

Aufgabe 2.1:

Theoretische spezifische Kapazität

Berechnen Sie die theoretische spezifische Kapazität verschiedener Lithium-Ionen-Batterien unter Verwendung der folgenden vereinfachten Summenformeln (Molekulargewichte sind einem Periodensystem zu entnehmen).

- a) $\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$
- b) $\text{LiC}_6 + \text{NiO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiNiO}_2$
- c) $\text{LiC}_6 + \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiMnO}_2$
- d) $\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiFePO}_4$
- e) $\text{LiTiO}_2 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{LiCoO}_2$
- f) $\text{LiTiO}_2 + \text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{LiFePO}_4$

Lösung

Zur Berechnung der spezifischen Kapazität, üblicherweise als Ah/g angegeben muss das Molgewicht der Reaktanden aus den Atomgewichten der Elemente bestimmt werden, sowie die Zahl der Elektronen (Coulomb bzw. Amperesekunden) pro Mol, die Faradaysche Zahl 96500 As/mol, genutzt werden.

Für die Berechnung des Molgewichts der Reaktanden darf nur entweder das Molgewicht der geladenen oder der entladenen Reaktanden verwendet werden, die ja gleich sind.

Tabelle der Atomgewichte (aus Tabellen des Periodensystems) und Molekulargewichte:

Element	Atomgewicht	Molekül	Molgewicht
Li	7		
C	12	C ₆	72
O	16	O ₂	32
Co	59	CoO ₂	91
Ni	59	NiO ₂	91
Mn	55	MnO ₂	87
Fe	56		
P	31	FePO ₄	151
Ti	48	TiO ₂	80

Die spezifische Kapazität ergibt sich dann nach Umrechnung mit der Faradayschen Zahl 96500 As/mol in 26,8 Ah/mol wie folgt:

Batteriesystem	Molgewicht der Reaktanden [g]	Kapazität in Ah/g
a) $\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$	170	0,158
b) $\text{LiC}_6 + \text{NiO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiNiO}_2$	170	0,158
c) $\text{LiC}_6 + \text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiMnO}_2$	166	0,161

d) $\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4$ D $\text{C}_6 + \text{LiFePO}_4$	230	0,117
e) $\text{LiTiO}_2 + \text{CoO}_2$ D $\text{TiO}_2 + \text{LiCoO}_2$	178	0,151
f) $\text{LiTiO}_2 + \text{FePO}_4$ D $\text{TiO}_2 + \text{LiFePO}_4$	238	0,113

Zu beachten ist, dass die Systeme Metalloxid/Graphit nicht nur die höchste spezifische Kapazität haben, sondern auch die höchste Spannung. Entsprechend ist auch eine höhere spezifische Energie dieser Systeme zu erwarten. Die Berechnung einer theoretischen spezifischen Energie erfolgt jedoch nicht, weil es keine thermodynamischen Daten für die Gleichgewichtsspannung der Systeme im vollgeladenen Zustand gibt und somit der Begriff einer theoretischen spezifischen Energie hier im Gegensatz zu Blei-Säure-Batterien nicht einfach anwendbar ist.

Aufgabe 2.2:

Berechnung der Gleichgewichtsspannung

Berechnen Sie für die folgenden Summenreaktion und die Einzelelektrodenreaktionen die Gleichgewichtsspannung und Wärmetönung der Reaktionen.

a) Berechnung auf Basis der vereinfachten Schreibweise der Reaktionen

negative Elektrode: $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

positive Elektrode: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Summenreaktion: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

b) In wässriger Schwefelsäure ist das Schwefelsäuremolekül H_2SO_4 so gut wie vollständig dissoziiert zu HSO_4^- und H^+ , wobei H^+ als H_3O^+ vorliegt; die zweite Protolysestufe (d.h. die Abgabe des zweiten Protons) ist dagegen nur unvollständig.

Eine vereinfachte chemisch korrektere Schreibweise der Reaktion ist deshalb:

negative Elektrode: $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

positive Elektrode: $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Summenreaktion: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

c) Wie lassen sich die Unterschiede der Gleichgewichtsspannungen zwischen der Schreibweise unter a) und b) erklären?

