reduction Reactions Having  $E^\circ$  Values More Positive than that of the Standard Hydrogen Electrode

Reaction	$E^\circ/V$	Reaction	$E^\circ/V$
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00000	$\text{Sn}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.142
$\text{CuI}_2^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0.00	$\text{Np}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Np}^{3+}$	0.147
$\text{Ge}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+}$	0.00	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.15
$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	0.02	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.15
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.05	$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0.15
$\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.036	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0.062	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.152
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0.07	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\text{AgBr} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.1583
$\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.16
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.16
$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} + 45\text{H}^+ + 42\text{e} \rightleftharpoons 7\text{Mo} + 24\text{H}_2\text{O}$	0.082	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.17
$\text{AgSCN} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.8951	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH}$	0.092	$\text{Bi}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}^+$	0.2
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0977	$[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$	0.210
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0.098	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.212
$2\text{NO} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	0.10	$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.10	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.23
$\text{W}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{W}$	0.1	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.234
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.108	Calomel electrode, saturated NaCl (SSCE)	0.2360
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.123	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge}$	0.24
$\text{Ge}^{4+} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge}$	0.124	$\text{Ru}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0.24
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.13923	Calomel electrode, saturated KCl	0.2412
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0.14	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0.247
$[\text{V}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{phen})_3]^{2+}$	0.14	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.142	$\text{Ru}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$	0.2487
<b>Reaction</b>	<b><math>E^\circ/V</math></b>	<b>Reaction</b>	<b><math>E^\circ/V</math></b>
$2\text{HFeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	2.09	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.65
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.10	$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.866
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^-$	2.123	$\text{Cm}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cm}^{3+}$	3.0
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2.153	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3.053
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20	$\text{Tb}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$	3.1
$\text{Cu}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	2.4	$\text{Pr}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$	3.2
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2.42	$\text{Cf}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cf}^{3+}$	3.3
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2.421	$\text{XeF} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Xe} + \text{F}^-$	3.4
$\text{Am}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	2.60		

**TABLE 3**  
**Reduction Reactions Having  $E^\circ$  Values More Negative than that of the Standard Hydrogen Electrode**

