

# Elektrochemie

## 3. Vorlesung über Grundlagen der Physik II

Auftraggeber: 27. 1.2005 Professor Dr. Volker Beck

Bearbeitung: 23. 3.2005 – 29. 3.2005 Dr. Norbert Südland

Letzte Berechnung: 29. 3.2005 Dr. Norbert Südland

Letzte Korrektur: 5. 4.2005 Dr. Norbert Südland

### ■ 3.1. Elektrische Leistung und Arbeit

#### ■ 3.1.1. Leistung

##### ■ 3.1.1.1. Einheit und Symbol

Die Leistung  $P$  hat auch in der Elektrotechnik die Einheit  $1 \text{ W}$  (Watt).

Die wichtigste Formel für die elektrische Leistung ist  $P = UI$ .

##### ■ 3.1.1.2. Haushalt

Im Haushalt wird mit  $220 \text{ V}$  Wechselstrom gearbeitet, so dass bei  $16 \text{ A}$  Maximalstrom für jede der drei Wechselstromphasen eine Maximalleistung von

$$\text{Maximalleistung} = \{P \rightarrow UI\} /. \{U \rightarrow 220 \text{ "V"}, I \rightarrow 16 \text{ "A"}\} /. \left\{ \text{"V"} \rightarrow \frac{\text{"kg"}}{\text{"A"} \text{"s"}}, \frac{\text{"m"}^2}{\text{"s"}^2} \right\}$$

$$\% /. \left\{ \text{"kg"} \rightarrow \frac{\text{"W"} \text{"s"}^3}{\text{"m"}^2} \right\}$$

$$\left\{ P \rightarrow \frac{3520 \text{ kg m}^2}{\text{s}^3} \right\}$$

$$\{P \rightarrow 3520 \text{ W}\}$$

erbringen kann. Alle Hersteller von Geräten für den Haushalt müssen sich an diese Rahmenbedingung halten.

##### ■ 3.1.1.3. Verschiedene Formeln

Mit dem Ohmschen Gesetz  $U = RI$  folgen folgende weitere Formeln für die Leistung:

$$P = \frac{U^2}{R} \quad P = R I^2 \quad (3.1)$$

Es kann durchaus vorkommen, dass jede der drei Formeln für die Leistung einen anderen Wert ergibt. In einem solchen Fall sind immer auch noch Kondensatoren oder Spulen im Stromkreis beteiligt, die den Unterschied ausmachen. Man unterscheidet deshalb zwischen *Blindleistung* und *Wirkleistung*. Davon wird später mehr abgehandelt.

## ■ 3.1.2. Elektrische Arbeit

### ■ 3.1.2.1. Einheit und Symbol

Die Einheit der elektrischen Arbeit  $W$  ist ebenfalls wie in der Mechanik  $1 \text{ W s} = J$  (Joule).

Für die Arbeit gilt auch in der Elektrotechnik die Beziehung:

$$W = \int_0^t P[t] dt = \int_0^t U[t] I[t] dt \quad (3.2)$$

### ■ 3.1.2.2. Stromzähler

Beim Stromzähler wird dieses Integral durch einen Apparat bestimmt, bei dem ein Rädchen in Abhängigkeit vom Stromverbrauch rotiert. Das drehende Rädchen treibt (ähnlich wie beim Kilometerzähler des Autos) ein Zählwerk an, das in der Einheit Kilowattstunde (kWh) geeicht ist.

Umrechnung:

$$1 \text{ "kW" "h" } /. \{ \text{"kW"} \rightarrow 1000 \text{ "W"}, \text{"h"} \rightarrow 3600 \text{ "s"} \}$$

$$3600000 \text{ s W}$$

An diesem rotierenden Rädchen kann man immer sofort erkennen, dass die Hauptsicherung noch nicht "herausgeflogen" ist, da in den meisten Haushalten der Kühlschrank oder irgendeine Lampe etwas Strom verbraucht. Dieser Kontrollblick ist wichtig, wenn geprüft werden muss, wo eine Sicherung den Stromfluss unterbrochen hat.

## ■ 3.1.3. Stromsicherungen

### ■ 3.1.3.1. Definition

Stromsicherungen sind Vorrichtungen, die ab einem eingestellten Maximalstrom die Stromzufuhr unterbrechen.