Lösung

Die für diese Aufgabe benötigten Grundgleichungen sind

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \text{ bzw.}$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

$$E_{00} = -\Delta G/nF$$

Weil es diese Werte nur für wässrige Systeme gibt, kann die Berechnung hier nur für Blei-Säure-Batterien durchgeführt werden.

Die Vorzeichenkonvention für Reaktionen $\text{A} + \text{B}$ (Edukte) \rightarrow $\text{C} + \text{D}$ (Produkte) ist:

Summe der thermodynamischen Werte der Produkte

– Summe der thermodynamischen Werte der Edukte.

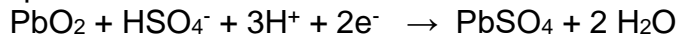
Negative Werte von ΔH und ΔG bedeuten, dass das System Energie verliert und die Reaktion spontan abläuft. In Entladerichtung sind die beiden Werte ΔH und ΔG also negativ.

Aus Tabellenwerken der Chemie können die Werte für ΔH und ΔG für alle Reaktanden bei Standardbedingungen (einmolare Konzentration, 1000mbar, 293 K) entnommen werden. Die im folgenden verwendeten Werte stammen aus dem Lehrbuch von Berndt (siehe Literaturverzeichnis von Kapitel 2):

	H (kJ/mol)	G (kJ/mol)
Pb	0	0
PbO ₂	-277,4	-217,4
PbSO ₄	-919,9	-813,2
H ⁺	0	0
HSO ₄ ⁻	-887,3	-755,4

H ₂ O	-285,8	-237,2
H ₂ SO ₄	-814	-690,1

Für die positive Elektrode



Ergeben sich somit:

$$\text{Enthalpie} \quad dH = -919,9 - 2 \times 285,8 - (-277,4 - 887,3) = -326,8 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{Frei Enthalpie: } dG = -813,2 - 2 \times 237,2 - (-217,4 - 755,4) = -314,8 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{Differenz (reversibel Wärme) bei 293K: } TdS = -12 \text{ [kJ/mol]}$$

Gleichgewichtsspannung bezogen auf einmolare Lösungen:

$$E_{00} = -314,8 / (2 \times 96500) = 1,6314 \text{ [V]}$$

Entsprechend werden die thermodynamischen Daten für die negative Elektrode, die Summenformel sowohl für die vereinfachte Schreibweise als auch die Schreibweise für einmal dissoziierte Schwefelsäureionen HSO₄⁻ berechnet.

Schreibweise	Positive Elektrode				
	ΔH	ΔG			$T\Delta S$
HSO ₄ ⁻	-326,8	-314,8	1,631	V	-12
H ₂ SO ₄	-400,1	-380,1	1,970	V	-20
	negative Elektrode				
	ΔH	ΔG			$T\Delta S$
HSO ₄ ⁻	-32,6	-57,8	0,300	V	25,2
H ₂ SO ₄	-105,9	-123,1	0,638	V	17,2
	Summe				
	ΔH	ΔG			$T\Delta S$
HSO ₄ ⁻	-359,4	-372,6	1,931	V	13,2
H ₂ SO ₄	-506	-503,2	2,608	V	-2,8

Zu beachten ist, dass für beide Schreibweisen die Wärmetönung der positiven Elektrode negativ und die der negativen Elektrode positiv ist. Ein negativer Wert bedeutet, dass die positive Elektrode beim Laden abkühlt. Allerdings ist der Wert so minimal, dass er technisch keine Rolle spielt und messtechnisch nur sehr aufwendig gemessen werden kann.

Hoch konzentrierte Schwefelsäure führt zu einer höheren Spannungslage und, weil das Gewicht für das benötigte Wasser geringer ist, zu günstigeren thermodynamischen Werten und höherer spezifischer Energie. Es sind letztlich praktische Gründe wie der Umgang mit hochkonzentrierter Schwefelsäure und die sehr geringe Ionenleitfähigkeit konzentrierter Schwefelsäure, die die Verwendung hochkonzentrierter Schwefelsäure nicht möglich machen.

c) Die Spannungsdifferenz und somit die deutlich geringere spezifische Energie bei Verwendung der thermodynamischen Werte für einmal dissoziierte Schwefelsäureionen liegt im Energieverlust des Systems bei Mischung von Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure – eine sehr stark exotherme Reaktion.