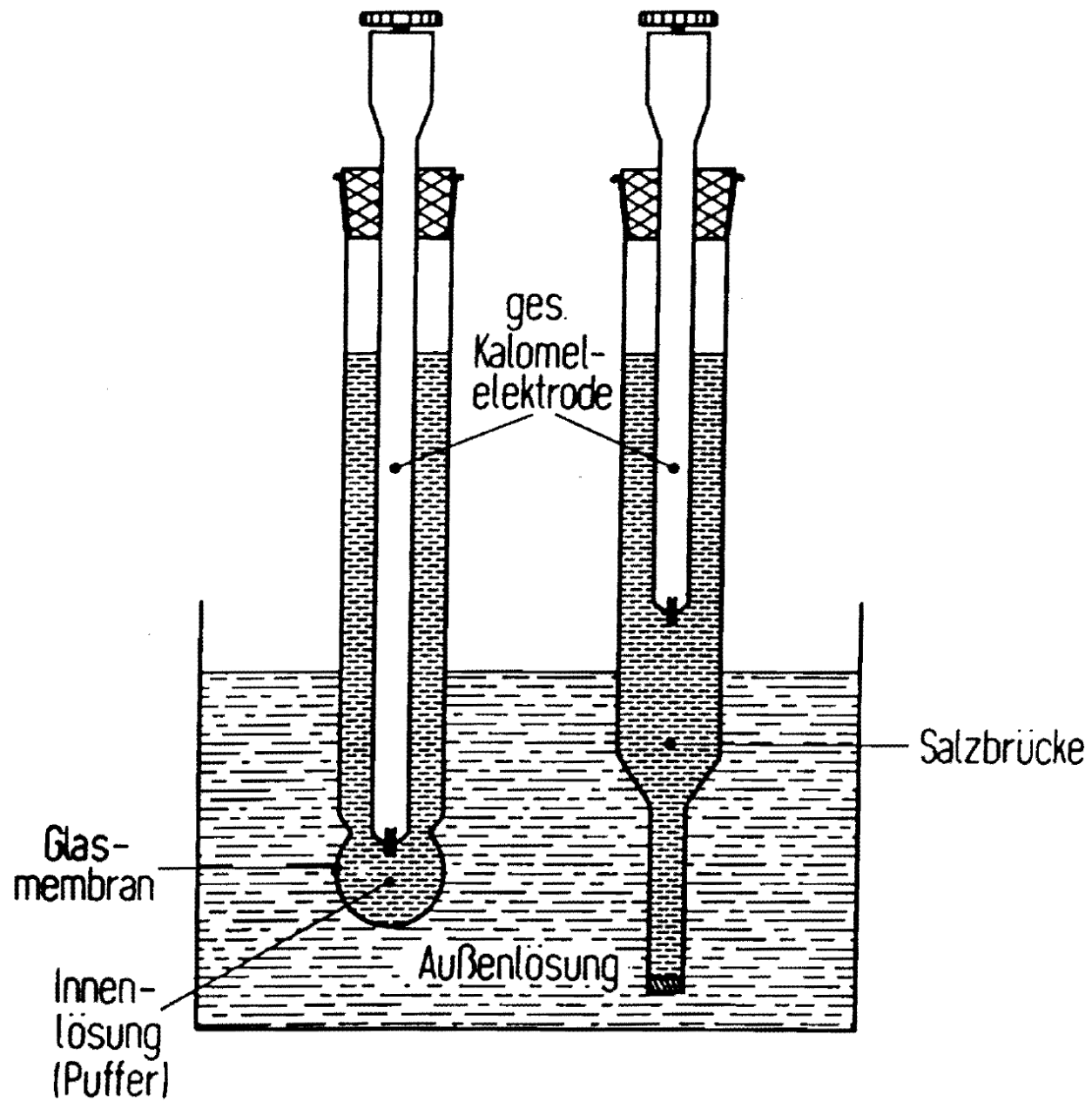
Reaction	$E^\circ/V$	Reaction	$E^\circ/V$
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00000	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.222
$2\text{D}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{D}_2$	-0.013	$\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons 2\text{V} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.242
$\text{AgCN} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	$\text{CdSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.246
$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0.029	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
$\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.031	$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.037	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.2675
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{TiOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{TiOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0.055	$\text{PbBr}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.284
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.056	$\text{Ti}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{Hg})$	-0.3338
$\text{P}(\text{white}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$	-0.063	$\text{Ti}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0.336
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076	$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In}$	-0.3382
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.080	$\text{TiOH} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{OH}^-$	-0.34
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.082	$\text{PbF}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{F}^-$	-0.3444
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.090	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.094	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3521
$\text{Md}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Md}^{2+}$	-0.1	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{P}(\text{red}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$	-0.111	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.360
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.117	$\text{Eu}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.36
$\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.118	$\text{PbI}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.119	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.1205	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.399
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1262	$\text{In}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.40
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4030
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1375	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.407
$\text{In}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{In}$	-0.14	$2\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$	-0.42836
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.146	$\text{Ti}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.4360
$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.152	$\text{In}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.443
$\text{AgI} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447
$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$	-0.18	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.454
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.182	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.194	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	-0.199	$\text{PbHPO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{HPO}_4^{2-}$	-0.465
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.200	$\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.47627
$\text{Ga}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.2	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	-0.478
$2\text{SO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.22	$\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.481