### ■ 3.1.3.2. Haushalt

Ein normaler Haushalt in Deutschland hat eine *Etagensicherung pro Zimmer (16 A)*, die oft als Relais-Automat ausgeführt ist, damit man sie wieder von Hand einschalten kann. Wird im Falle eines Kurzschlusses diese Sicherung mit Gewalt eingeschaltet, so fliegt als nächstes die etwas trägere *Hauptsicherung* für das gesamte Haus (ein etwa 5 cm breiter schwarzer Schalter aus Kunststoff). Bei einer Stromleitung vom Dach gibt es noch eine *Panzersicherung* direkt am Eintritt ins Dach, die bei direktem Blitzschlag durchbrennt, ohne dass die anderen Sicherungen allzu viel davon zu spüren bekommen. Diese Panzersicherung ist als *Schmelzsicherung* gestaltet, wodurch bei deren Versagen immer das Personal der Stadtwerke anzufragen ist, das dann eine neue Sicherung einbauen muss. Es gibt aus diesem Grund einen 24-Stunden-Bereitschaftsdienst bei den Stadtwerken.

### ■ 3.1.3.3. Firma

Bei Neubauten und Umbauten wird noch ein FI-Schutz (Fehlerstrom-Schutzschalter, unterbricht ab **30 mA** Differenz zwischen Phase und Nullleiter) vorgeschrieben, der tätig wird, wenn über den *Schutzleiter* ein vorgegebener Mindeststrom fließt. Besonders bei der Projektierung von Produktionsräumen muss sorgfältig nachgedacht werden, welche Maschine einen eigenen FI-Schutz bekommt, z.B. ein Drehautomat.

Der FI-Schutz ist meist als Relais-Schaltung ausgeführt. Grundsätzlich ist zuerst die störende Strombrücke am defekten Gerät zu entfernen, bevor die Sicherung wieder eingeschaltet werden darf!

Merke:

*Eine Sicherung darf nie mit Gewalt eingeschaltet werden!*

### ■ 3.1.3.4. Überlandleitungen

An jedem weiteren Umspannhäuschen befindet sich mindestens eine weitere Schmelzsicherung, die bei Blitzschlag aktiv werden kann. Durch dieses System aus Sicherungen kann der Schaden bei Blitzschlag begrenzt werden.

An den Strommasten für die Überlandleitung befinden sich sogenannte *Blitzhörner*, die aus zwei gebogenen Drähten bestehen, die ab einer vorgegebenen Spannung zum Durchschlag in der Luft führen.

### ■ 3.1.3.5. Phänomen Blitzschlag

Blitze sind Ströme in der Luft aufgrund sehr hoher elektrischer Spannungen, wobei ein sogenannter *Ionenkanal* durch die strömende Ladung entsteht. In diesem Ionenkanal werden ionisierte Gasteilchen bis auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und landen mit dem zugehörigen *Impuls* auf der Erde.

Durch Blitzschlag kann ein fest gemauerter Schornstein schlagartig explodieren. Ebenso kann ein Baum halbiert werden, usw. Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen wird in Wärmeenergie umgesetzt – und schon brennt es, wenn das Gebäude keinen intakten Blitzableiter hat.

Es gibt historische Berichte über *Trockenblitze*, die aus dem wolkenlosen Himmel kamen.

Der eigentliche Ton des Blitzes ist ein leises zischendes Geräusch. Der *Donner* ist bereits das Echo des Blitzschlags, das von der Umgebung reflektiert wird. Besonders im Gebirge ist das eindrucksvoll und eventuell auch gefährlich – je nach Position.

Das Wirbelfeld eines Blitzschlags kann auch noch in **10 m** Abstand zum vorübergehenden Atem- und Herzstillstand führen. Das gilt auch dann, wenn der Blitz im *Blitzableiter* herunterkommt.

Ein Blitzableiter ist keine Stromsicherung im eigentlichen Sinne (der Stromfluss wird nicht abgeschaltet!), sondern ein vorgegebener Weg für den Blitzstrom, damit der Schaden begrenzt bleibt.

### ■ 3.1.3.6. Funken im Vakuum

Im Vakuum lassen sich kontinuierliche Elektronen-Funken erzeugen, die zum Beispiel eine Brownsche Röhre in den alten Bildschirmgeräten beleuchten.

Diese Elektronen-Funken sind im Vergleich zu einem realen Blitz als "Fünkchen" zu bezeichnen.