Aufgabe 2.3:

Berechnung der thermodynamischen Daten für Wasser

Berechnen Sie zusätzlich die Gleichgewichtsspannung und Wärmetönung für die Bildung von Wasser!

Summenreaktion der Knallgasreaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Teilreaktion an der negativen Elektrode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

Teilreaktion an der positiven Elektrode: $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Benötigte thermodynamische Daten nach (Berndt, 1993):

	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
H^+	0	0
H_2O	-285,8	-237,2

Lösung:

Die verwendeten Gleichungen und die Vorzeichenkonvention entsprechen denen von Aufgabe 2.2.

Für die Reaktion an der negativen Elektrode



sind alle thermodynamischen Werte Null. Somit beträgt die Gleichgewichtsspannung 0V und es erfolgt keine Wärmezeugung oder einen Wärmeverbrauch.

Die unterschiedlichen Schreibweisen der Wasserzersetzung bzw. Rekombination (einmal mit einem halben und einmal mit einem ganzen Sauerstoffmolekül) führen bzgl. Spannungslage und Wärmetönung zu gleichen Ergebnissen, weil im einen Fall mit 4 Elektronen, die übertragen werden, gerechnet wird, im zweiten Fall, in dem die thermodynamischen Daten nur die Hälfte betragen, mit 2 Elektronen.

Aus den thermodynamischen Daten der Edukte und Produkte ergeben sich folgende Daten für die Reaktion:

	Enthalpie	Freie Enthalpie	Spannung	TdS
Wasser $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	-571,6	-474,4	1,229	-97,2
oder $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-285,8	-237,2	1,229	-48,6

Die Bildung von Knallgas (Wasserstoff und Sauerstoff) führt zu einer Wärmeabfuhr aus dem System, wobei aber wegen anderer Effekte keine Temperaturabsenkung erfolgt. Bei verschlossenen Blei-Säure-Batterien erfolgt jedoch die interne Rekombination an der negativen Elektrode, so dass verschlossene Batterien deshalb beim Laden wärmer als geschlossene Batterien werden.

Aufgabe 2.4: Theoretische spezifische Energie

Berechnen Sie die theoretischen spezifischen Energie verschiedener Batterietechnologien unter Verwendung der theoretischen spezifischen Kapazitäten aus Aufgabe 2.1. Weil die Gleichgewichtsspannungen in der Literatur nicht genannt werden bzw. nicht aus thermodynamischen Daten berechnet werden können, verwenden Sie stattdessen die Nennspannungen der verschiedenen Materialkombinationen.

Welche Aussagekraft haben diese Werte für Batteriesysteme? Wofür können sie eingesetzt werden?

Lösung

Aus der theoritschen spezifischen Kapazität verschiedener Elektrodenmaterialien aus Aufgabe 2.1 ergeben sich durch Multiplikation mit der Nennspannung folgende Werte:

Batteriesystem	Molgewicht der Reaktanden	Kapazität in Ah/g	Nenn- spannung	Wh/kg
a) $\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \text{ D } \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$	170	0,158	3,6	568
b) $\text{LiC}_6 + \text{NiO}_2 \text{ D } \text{C}_6 + \text{LiNiO}_2$	170	0,158	3,6	568
c) $\text{LiC}_6 + \text{MnO}_2 \text{ D } \text{C}_6 + \text{LiMnO}_2$	166	0,161	3,6	581
d) $\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4 \text{ D } \text{C}_6 + \text{LiFePO}_4$	230	0,117	3,2	373
e) $\text{LiTiO}_2 + \text{CoO}_2 \text{ D } \text{TiO}_2 + \text{LiCoO}_2$	178	0,151	2,5	376
f) $\text{LiTiO}_2 + \text{FePO}_4 \text{ D } \text{TiO}_2 + \text{LiFePO}_4$	238	0,113	2,1	236

Diese Werte als theoretische spezifische Energie zu bezeichnen, ist sicher nicht richtig, weil die Gleichgewichtsspannung nicht genau bekannt ist. Allerdings ist zu beachten, dass auch bei anderen Systemen gelegentlich die Nennspannung statt der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung zur Berechnung der theoretischen spezifischen Kapazität genutzt wird. Für Blei-Säure-Batterien werden z.B. zwei unterschiedliche Werte angegeben (167 Wh/kg bei Verwendung der Nennspannung und einmal 161 Wh/kg bei Verwendung der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung mit einmolarem Elektrolyt).