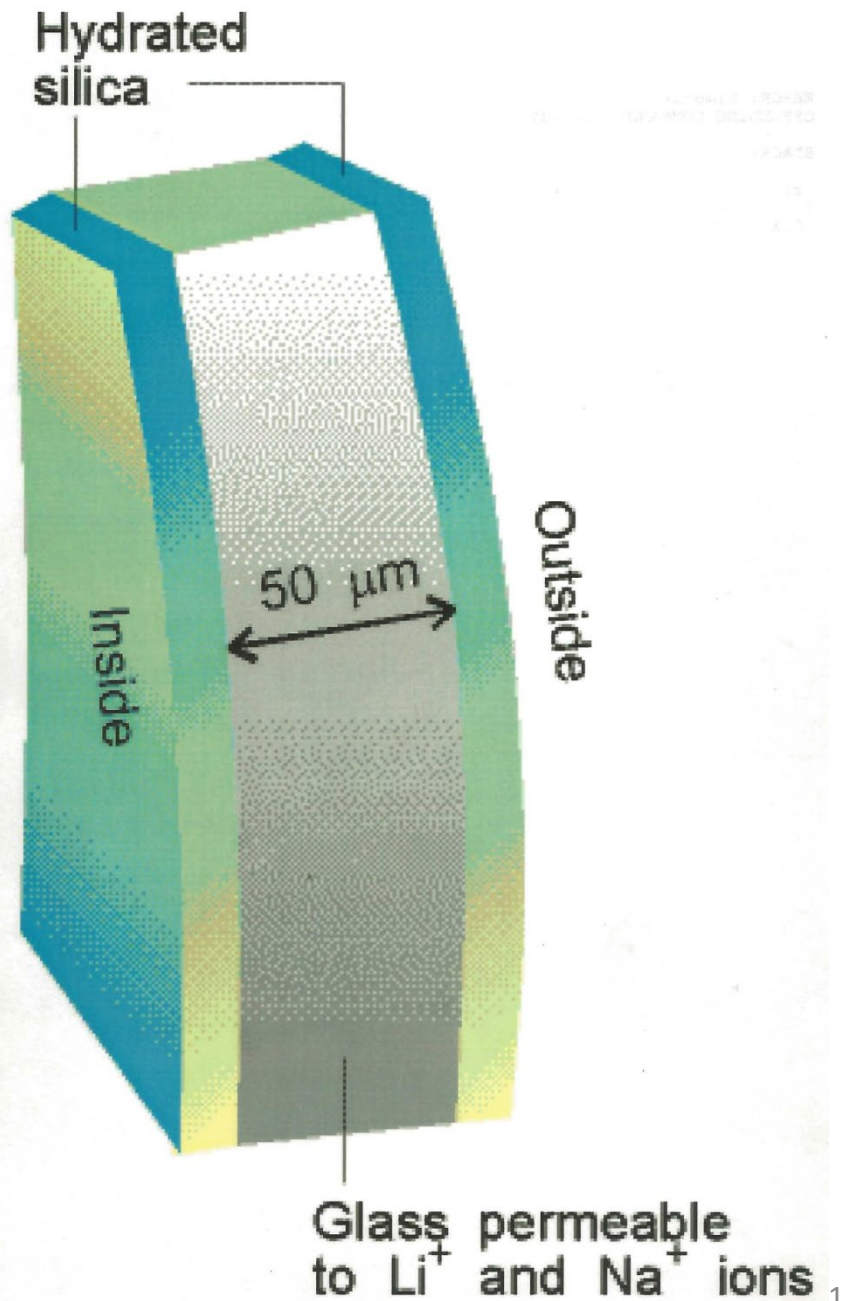
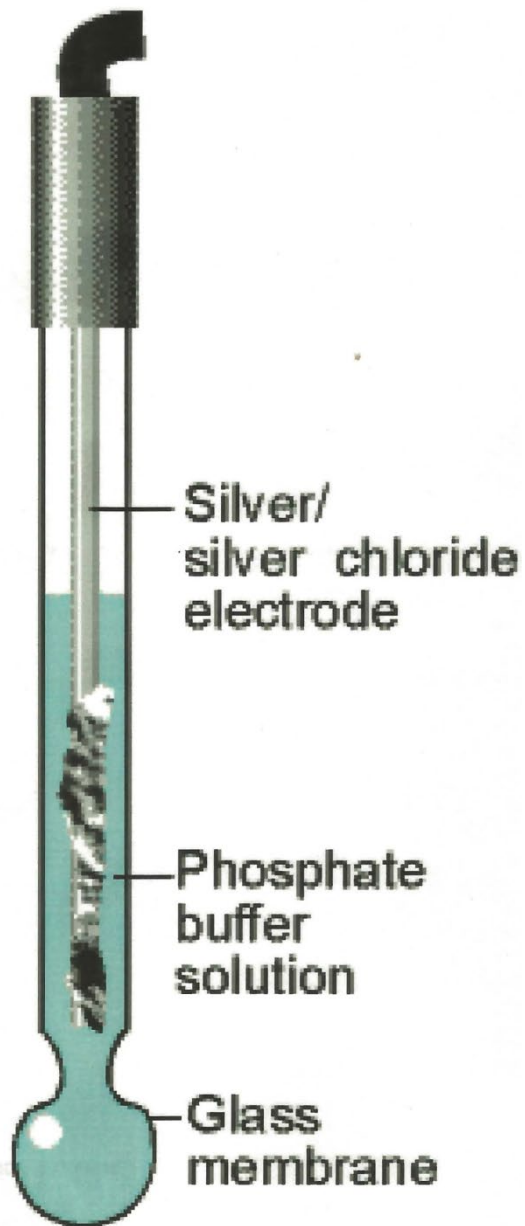
Reaction	$E^\circ/V$	Reaction	$E^\circ/V$
$\text{Am}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-1.9	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons \text{Zr} + 4 \text{OH}^-$	-2.36
$\text{Pa}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Pa}^{3+}$	-1.9	$\text{Mg}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.372
$\text{Es}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Es}$	-1.91	$\text{Y}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Y}$	-2.372
$\text{Cf}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Cf}$	-1.94	$\text{La}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{La}$	-2.379
$\text{Lr}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Lr}$	-1.96	$\text{Tm}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Tm}$	-2.4
$\text{Eu}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1.991	$\text{Md}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Md}$	-2.40
$\text{Er}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Er}$	-2.0	$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4 e \rightleftharpoons \text{Th} + 4 \text{OH}^-$	-2.48
$\text{Pr}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2.0	$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons \text{Hf} + 4 \text{OH}^-$	-2.50
$\text{Pu}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Pu}$	-2.031	$\text{No}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{No}$	-2.50
$\text{Cm}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Cm}$	-2.04	$\text{Dy}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Dy}^{2+}$	-2.6
$\text{Am}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Am}$	-2.048	$\text{Pm}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Pm}^{2+}$	-2.6
$\text{AlF}_6^{3-} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 6 \text{F}^-$	-2.069	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 e \rightleftharpoons 2 \text{Be} + 6 \text{OH}^-$	-2.63
$\text{Sc}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2.077	$\text{Sm}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Sm}$	-2.68
$\text{Ho}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ho}$	-2.1	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2 \text{OH}^-$	-2.690
$\text{Nd}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.1	$\text{Nd}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Nd}^{2+}$	-2.7
$\text{Cf}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cf}$	-2.12	$\text{Mg}^+ + e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.70
$\text{Yb}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Yb}$	-2.19	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Ac}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2.20	$\text{Yb}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Yb}$	-2.76
$\text{Dy}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Dy}$	-2.2	$\text{Bk}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Bk}^{2+}$	-2.8
$\text{Tm}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Tm}^{2+}$	-2.2	$\text{Ho}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ho}^{2+}$	-2.8
$\text{Pm}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Pm}$	-2.2	$\text{Ra}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ra}$	-2.8