Auch beim Aufprall dieser Elektronen-Funken entsteht eine *Röntgenstrahlung*. Nur in Deutschland redet man von Röntgen-Strahlung, ansonsten wird die von Röntgen vorgeschlagene Bezeichnung *X-Strahlung* verwendet (engl.: x-ray).

Die beim Blitzschlag zu erwartende Röntgenstrahlung müsste eigentlich die Bilder in einem herkömmlichen Fotoapparat belichten. Entsprechende Berichte sind mir noch nicht bekannt.

## ■ 3.2. Eigentliche Elektrochemie

### ■ 3.2.1. Hinführung

#### ■ 3.2.1.1. Warum Chemie?

Beim Blitzschlag wird die Luft für denselben leitend. Die Gas-Ionen der Luft treffen auf den Blitzableiter und geben Elektronen ab, die dann im Blitzableiter überschüssig sind und ein Weiterfließen des elektrischen Stroms ermöglichen.

An der Eintrittsstelle des Blitzes findet eine chemische Reaktion statt:



Der atomare Sauerstoff ist sehr reaktionsfreudig und vereinigt sich in aller Regel mit weiterem Sauerstoff zu *Ozon*:



Der Ozongehalt in der Luft ist nach einem Gewitter erhöht.

Die Elektronenabgabe heißt in der Chemie *Oxidation*, die Elektronenaufnahme *Reduktion*.

Das Metall erfährt bei Blitzschlag *keine* Oxidation, ebenso kann ein Metallkontakt durch Funkenbildung blank (leitend) gehalten bleiben.

#### ■ 3.2.1.2. Plasma-Kammer für die archäologische Restaurierung

In der Metall-Restaurierung ist die Verwendung einer *Plasmakammer* sehr erfolgreich, wenn z.B. die total verrosteten Fragmente der römischen Eisenschmiedekunst (Schloss oder Schnalle) aus dem Erdreich geborgen wurden.

Der Restaurator bringt diese fragilen Originale in die Plasmakammer und entlädt ionisierte Luft an ihnen, was z.B. zu folgenden Reaktionen führt:



Diese Reaktionen finden bevorzugt an den Stellen im Material statt, die die historische Metalloberfläche darstellen. Selbst bei "Rostbollen" funktioniert das!

Anschließend wird der rote  $\text{Fe}^{3+}$ -Rost, der sehr fragil ist, entfernt, und ein Körper aus schwarzem  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxid bleibt übrig, der formecht die historische Konstruktion darstellt. So stabil wie das ursprüngliche Eisen ist dieser Körper allerdings nicht!

Plasmakammern arbeiten mit Überschlagweiten von ca. **20 cm** oder mehr, benötigen also Gleichspannung von mindestens etwa

$$d \cdot u_{\text{Luft}} / \cdot \left\{ d \rightarrow 20 \text{ "cm"}, u_{\text{Luft}} \rightarrow \frac{24 \text{ "kV"}}{\text{"cm"}} \right\}$$

General::spell1 : Possible spelling error: new symbol name "Luft" is similar to existing symbol "Left".

480 kV

Der Wert für die Durchschlagfertigkeit von trockener Luft  $u_{\text{Luft}}$  ist dem Tabellenwerk von Hartmann & Braun ([HB1959], Seite 275) entnommen.

*Plasma* ist der physikalische Überbegriff für alles, was ähnlich wie eine Flamme aussieht.

### ■ 3.2.1.3. Kalte Elektrochemie

Bei Zimmertemperatur funktioniert die Elektrochemie in einem *Elektrolyten*, das ist eine wässrige Lösung eines Salzes (bestehend aus gegensätzlich geladenen Ionen). Ebenso funktioniert auch *ionisiertes Wasser*, das als Säure oder Base bezeichnet wird, als Elektrolyt.

Säuren haben oft eine oxidierende Wirkung auf Metalle.

## ■ 3.2.2. Elektrochemische Spannungsreihe

### ■ 3.2.2.1. Phänomen

Um eine quantitative Elektrochemie machen zu können, werden Metallstäbe aus je zwei verschiedenen Metallen in ein Säurebad (mit **1 mol/Liter**, also **1-molar**) bei **25 °C** gehängt, wobei sich dann in der Luft der Stromkreis durch einen hochohmigen Spannungsmesser schließen lässt.

Zwischen den Metallenden liegt eine elektrische Spannung an!