Trotz dieser grundsätzlichen Problematik eignen sich die Werte jedoch für eine Vorsortierung der zu erwartenden spezifischen Energie für ausgeführte Batteriesysteme, da die unterschiedlichen Gewichte der für Zellen notwendigen passiven Komponenten (Separatoren, Stromkollektoren, Zellgehäuse, Lösungsmittel des Elektrolyten) sich in erster Näherung überall vergleichbar auswirken.

Die ggf. bei der Verwendung von Eisenphosphat als Kathodenmaterial bzw. Titanat als Anodenmaterial zu erwartenden Vorteile bzgl. Sicherheit und Lebensdauer werden somit mit deutlich geringerer spezifischer Energie erkauft.

Aufgabe 2.5:

Lineare Approximation und Tafel-Approximation der BV-Gleichung

Berechnen Sie die Fehler, die bei der Nutzung der linearen Approximation und der Tafel-Approximation statt der BV-Gleichung gemacht werden.

Nehmen Sie folgende Werte an:

Transferkoeffizient: 0,5

Austauschstrom: 1

Anzahl der übertragenen Elektronen: a) 1 und b) 2

Bis zu welcher Ladungsträgerdurchtrittsspannung können Sie die lineare Approximation verwenden und ab wann sollten Sie die Tafel-Approximation nutzen?

Lösung:

Für diese Aufgabe muss die Ladungsträgerdurchtrittsspannung $E-E_0$ in Abhängigkeit vom Strom für die vollständige BV-Gleichung und für beide Näherungen berechnet werden. Die Tafel-Approximation in der üblichen Schreibweise ist für diese Überlegung nicht geeignet, weil die Abhängigkeit der Ladungsträgerdurchtrittsspannung als Logarithmus des Stroms dargestellt wird. Für $E-E_0 = 0$ gibt es somit keine Lösung. Geeigneter ist die Verwendung der BV-Gleichung, bei der jedoch nur eine Reaktionsrichtung betrachtet wird.

Für die folgende Berechnung werden die Faradaysche Zahl (96500 As/mol), die universell Gaskonstante R (8,314 J/mol) und die Temperatur (293 K als üblicher Wert für Standardbedingungen) verwendet.

Im Folgenden ist der Strom für alle drei Berechnungen in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdurchtrittsspannung dargestellt, die Abweichung der beiden Näherungen von der BV-Gleichung und der prozentuale Fehler jeweils auf den aktuellen Wert der BV-Gleichung bezogen.

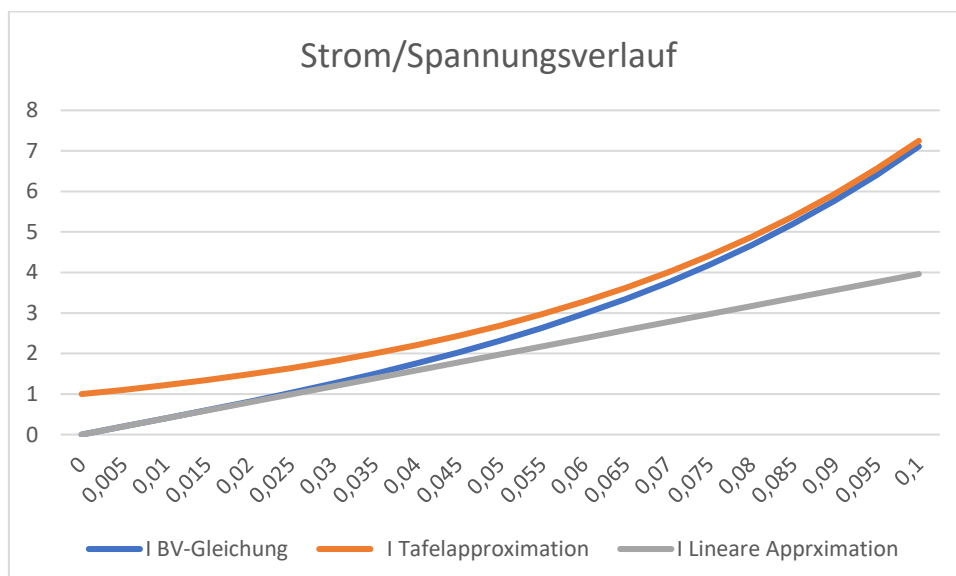


Abb. A2-5.1: Strom in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdurchtrittsspannung bei Berechnung mit der BV-Gleichung, der Tafel-Approximation und der linearen Approximation.($n=1$)

