

212. Zur Ableitung der Gleichung für die Elektrodenspannung am Beispiel eines Redox-Systems

von H. H. Bühler und B. Milićević

(12. VII. 62)

1. Die in der Potentiometrie als Messketten verwendeten galvanischen Zellen zeichnen sich bekanntlich dadurch aus, dass die Zusammensetzung der einen Halbzelle (Referenzelektrode) konstant gehalten wird; die Zellenspannung dient dann zur Charakterisierung der Vorgänge, die sich in der anderen Halbzelle (Messzelle) abspielen. Diese Verwendungsart von galvanischen Zellen setzt aber die Kenntnis einer Beziehung zwischen der Zellenspannung und der Zusammensetzung der Messzelle voraus. Es zeigt sich nun, dass die Ableitung dieser Zellenspannung nicht immer ganz korrekt durchgeführt wird, was zu Missverständnissen oder auch fehlerhaften Formulierungen führen kann¹⁾. Insbesondere wird oft folgender Punkt nicht genügend betont:

Die einzelne Halbzelle für sich befindet sich stets in einem Gleichgewichtszustand²⁾; die galvanische Kette als Ganzes dagegen befindet sich im allgemeinen nicht im Gleichgewicht. Oder anders formuliert: Geringe Veränderungen der einzelnen Halbzelle ohne Stromentnahme erfolgen reversibel; der stromliefernde Vorgang dagegen ist irreversibel, wenn er auch, damit elektrische Arbeit und Affinität gleichgesetzt werden können, quasistatisch ablaufen muss.

Wir haben im folgenden versucht, unter spezieller Beachtung des oben genannten Punktes, eine widerspruchsfreie Ableitung der Zellenspannung im allgemeinen sowie für den Fall einer Redox-Titration zu geben, in der Meinung, dass, wie das zitierte Beispiel zeigt, gerade heute, wo physikalisch-chemische Gedankengänge immer tiefer in die verschiedensten Gebiete eindringen, eine Besinnung auf die Grundlagen und eine korrekte Anwendung dieser Grundlagen notwendig sei.

2. Es wird eine umkehrbare heterogene Elektronenaustausch-Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur betrachtet, welche an der Phasengrenze



zwischen einer flüssigen ionenleitenden und einer festen elektronenleitenden (durch Bestandteile des Systems chemisch unangreifbaren) Phase stattfindet. Mit i sind dabei die Elektronenakzeptoren, bzw. mit j die Elektronendonatoren in der flüssigen Phase und mit e die mit der festen Phase ausgetauschten Elektronen bezeichnet. Für die

¹⁾ O. H. MÜLLER, *Polarography*, in A. WEISSBERGER's «Physical Methods of Organic Chemistry», Intersci. Publ., New York, London 1960, S. 3155.

²⁾ Falls die Geschwindigkeit der Einstellung der entsprechenden Messanordnung kleiner als die Geschwindigkeit von allfälligen Veränderungen der Zusammensetzung der Messzelle ist, kann die übliche Potentiometrie für die betreffende Messung zum vornherein nicht gebraucht werden.

Affinität³⁾ dieser als reversibel angenommenen Reaktion, d. h. bei eingestelltem Gleichgewicht, kann analog anderen heterogenen Reaktionen⁴⁾ geschrieben werden,

$$A_E = RT \ln \frac{\prod_i \lambda_{x_i}^{\nu_i}}{\prod_j \lambda_{x_j}^{\nu_j}} + n RT \ln \phi = 0, \quad (2)$$

d. h.

$$\phi^n = \frac{\prod_j \lambda_{x_j}^{\nu_j}}{\prod_i \lambda_{x_i}^{\nu_i}} \quad (3)$$

wenn die absoluten Aktivitäten der Elektronenaustauscher mit λ bezeichnet werden und ϕ , die absolute Aktivität der Elektronen, als Fugazität⁵⁾ des «Elektronengases» an der Phasengrenze fest-flüssig aufgefasst wird.