### ■ 3.2.2.2. Beispiel

Wird Zink und Kupfer in ein 1-normales (Normalität ist in der Chemie das Produkt aus Molarität und der Zahl der möglichen Ladungsträger am zugehörigen Ion) Säurebad gegeben, so ergibt sich eine Spannung von **1.1 V**, einer *Urspannung*, die z.B. mit der Poggendorfschen Kompensationsmethode genau gemessen werden kann.

### ■ 3.2.2.3. Anliegen der Normung

Um die Tabellenwerke klein zu halten, wird eine *Standard-Wasserstoff-Elektrode* verwendet, deren Potential mit Null angesetzt wird. Alle elektrochemischen Spannungen werden gegen diese Norm-Elektrode gemessen und tabelliert.

### ■ 3.2.2.4. Konkrete Tabellen

Konkrete Tabellen der elektrochemischen Spannungsreihe finden sich bei Hering et al. ([HMS2004], Tabelle 4-6, Seite 243), bei Stöcker ([Stö1998], Tabelle 19.1/5, Seite 552) oder bei Mortimer ([Mor1987], Tabelle 20.2, Seite 332).

Edle Metalle (z.B. Gold: **+1.40 V**) besitzen ein positives Potenzial, unedle Metalle (z.B. Lithium: **-3.04 V**) ein negatives.

### ■ 3.2.2.5. Kontaktspannung zwischen beliebigen Metallen

Die Kontaktspannung zwischen zwei beliebigen Metallen ist die *Potenzialdifferenz* der elektrochemischen Spannungsreihe.

Ein NiCd-Akku besitzt eine Potenzialdifferenz von nur

$$-0.26 \text{ "V"} - (-0.40 \text{ "V"})$$

$$0.14 \text{ V}$$

Eine **1.5 V**-Zelle besteht also aus **10** in Reihe geschalteten Elementarzellen!

## ■ 3.2.3. Galvanische Elemente

### ■ 3.2.3.1. Problem

Wird Zink und Kupfer in eine Kupfersulphatlösung ( $\text{CuSO}_4$ ) getaucht, so entsteht eine Kontaktspannung an den Metallenden (die auch als *Elektroden* bezeichnet werden).

Die Zink-Elektrode wird *oxidiert* und wird dadurch selbst negativ. Es gehen  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Lösung. An der Kupfer-Elektrode werden  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu Kupfer *reduziert*, und die Elektrode wird positiv.

Sobald die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen die **Cu**-Elektrode erreicht haben, schlägt sich auch Zink an ihr nieder und führt zu einem Erlöschen der Batteriespannung.

### ■ 3.2.3.2. Abhilfe Daniell-Element

Nach Daniell wird die Lösung zwischen beiden Elektroden durch ein *Diaphragma* getrennt, einer Wand aus Ton etc., durch die die Metall-Ionen nicht dringen können. Über die Wasser-Ionen bleibt der elektrische Kontakt aber erhalten.

Dieses galvanische Element ist lange Zeit als zuverlässige Batterie verwendbar: Um die Kupfer-Elektrode verdünnt sich die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung durch Abscheidung von Kupfer, um die Zink-Elektrode erhöht sich die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration in der Lösung.

### ■ 3.2.3.3. Alle Batterien sind Umwelt-schädlich

Da alle galvanischen Elemente mit der Kontaktspannung von Metallen arbeiten, sind alle gebrauchten Batterien als Sondermüll zu betrachten. Die gelösten Metall-Ionen wirken im Boden und im Grundwasser oft genug als *Gift*.

Als am Umwelt-freundlichsten gilt das Le-Clanché-Element aus Zink und Braunstein (alte Trockenbatterie,  $1.6\text{ V}$ ), bei dem Zink oxidiert wird und das Mangan aus dem  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  reduziert wird. Der Nachteil dieser Trockenbatterie besteht darin, dass sie bei Tiefentladung ausläuft und dann auch elektronische Schaltungen verätzen kann.

Gegenwärtig sind vor allem Alkaline-Lithium-Batterien beliebt, da sie sehr leicht und leistungsstark sind.  $\text{Li}^+$ -Ionen wirken als schwaches Nervengift.

## ■ 3.2.4. Elektrolyse

### ■ 3.2.4.1. Erzwungener Strom

Wird eine tiefentladene Batterie wieder "aufgeladen", so können ungewollte Effekte auftreten, nämlich die *Elektrolyse*. Dabei zersetzt sich zum Beispiel das Wasser in seine Bestandteile  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ , wobei beide Gase an den Elektroden aufsteigen. Durch die Gasentwicklung kann es zur *Explosion* der Batterie kommen, wobei das entstandene Knallgas dann auch gleich reagiert.