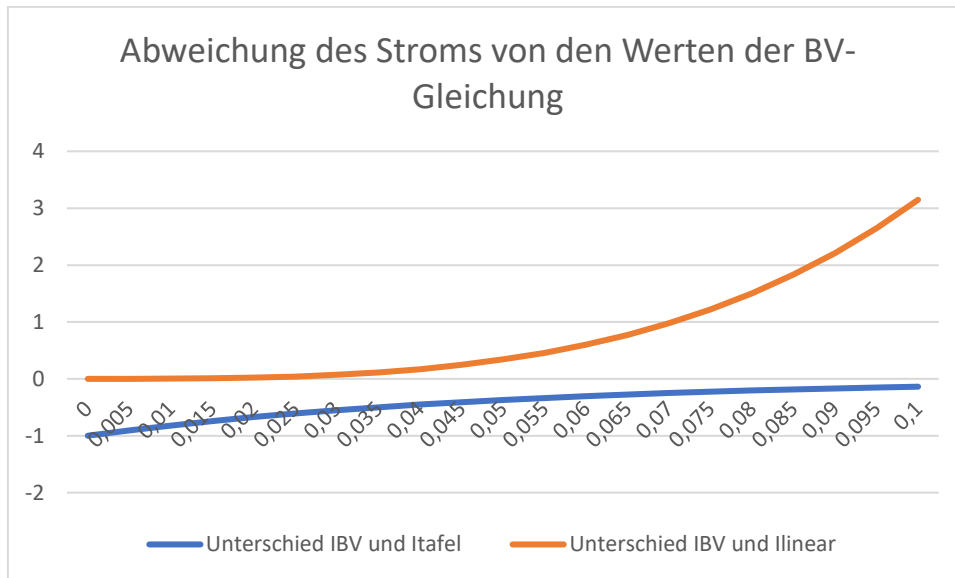


Abb. A2.5.2: Abweichung des Stroms von den Werten nach der BV-Gleichung bei Tafel-Approximation und linearer Approximation.($n=1$).

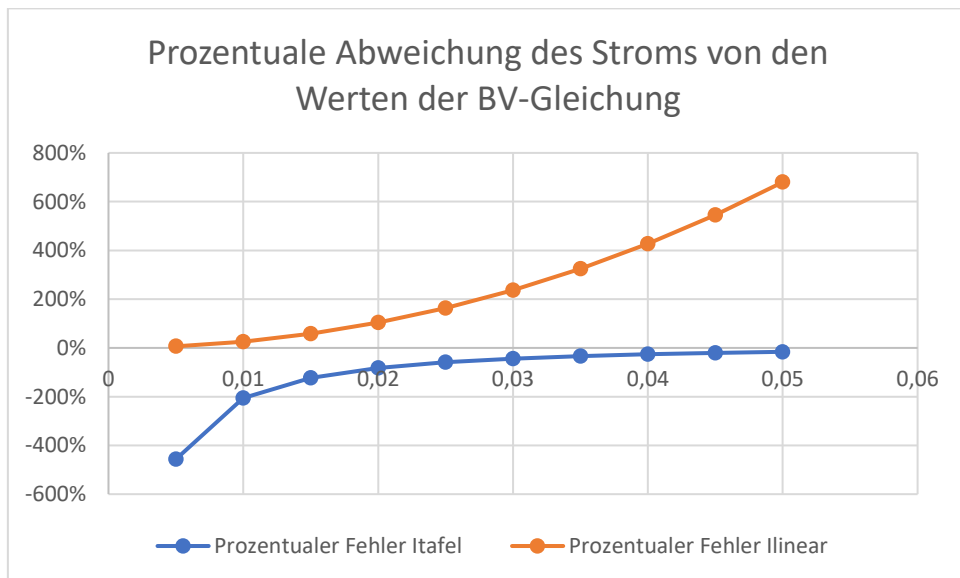


Abb. A2-5.3: Prozentualer Fehler bei Nutzung der Approximationen.($n=1$) im Spannungsbereich bis 0,05V.