$\text{Es}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Es}$	-2.23	$\text{Eu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2.812
$\text{H}_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{H}^-$	-2.23	$\text{Ca}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.868
$\text{Gd}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Gd}$	-2.279	$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Sr} + 2 \text{OH}^-$	-2.88
$\text{Tb}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Tb}$	-2.28	$\text{Sr}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.899
$\text{Lu}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Lu}$	-2.28	$\text{Fr}^+ + e \rightleftharpoons \text{Fr}$	-2.9
$\text{Dy}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Dy}$	-2.295	$\text{La}(\text{OH})_3 + 3 e \rightleftharpoons \text{La} + 3 \text{OH}^-$	-2.90
$\text{Am}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Am}^{2+}$	-2.3	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.912
$\text{Fm}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Fm}$	-2.30	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.931
$\text{Pm}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Pm}$	-2.30	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98
$\text{Sm}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Sm}$	-2.304	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Ba} + 2 \text{OH}^-$	-2.99
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 3 \text{OH}^-$	-2.31	$\text{Er}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Er}^{2+}$	-3.0
$\text{Tm}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Tm}$	-2.319	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 e \rightleftharpoons \text{Ca} + 2 \text{OH}^-$	-3.02
$\text{Nd}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.323	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3.026
$\text{Al}(\text{OH})^- + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.328	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.0401
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2.33	$3 \text{N}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{HN}_3$	-3.09
$\text{Ho}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ho}$	-2.33	$\text{Pr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Pr}^{2+}$	-3.1
$\text{Er}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Er}$	-2.331	$\text{Ca}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-3.80
$\text{Ce}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.336	$\text{Sr}^+ + e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-4.10
$\text{Pr}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Pr}$	-2.353		

b) Löslichkeitskonstanten (Löslichkeitsprodukte)

c) pH-Wert und pH-Elektroden

→ Sinkt der pH-Wert um eins, steigt das Elektrodenpotential um 59 mV.





- d) Thermodynamische Funktionen aus der Messung des Zellpotentials
- e) könnte potentiometrische Titration sein
- f) könnte Energiewandlung in lebenden Zellen sein (ATP, Glycolyse, Atmungskette, oxidative Phosphorylierung etc.)
- g) könnten Batterien und Brennstoffzellen sein
- h) könnte die  $\lambda$ -Sonde sein

# E15 - Potentiometrie