Die Elektrolyse von Wasser findet z.B. bei Verwendung von  $\text{NaCl}$  statt, da das Potenzial von Sauerstoff ( $+0.39\text{ V}$ ) negativer ist als das von Chlor ( $+1.35\text{ V}$ ) und das Potenzial von Wasserstoff ( $\pm 0\text{ V}$ ) positiver ist als das von Natrium ( $-2.71\text{ V}$ ).

### ■ 3.2.4.2. Elektrochemische Spannungsreihe bestimmt die Redox-Reaktionen

Die Abscheidung von Chlor wird im stark sauren Milieu möglich, da dann so gut wie keine Reaktion der Art



stattfinden kann und dadurch sogar die  $\text{Cl}^-$ -Ionen oxidiert werden:



Die Abscheidung von Natrium wird im stark alkalischen Milieu möglich, da dann so gut wie keine Reaktion der Art



stattfinden kann und dadurch sogar die  $\text{Na}^+$ -Ionen reduziert werden könnten:



Das entstandene Natrium oxidiert an der Luft oder im Wasser sofort wieder zurück!

Es gibt auch noch folgende Möglichkeit:



Die Gewinnung von reduziertem Natrium muss also unter Luft- und Wasserausschluss stattfinden, was durch Elektrolyse einer  $\text{NaCl}$ -Schmelze bei ca.  $800^\circ\text{C}$  gelingt.

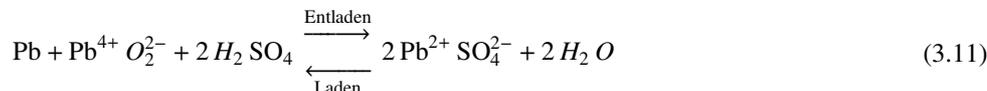
### ■ 3.2.4.3. Problemstoff Chlor

Auch der Metallguss-Werkstoff *Magnesium* wird durch Schmelzfluss-Elektrolyse von  $\text{MgCl}_2$  gewonnen! Das dabei entstehende  $\text{Cl}_2$  wurde früher bevorzugt zu PVC (Polyvinylchlorid) verarbeitet, heute findet es sich als *Füllstoff* in allerhand Epoxidharzen, wodurch die Rostfreudigkeit eines Autos nach Verwendung solcher Rostbekämpfung erst richtig beginnt.

Auch die Verwendung von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen ist wegen des Ozonlochs als problematisch einzustufen.

### ■ 3.2.5. Akkumulator

Eine Zelle, die sehr oft erfolgreich aufgeladen werden kann, ist der **Pb**-Akku:



Das schwerlösliche Bleisulphat verbleibt auf den Elektroden und macht diese mit der Zeit porös. Bei alten Batterien kommt es nach erschütterungsreicher Fahrt (z.B. auf Kopfsteinpflaster) zum Kurzschluss im Batterie-Schlamm. In Italien halten Autobatterien aus diesem Grunde weniger lang als in Deutschland.

☞ Eine Batterie-Aufhängung im Auto, die die Erschütterungen einer Kopfsteinpflaster-Fahrt wegämpft, müsste eigentlich für FIAT interessant sein, insbesondere, wenn sie kaum Platz benötigt.

⊗ Da Autos einen hohen Anlasser-Strom benötigen, ist kaum eine Alternative zum giftigen Blei-Akku in Sicht.

### ■ 3.2.6. Faradaysche Gesetze

#### ■ 3.2.6.1. Erstes Gesetz

Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Metallmasse ist proportional zur geflossenen Ladung  $Q = I t$ . Die abgeschiedene Molekülzahl  $N = \frac{Q}{z e}$  hängt dagegen mit der *Wertigkeit*  $z$  des betreffenden Metalls und der Elementarladung  $e$  zusammen. Daraus folgt das erste Faradaysche Gesetz:

$$m = \frac{M}{z N_A e} I t \quad (3.12)$$

Hier ist  $M$  die Molmasse und  $N_A$  die Avogadro-Konstante.