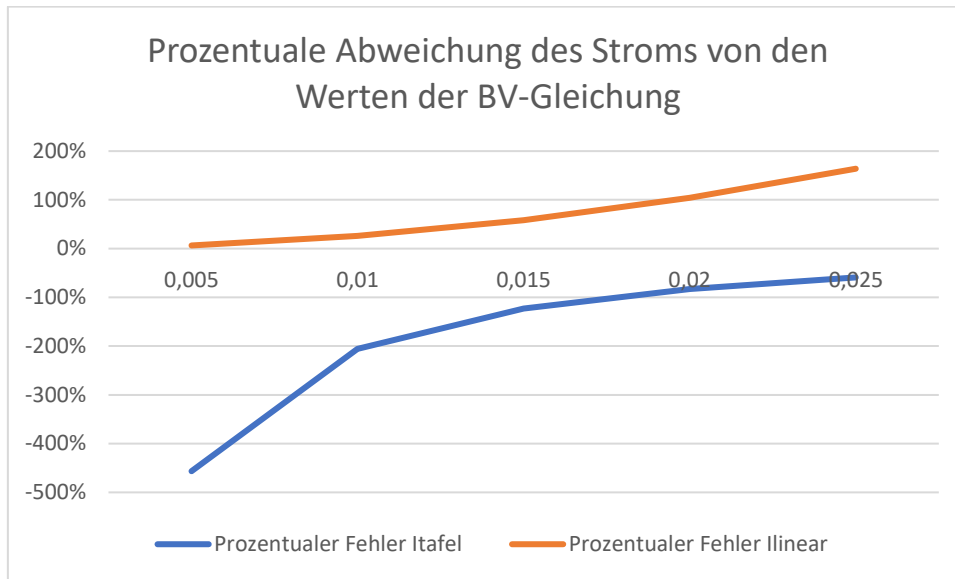


Abb. A2-5.4: Prozentualer Fehler bei Nutzung der Approximationen. (n=1) im Spannungsbereich bis 0,025V.

Zur genaueren Darstellung der in Abbildung 2-5.4 dargestellten prozentualen Abweichung sind die Werte in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle A2-5: Prozentuale Abweichung des Stroms von den Werten der BV-Gleichung bei Verwendung der linearen Approximation für sehr kleine Ströme und der Tafel-Approximation für größere Ströme

E-Eo	Prozentualer Fehler bei Tafelapproximation	Prozentualer Fehler bei linearer Approximation
0,005	-457%	6%
0,01	-206%	26%
0,015	-123%	59%
0,02	-83%	104%
0,025	-59%	164%
0,03	-44%	237%
0,035	-33%	325%
0,04	-26%	428%
0,045	-20%	546%
0,05	-16%	680%
0,055	-13%	831%
0,06	-10%	1000%
0,065	-8%	1189%
0,07	-7%	1397%
0,075	-5%	1626%
0,08	-4%	1879%
0,085	-4%	2155%

0,09	-3%	2458%
0,095	-2%	2788%
0,1	-1,94%	3148%

Bei $E-E_o = 0,05$ V beträgt der Fehler bei der Tafel-Approximation für $n=1$ noch 16%, bei $E-E_o = 0,1$ nur noch 2 %. Bei der linearen Approximation beträgt dagegen der Fehler schon bei $E-E_o = 0,005$ V bereits 6% und steigt dann sehr schnell an. Bei $n=2$ beträgt der Fehler dagegen bei $E-E_o = 0,05$ V für die Tafelapproximation nur 2 % und bei 0,1 V nur noch 0,04%.

In den Abbildungen und Tabellen sind nur die Werte für $n=1$ dargestellt. Weil im Exponenten der BV-Gleichung der Faktor $n \times (E-E_o)$ auftritt, sind die Kurven für $n=1$ und $n=2$ identisch, wenn für $n=2$ die Spannungswerte halbiert werden.