Die Elektronenfugazität an der betrachteten Phasengrenze kann, zum mindesten nach thermodynamischen Methoden, nur in Bezug auf die Elektronenfugazität an einer anderen Phasengrenze ϕ_{ref} gemessen werden, und zwar mittels der elektrischen Arbeit, die notwendig ist, um einen quasistatischen⁶⁾ Elektronentransport durch den festen Leiter bis zum Ausgleich der Fugazität an beiden Phasengrenzen zu ermöglichen⁷⁾, also pro Mol Elektronen

$$\phi = \phi_{\text{ref}} \exp [- \mathfrak{F} E / RT] \quad (4)$$

(\mathfrak{F} Faraday, E Zellenspannung). Aus (3) und (4) folgt nun leicht der bekannte Ausdruck

$$E = E^0 + \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{\prod_i a_{x_i}^{\nu_i}}{\prod_j a_{x_j}^{\nu_j}}, \quad (5)$$

wobei E^0 das sog. Standardpotential, die konstante Elektronenfugazität $\phi_{\text{ref}}^{\text{konst}}$ an der willkürlich gewählten Referenzelektrode enthält:

$$E^0 = \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{\prod_i \lambda_{x_i}^{\nu_i}}{\prod_j \lambda_{x_j}^{\nu_j}} + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \phi_{\text{ref}}^{\text{konst}}, \quad (6)$$

und a relative Aktivitäten bedeuten.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem eben skizzierten Gedankengang und den üblichen Ableitungen⁸⁾ der Gleichung (5) besteht darin, dass bei den letzteren die Bruttoreaktion

³⁾ Für die Definition der Affinität vgl.: I. PRIGOGINE & R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, englische Übersetzung von D. H. EVERETT Londmans Green & Co., London 1954.

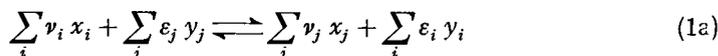
⁴⁾ B. MILIĆEVIĆ & F. KERN, *Helv.* 44, 2049 (1961); B. MILIĆEVIĆ, *Chimia* 16, 29 (1962).

⁵⁾ W. M. CLARK, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, The Williams & Wilkins Co., Baltimore 1960.

⁶⁾ Für nicht-quasistatischen Elektrotransport vgl. K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

⁷⁾ Diffusionspotentiale sind bei dieser Ableitung nicht berücksichtigt.

⁸⁾ Vgl. z. B.: E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1959; J. G. KIRKWOOD & I. OPPENHEIM, *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London 1961; G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1957.



betrachtet wird⁹⁾. Diese Reaktion besteht aus zwei Teilreaktionen, nämlich aus der Elektroden-Reaktion (1) und der Elektroden-Reaktion an der Bezugsphasengrenze

$$\sum_j \varepsilon_j y_j = \sum_i \varepsilon_i y_i + n e \quad (1b)$$

mit einer entsprechenden Elektronenfugazität

$$\phi_{\text{ref}}^n = \frac{\prod_j \lambda_{y_j}^{\varepsilon_j}}{\prod_i \lambda_{y_i}^{\varepsilon_i}}. \quad (3b)$$

Aus (3) und (3b) folgt nun

$$\left[\frac{\phi}{\phi_{\text{ref}}} \right]^n = \frac{\prod_j \lambda_{x_j}^{\nu_j} \prod_i \lambda_{y_i}^{\varepsilon_i}}{\prod_i \lambda_{x_i}^{\nu_i} \prod_j \lambda_{y_j}^{\varepsilon_j}}, \quad (3a)$$

oder bei Berücksichtigung von (4):

$$A_B = n \mathfrak{F} E = RT \ln \frac{\prod_i \lambda_{x_i}^{\nu_i} \prod_j \lambda_{y_j}^{\varepsilon_j}}{\prod_j \lambda_{x_j}^{\nu_j} \prod_i \lambda_{y_i}^{\varepsilon_i}}, \quad (7)$$

wobei A_B jetzt nicht mehr die Affinität der Einzelelektroden-Reaktion, sondern die Affinität der in der Zelle möglichen chemischen Bruttoreaktion bedeutet; demnach kann A_B , solange eine Zellenspannung besteht, nicht den Wert Null haben.