### ■ 3.2.6.2. Elektrochemisches Äquivalent

Das elektrochemische Äquivalent  $\ddot{A}$  besitzt die Einheit  $\frac{\text{kg}}{\text{As}}$  und gibt an, wieviel Masse sich bei welcher Ladung absetzt. Mit der Faradaykonstante (vgl. [BS1993], Seite XIX und XXI)

Faradaykonstante =

$$\{F \rightarrow N_A e\} /. \{N_A \rightarrow 6.0221367 * \frac{10^{23}}{\text{"mol"}}, e \rightarrow 1.60217733 * 10^{-19} \text{"A" "s"}\} // N[\#, 8] \&$$

$$\left\{F \rightarrow \frac{96485.309 \text{ A s}}{\text{mol}}\right\}$$

ergibt sich:

$$\ddot{A} = \frac{M}{z F} = \frac{m}{Q} \quad (3.13)$$

In früheren Zeiten wurde das elektrochemische Äquivalent von Silber ( $\ddot{A}_{\text{Ag}} = 1.11817 \frac{\text{g}}{\text{As}}$ ) zur Definition der Stromstärke verwendet.

### ■ 3.2.6.3. Zweites Gesetz

Das zweite Faradaysche Gesetz besagt, dass sich die von gleichen Elektrizitätsmengen abgeschiedenen Massen (und auch die elektrochemischen Äquivalente) so verhalten wie die Molmassen je Wertigkeit:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\ddot{A}_1}{\ddot{A}_2} = \frac{\frac{M_1}{z_1}}{\frac{M_2}{z_2}} \quad (3.14)$$

In einer Reihenschaltung mehrerer elektrolytischer Tröge kann auf diese Weise sehr genau nach Verunreinigungen im Metall geforscht werden.

## ■ 3.2.7. Nernstsche Gleichung

### ■ 3.2.7.1. Abweichungen vom Idealzustand

In der Thermodynamik gilt in Näherung für das Potenzial  $\Delta G$  (vgl. [Mor1987], Abschnitt 19.7, Seite 314-316):

<< Utilities`Notation`

Symbolize[ΔG<sub>0</sub>]; Symbolize[ΔU<sub>0</sub>]

General::spell1 :

Possible spelling error: new symbol name "ΔU\_Subscript" is similar to existing symbol "ΔG<sub>0</sub>".

$$\text{NernstAnsatz} = \text{Solve}\left[Q == \frac{\text{Exp}\left[\frac{\Delta G}{RT}\right]}{\text{Exp}\left[\frac{\Delta G_0}{RT}\right]}, \Delta G\right] // \text{Flatten}$$

Solve::ifun : Inverse functions are being used by Solve, so some solutions may not be found.

$$\{\Delta G \rightarrow \Delta G_0 + RT \text{Log}[Q]\}$$

Nun stellt  $Q$  den *Reaktionsquotienten* dar, also das Verhältnis der Konzentrationen vor und nach der Reaktion. Für  $Q \rightarrow 1$  folgt  $\Delta G \rightarrow \Delta G_0$ , wodurch erläutert ist, dass der vorgenommene Ansatz eine lineare Näherung bezüglich der Temperaturabhängigkeit darstellt. Das Zentrum der Näherung ist  $\Delta G_0$ , wo  $Q \rightarrow 1$  gilt.

### ■ 3.2.7.2. Nernstsche Gleichung

Nach Mortimer ([Mor1987], Abschnitt 20.9, Seite 335-338) folgt daraus die *Nernstsche Gleichung* (nach Walter Nernst, 1864–1941):

NernstAnsatz /. {Rule → Equal, ΔG → -n F ΔU, ΔG<sub>0</sub> → -n F ΔU<sub>0</sub>} // First  
NernstGleichung = Solve[%, ΔU] // Flatten // ExpandAll

General::spell1 : Possible spelling error: new symbol name "ΔU" is similar to existing symbol "ΔG".

$$-F n \Delta U == -F n \Delta U_0 + RT \text{Log}[Q]$$

$$\left\{\Delta U \rightarrow \Delta U_0 - \frac{RT \text{Log}[Q]}{F n}\right\}$$

Das *reduzierte Potenzial*  $\Delta U$  besitzt die Einheit  $1 \text{ J} \frac{\text{mol}}{\text{mol C}} == 1 \text{ V}$  und gibt die *elektromotorische Kraft* an, also die *Urspannung* eines galvanischen Elements, wobei gilt:

$$Q = \frac{a[X]^x a[Z]^z}{a[A]^a a[E]^e} \quad (3.15)$$

wenn die zugehörige chemische Reaktion lautet:



Für die *Aktivität*  $a[X]$  usw. wird oft genug die *Konzentration*  $c[X]$  genommen, allerdings ist die Aktivität dimensionslos!

