

# Energetische Vorgänge bei der Potentialbildung

1. Jedes Metall besitzt das Bestreben, in wässriger Lösung (homogenes Gemisch), also auch in Wasser (Reinstoff), Ionen zu bilden. Dieses Verhalten wird als **Lösungstension** oder **Lösungsdruck** bezeichnet. Es entspricht im Grunde der in der Natur existierenden **Tendenz zum Ausgleich**: einer hohen Konzentration von Metallteilchen im Metall steht eine geringe oder gar keine Konzentration von Metallteilchen in der Lösung gegenüber.
2. Für jedes Metall gibt es nun eine **charakteristische Lösungstension**: sie hängt ab von der **Energie**, die bei der Bildung eines Metall-Ions gewonnen wird.
3. Die Bildung eines Metall-Ions verläuft nun in mehreren Schritten, wenn man den Weg vom Metallatom im Gitter bis zum in wässriger Lösung gelösten Ion nachvollzieht bzw. umgekehrt. Zunächst befindet sich das Metallatom in einem **metallischen Gitter** im festen Zustand. Um aus diesem herauszukommen, muss das Metallatom in den gasförmigen Zustand eines Metallatoms versetzt werden, es muss also das Gitter verlassen. Weil dieser Vorgang dem Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand entspricht, nennt man ihn **Sublimation** und die dafür aufzuwendende Enthalpie die Sublimationsenthalpie. Die Sublimation ist also ein endothermer Vorgang beim Übergang vom Metallatom im festen zum Metallatom im Gaszustand. Umgekehrt wird diese Sublimationsenthalpie wieder frei, wenn das Metallatom in das Gitter eingebaut wird.

Im nächsten Schritt wird aus dem gasförmigen Metallatom ein gasförmiges Metallion. Dafür müssen ihm ein oder mehrere Elektronen entfernt werden, d.h. es wird ionisiert. Wie viele Elektronen entfernt werden, ergibt sich aus der Gruppenzugehörigkeit bzw. der Zahl der auszutauschenden Elektronen. Da das Metallatom die Elektronen nicht freiwillig hergibt, muss dafür ebenfalls Enthalpie aufgewendet werden: die **Ionisations- oder Ionisierungsenthalpie**. Dieser Vorgang ist also ebenfalls endotherm.

Nun tritt das "gasförmige" Metallion in die wässrige Phase ein, es wird hydratisiert. Aufgrund der Ausbildung der **Hydrathülle** mit den polaren Wassermolekülen (die negativ polarisierten Enden der Wassermoleküle wenden sich dem positiv geladenen Metallion zu) wird die Ladung des Metallions abgeschirmt, der Zustand des Metallions quasi stabilisiert. Bei diesem Vorgang wird Enthalpie nach außen abgegeben, das System also enthalpieärmer. Die Hydratisierung ist immer ein exothermer Vorgang, wenn die Richtung vom Metallatom zum hydratisierten Metallion geht, es wird also **Hydratisierungsenthalpie** frei.

Wenn Metallionen aus der Lösung abgeschieden werden, laufen die Reaktionen und die damit verbundenen Enthalpien umgekehrt: zuerst muss das Ion dehydratisiert werden, dafür muss Enthalpie aufgewendet werden; danach wird das gasförmige Ion de-ionisiert, also reduziert, dabei wird Enthalpie frei und zuletzt wird das Atom in den Metallatom-Gitterverband wieder eingebaut, dafür wird auch Enthalpie frei.

Es hängt nun von diesen drei Enthalpien ab, welches Metall in einem galvanischen System die größere Lösungstension hat. Allgemein kann man feststellen, dass Metallatome umso stärkere Elektronendonatoren, also Reduktionsmittel sind, je kleiner die Ionisierungsenthalpien und je größer die Hydratisierungsenthalpien sind. Aber auch die wesentlich kleineren Sublimationsenthalpien beeinflussen die Lösungstension.

4. Dem Lösungsdruck des Metalls, also dem Bestreben, aus dem festen Zustand in den hydratisierten, gelösten Zustand überzugehen, stehen aber die Metallionen in der Lösung entgegen. Je nach ihrer Konzentration wollen sie mehr oder weniger in den metallischen Zustand zurück, von dem sie zunächst nur elektrostatisch angezogen werden. Je nachdem ist diese "**osmotische Rückführung**" geringer oder stärker.

5. Treten nun endlich die Metallionen aus der festen Phase in die wässrige Phase über, so lädt sich das Metall negativ gegenüber der Lösung auf, weil die Elektronen ja im Metall verbleiben. Diese Aufladung zieht die in der Nähe befindlichen positiven Metallionen an. Der Auflösungsprozess wird jetzt unterbrochen, wenn das elektrische Feld an der Phasengrenze zwischen Metall und Lösung so groß geworden ist, dass die Ionen die Energie zur Durchquerung dieses Feldes nicht mehr aufbringen.

6. An der Oberfläche des Metalles sitzende negative Ladung (zurückgebliebene Elektronen) und dadurch angezogene, hydratisierte Metallkationen bilden nun zusammen die sog. **elektrochemische Doppelschicht**, oder Helmholtz-Schicht. Aufgrund der Wärmebewegung der Teilchen in der Lösung ist diese Doppelschicht nicht völlig starr, die Metallkationen verteilen sich statistisch (diffuse Ladungsverteilung).

7. Die Ausbildung der Doppelschicht gibt eine Erklärung für die Potentialbildung an den Elektroden des Kupfers und des Zinks: An der Kupferelektrode gehen kaum Metallionen in Lösung, so dass im Inneren der Kupfer-Elektrode nur ein geringer "Elektronendruck" herrscht. Beim Zink ist es genau umgekehrt: hier herrscht im Inneren der Elektrode ein hoher Elektronendruck. Werden beide Metalle über einen Draht/Verbraucher miteinander verbunden, dann wandern die Elektronen vom Ort hohen Elektronendrucks zum Ort geringeren Elektronendrucks, also von der Zink- zur Kupferelektrode. Wird dagegen der Elektronendruck stromlos gemessen, dann ist die Differenz zwischen den Elektronendrücken beider Metalle ein Maß für die elektrische Potentialdifferenz.