

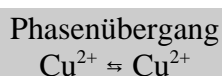
## Potentialbildung an Elektroden

Die Elektroden in der Elektrochemie setzen sich aus einer **metallischen Phase** und einer **Lösungsphase** zusammen. An einer **Kupferelektrode** ist der Kupferstab die metallische Phase. Das **Metallgitter** des Kupfers enthält Kupfer-Ionen und die dazugehörigen freibeweglichen Elektronen. Die **Lösungsphase** einer Kupferelektrode besteht aus einer Kupfer(II)-Salzlösung, die hydratisierte Kupfer(II)-Ionen enthält. In einer Kupferelektrode befinden sich also Kupfer(II)-Ionen sowohl in der metallischen Phase als auch in der Lösungsphase. Diese Elektrode wird als **Kupfer/Kupfer-Ionen-Elektrode** bezeichnet und durch folgende Symbole dargestellt: **Cu/Cu<sup>2+</sup>**. Der Schrägstrich bedeutet die **Phasengrenze**. Elektroden dieser Art werden als Metall/Metall-Ionen-Elektroden bezeichnet. Eine **Metall/Metall-Ionen-Elektrode besteht aus einem Metall und einer Elektrolytlösung. Beide Phasen enthalten die gleichen Metall-Ionen.**

Zwischen dem Metall und der Elektrolytlösung liegt die **Phasengrenze**, an der sich die Eigenschaften sprunghaft ändern. In einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode sind die enthaltenen Metall-Ionen in beiden Phasen **unterschiedlich fest** gebunden, so daß es an der Phasengrenzfläche zu einem Übergang dieser Ionen kommt. Mit dem Übergang von Metall-Ionen ist ein **Ladungsübergang** verbunden. Gehen Metall-Ionen aus der metallischen Phase unter Zurücklassen der zugehörigen Elektronen in die Lösungsphase über, so wird dadurch die metallische Phase gegenüber der Lösungsphase negativ aufgeladen. Der einseitige Übergang von Ladungsträgern vom Metall in die Lösung führt zwangsläufig zu einem Überschuß an Elektronen in der einen Phase und zu einem Überschuß an Kationen in der anderen Phase. **An der Phasengrenze findet damit ein Vorgang der Ladungstrennung** statt. Beide Phasen werden durch den Übergang von Ladungsträgern entgegengesetzt aufgeladen.

Wegen der **elektrischen Anziehung der Ladungsträger** verteilen sich die Ladungen nicht gleichmäßig auf das Volumen der Phasen, sondern verbleiben in der Nähe der Phasengrenze. Sie bilden dort eine **Ladungsdoppelschicht**. Durch die elektrische Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen kommt außerdem der einseitige Übergang von Ladungsträgern zum Stillstand, an der Phasengrenze stellt sich ein **Gleichgewicht** ein. Dieses Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, daß in gleichen Zeiten im Mittel gleich viel Metall-Ionen in beiden Richtungen durch die Phasengrenze hindurchtreten.

Bei einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode wird der Übergang von Metall-Ionen aus der metallischen Phase in die Lösungsphase einschließlich der dort stattfindenden Hydratisierung als **Elektrodenreaktion** bezeichnet. Das gilt auch für die Abspaltung von Wassermolekülen von den hydratisierten Metall-Ionen und für den Übergang der Metall-Ionen aus der Lösungsphase in die metallische Phase. Für die Kupfer/Kupfer-Ionen-Elektrode lautet diese Elektrodenreaktion:



Der einseitige Übergang von Metall-Ionen an der Phasengrenze bis zur Einstellung des Gleichgewichts führt zur Ausbildung eines **elektrischen Potentials** zwischen metallischer Phase und Lösungsphase. Dieses

Potential zwischen beiden Phasen wird als **Elektrodenpotential E** bezeichnet. Das Elektrodenpotential ist ein **Ausdruck für die Lage des Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche**. Das Elektrodenpotential hängt bei Metall/Metall-Ionen-Elektroden von der **Art des Metalls**, von der **Konzentration der Metall-Ionen** in der Elektrolytlösung und von der **Temperatur** ab. Die negativ aufgeladenen Ladungsträger in der metallischen Phase auf der einen Seite und die hydratisierten Metall-Ionen auf der anderen Seite der Phasengrenze bilden zusammen die **elektrochemische Doppelschicht**.