Für  $T \rightarrow 25 \text{ °C} == 298.15 \text{ K}$  ergibt sich mit dem 10-er-Logarithmus  $\lg[x]$ :

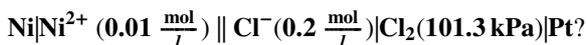
Eigentliche Nernst Gleichung =

$$\text{Nernst Gleichung} /. \left\{ R \rightarrow 8.3144 \frac{\text{"J"}}{\text{"K"} \text{"mol"}}, T \rightarrow 298.15 \text{"K"}, \text{Log}[x_] \Rightarrow \frac{\lg[x]}{\text{Log}[10, e]} \right\} /. \\ \text{Faraday Konstante} /. \left\{ \text{"J"} \rightarrow \text{"V"} \text{"A"} \text{"s"} \right\} \\ \left\{ \Delta U \rightarrow \Delta U_0 - \frac{0.0591589 \text{ V} \lg[Q]}{n} \right\}$$

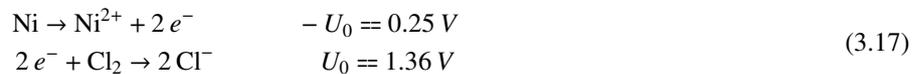
Dies ist die eigentliche *Nernstsche Gleichung*. Sie gilt für 25 °C.

### ■ 3.2.7.3. Beispiel

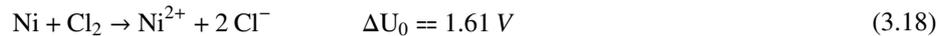
Welche elektromotorische Kraft hat die Zelle



Reaktionsgleichungen:



Zusammen:



Es gilt:

Symbolize[Ni<sup>2+</sup>]

Parameter =

$$\left\{ n \rightarrow 2, a[\text{Cl}_2] \rightarrow \frac{p[\text{Cl}_2]}{101.3 \text{"kPa"}}, a[\text{Ni}^{2+}] \rightarrow 0.01 \frac{\text{"mol"}}{\text{"l"}}, a[\text{Cl}^-] \rightarrow 0.2 \frac{\text{"mol}}{\text{"l"}}, p[\text{Cl}_2] \rightarrow 101.3 \text{"kPa"} \right\} \\ \left\{ n \rightarrow 2, a[\text{Cl}_2] \rightarrow \frac{0.00987167 p[\text{Cl}_2]}{\text{kPa}}, a[\text{Ni}^{2+}] \rightarrow \frac{0.01 \text{ mol}}{1}, a[\text{Cl}^-] \rightarrow \frac{0.2 \text{ mol}}{1}, p[\text{Cl}_2] \rightarrow 101.3 \text{ kPa} \right\}$$

Damit folgt:

$$\text{Eigentliche Nernst Gleichung} /. \left\{ \Delta U_0 \rightarrow 1.61 \text{"V"}, Q \rightarrow \frac{\frac{a[\text{Ni}^{2+}]}{\text{"mol"} \text{"l"}} \left( \frac{a[\text{Cl}^-]}{\text{"mol"} \text{"l"}} \right)^2}{a[\text{Cl}_2]} \right\} // \text{Parameter}$$

$$\% /. \lg[x_] \Rightarrow \text{Log}[10, x]$$

$$\{\Delta U \rightarrow 1.61 \text{ V} - 0.0295795 \text{ V} \lg[0.0004]\}$$

$$\{\Delta U \rightarrow 1.71051 \text{ V}\}$$

Das Experiment allein entscheidet über die Realitätsnähe der durchgeführten Rechnung!

Bei Mortimer ([Mor1987], Seite 336) wird  $\Delta E$  statt  $\Delta U$  verwendet, wodurch entsprechend viel Verwirrung gestiftet werden kann:  $\Delta U$  ist ein *reduziertes Potenzial*, also eine elektrische Spannung (*intensive Größe*), während  $\Delta E$  normalerweise als *Energiedifferenz* bezeichnet wird und dann eine *extensive Größe* ist.