3. Betrachten wir noch ein konkretes Beispiel, eine Redox-Titration:

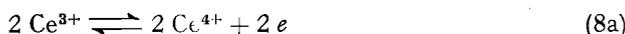
Einem teilweise in oxydierter und teilweise in reduzierter Form vorliegenden System gibt man eine gewisse Menge eines Reduktions- bzw. Oxydations-Mittels zu und misst mittels einer geeigneten Messkette und Potentiometers die Zellenspannung. Wenn z. B. das System eine alkalische Lösung von Chinon und Hydrochinon ist, wird für die reversible Elektrodenreaktion



also für $A_{Q/Q^{2-}} = 0$, die Zellenspannung durch

$$\frac{\lambda_{Q^{2-}}}{\lambda_Q} = [\phi_{\text{ref}}^{\text{konst}}]^2 \exp \left[- \frac{2 \mathfrak{F} E_{Q/Q^{2-}}}{RT} \right] \quad (9)$$

gegeben sein. In der Lösung des zugesetzten Mittels (Reagens) wird dieses praktisch auch niemals nur aus einer Form bestehen, so dass z. B. als Elektroden-Reaktion

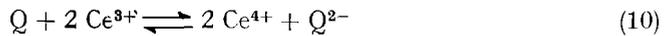


⁹⁾ Vgl. auch: E. A. GUGGENHEIM & J. E. PRUE, Physicochemical Calculations, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1956.

genommen werden kann und für $A_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} = 0$ die Zellenspannung dieser Lösung

$$\left[\frac{\lambda_{\text{Ce}^{3+}}}{\lambda_{\text{Ce}^{4+}}} \right]^2 = [\phi_{\text{ref}}^{\text{konst}}]^2 \exp - \left[\frac{2 \mathfrak{F} E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}}}{RT} \right] \quad (9a)$$

ebenfalls endlich sein wird. Nach der Mischung beider Lösungen wird die chemische Reaktion



irreversibel ablaufen, wobei nach Einstellung des Gleichgewichtes

$$\frac{\lambda'_{\text{Q}^{2-}} (\lambda'_{\text{Ce}^{4+}})^2}{\lambda'_{\text{Q}} (\lambda'_{\text{Ce}^{3+}})^2} = 1 \quad (11)$$

gelten muss. Aus (9) und (9a) folgt aber

$$\frac{\lambda_{\text{Q}^{2-}} (\lambda_{\text{Ce}^{4+}})^2}{\lambda_{\text{Q}} (\lambda_{\text{Ce}^{3+}})^2} = \exp \left[\frac{2 \mathfrak{F} (E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - E_{\text{Q}/\text{Q}^{2-}})}{RT} \right], \quad (11a)$$

und man sieht, dass wenn die Aktivitäten die Werte mit dem Strich erreichen, auch

$$E'_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} = E'_{\text{Q}/\text{Q}^{2-}} = E' \quad (12)$$

erfüllt sein muss. Obwohl nach Einstellung des Gleichgewichtes (10) die Affinität dieser Reaktion sowie die Affinitäten der Einzelelektroden-Reaktionen gleich Null sind, hat die Bruttoaffinität den Wert

$$A_B = 2 \mathfrak{F} E' = 2 \mathfrak{F} E'_{\text{Q}/\text{Q}^{2-}} + RT \ln \frac{a'_{\text{Q}^{2-}}}{a'_{\text{Q}}} = 2 \mathfrak{F} E'_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} + 2 RT \ln \frac{a'_{\text{Ce}^{4+}}}{a'_{\text{Ce}^{3+}}}. \quad (7a)$$

Wenn die Reagens-Zugabe wiederholt wird, ändert sich A_B wieder gemäss (7a), wobei allerdings darauf geachtet werden muss, dass der Elektronenaustausch an den Phasengrenzen immer quasistatisch bleibt, da sonst die Gleichung (4) nicht mehr gültig ist, bzw. die gemessene Zellenspannung nicht gleich E' ist.

SUMMARY

To avoid possible confusion arising from inconsistent derivation of the formula for the potential of galvanic cells, as sometimes found in the literature, a derivation in terms of the thermodynamic background has been discussed. Special emphasis is laid on the case of redox-systems.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Zentrale für Applikationstechnik