### ■ 3.2.7.4. Goldman-Gleichung

Für die Ionenkanäle der Nervenzellen-Membranen gilt ein Spezialfall der Nernstschen Gleichung, die sogenannte *Goldmann-Gleichung* (vgl. [Pfü2003], Gleichung (3.13), Seite 159):

$$U = \frac{RT}{F} \frac{\text{Log} \left[ \frac{g_K ([K^+]_e + g_{Na} ([Na^+]_e + g_{Cl} ([Cl^-]_i) \right)}{g_K ([K^+]_i + g_{Na} ([Na^+]_i + g_{Cl} ([Cl^-]_e) \right]}{\text{Log}[e]} \quad (3.19)$$

Dabei steht der Index i für *interior* (lat. innen) und der Index e für *exterior* (lat. außen). Die Gewichte  $g_K$ ,  $g_{Na}$  und  $g_{Cl}$  passen die Formel an die tatsächlichen Verhältnisse an, z.B.  $g_K:g_{Na}:g_{Cl}=40:1:0$  für das *Motoneuron* (vgl. [Pfü2003], Gleichung (3.14), Seite 159).

Da hier nur die Spannung zwischen den innen und außen an einer Zellmembran anliegenden Ionen bestimmt wird, ist  $\Delta U_0 \rightarrow 0$  berechtigt.

### ■ 3.2.7.5. Weber-Fechnersches Gesetz

Wird die Betrachtung nur auf die Kalium-Ionen der Nervenzellen gelenkt, so ergibt sich, dass die Reizspannung  $U$  proportional zum Logarithmus der Ionenkonzentration ist. Dies korreliert mit dem *Weber-Fechnerschen Gesetz*, nach dem die Nervenempfindungen eine logarithmische Skalierung der Reizintensitäten vornehmen. Das bedeutet, dass z.B. eine Frequenzverdopplung jeweils als dasselbe Intervall (Oktave) wahrgenommen wird, während bei der Lautstärke-Empfindung zwei Verdopplungen der Schallintensität ( $I \sim p^2$ ,  $p$  ist der messbare Schalldruck) zu der *subjektiven Empfindung der vergleichbaren Lautstärke-Änderung* führen.

Für technische Geräte, die ein Signal für Menschen erzeugen sollen (Lautsprecher, Bildschirme, Tastgeräte für Blinde etc.), ist es wichtig, das Weber-Fechnersche Gesetz zu beachten, das ganz unabhängig von der Nernstschen Gleichung durch Experimente gefunden wurde. Auch für die *Spracherkennung* spielt das Weber-Fechnersche Gesetz insbesondere bei den *Tonsprachen* (z.B. Chinesisch) eine große Rolle.

Das Weber-Fechnersche Gesetz kennt immer eine unterste Schwelle der Wahrnehmung und entsprechende Verdopplungen dieser Schwellendosis:

$$I = I_0 2^{\frac{d}{d_2}} \quad \Leftrightarrow \quad d = d_2 \frac{\text{Log} \left[ \frac{I}{I_0} \right]}{\text{Log}[2]} \quad (3.20)$$

Hier ist  $d$  die *empfundene Dosis* des Reizes,  $d_2$  die empfundene Dosis einer Intensitätsverdopplung,  $I$  die *messbare Intensität* und  $I_0$  die gerade noch wahrnehmbare Intensität.

Da technische Geräte von Menschen für Menschen gebaut werden, sollte jeder Ingenieur um das Weber-Fechnersche Gesetz wissen, insbesondere in der Medizintechnik oder Unterhaltungselektronik.

## ■ 3.3. Protokoll

Die Version von *Mathematica* lautet:

{**\$Version, \$ReleaseNumber, \$LicenseID**}

{Microsoft Windows 3.0 (October 6, 1996), 0, 0}

Die Berechnungszeit betrug (in Sekunden):

**TimeUsed[]**

1.54

## Literatur

[BS1993]

Hrsg. Niedrig H, *Bergmann/Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band **3 Optik**, Walter de Gruyter, 9. Auflage, (1993)

[HB1959]

Hartmann & Braun, *Elektrische und wärmetechnische Messungen*, Werksdruck Hartmann & Braun Frankfurt/Main, 9. überarbeitete Auflage, (1959)

[HMS2004]

Hering E., Martin R., Stohrer M. *Physik für Ingenieure*, Springer-Verlag Berlin etc., 9. Auflage, (2004)

[Mor1987]

Mortimer Ch. *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 5. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, (1987)

[Pfü2003]

Pfützner H. *Angewandte Biophysik*, Springer-Verlag Wien etc., (2003)

[Stö1998]

Stöcker H., *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, (1998)