Es zeigt sich somit, dass die Tafel-Approximation bei allen relevanten Strombelastungen verwendet werden darf, die lineare Approximation dagegen nur bei sehr geringen Strömen und einem Wert von $E-E_o$ von weniger als 0,005 V. Diese Werte beziehen sich nur auf eine Elektrode, so dass die Werte für eine Zelle verdoppelt werden müssen.

Als Richtwert kann angenommen werden, dass bei einem Strom von 1C die Zellspannung um ca. 0,15 bis 0,2 V sinkt, entsprechend einer Abnahme der Elektrodenspannung um ca. 0,75 bis 0,1 V. Bis zu Strömen im Bereich von 0,1 C ist somit die Tafelnäherung noch sehr gut geeignet, das Strom-Spannungsverhältnis von Lithium-Ionen-Zellen zu berechnen.

Aufgabe 2.6: Mischpotential

Berechnen Sie das Mischpotenzial der negativen Elektrode einer Blei-Säure-Batterie.

Daten:

	Transferkoeffizient	Austauschstromdichte i_0 [A/m ²]	Gleichgewichtsspannung [V]
Hauptreaktion Pb/PbSO ₄	0,5	$0,5 \cdot 10^{-2}$ A/cm ²	-0,336
Nebenreaktion H ⁺ /H ₂	0,2	$5 \cdot 10^{-9}$ A/cm ²	0

Nehmen Sie einen Quadratmeter effektive Oberfläche an.

I Wie groß ist die Differenz zwischen Gleichgewichtsspannung und dem mittels Referenzelektrode messbaren Mischpotenzial?

Lösung

Haupt- und Nebenreaktionen an einer Elektrode sind elektrisch parallel geschaltete Spannungsquellen mit ihren jeweiligen, durch die BV-Gleichung berechenbaren Innenwiderständen.

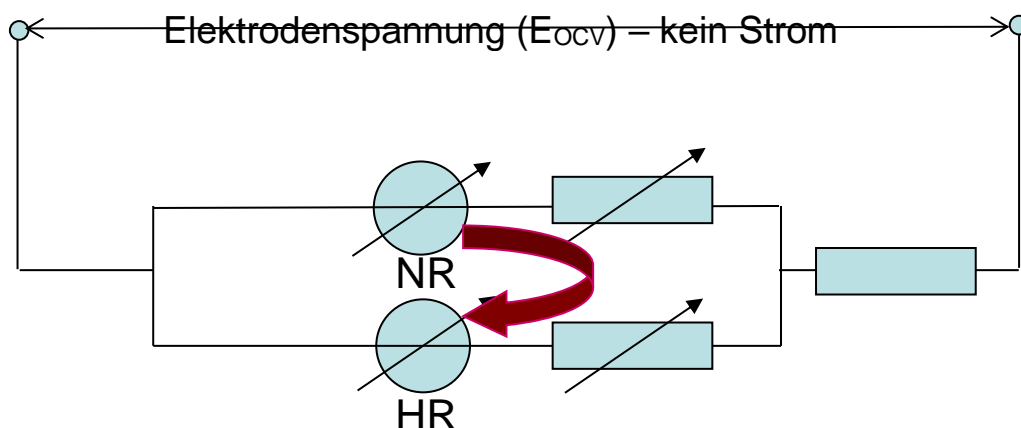


Abb. A2-6.1: Ersatzschaltbild für Haupt- und Nebenreaktionen an einer Elektrode

Die Hauptreaktion hat eine höhere Austauschstromdichte entsprechend einem geringeren Innenwiderstand als die Nebenreaktion und läuft deshalb in Entladerichtung ab. Ihre Energie treibt die Nebenreaktion an und versorgt sie mit Ionen und Elektronen.

Die Wahl der Elektrodenfläche zur Berechnung der Ströme ist für die Berechnung des Mischpotentials völlig unbedeutend und ist nur bei Nutzung des Stoffumsatzes, z.B. zur Berechnung des erzeugten Gasvolumens wichtig.

Zur Berechnung des Mischpotentials müssen die Kirchhoffschen Gleichungen für das obige Ersatzschaltbild gelöst werden. Weil es keine Knoten gibt (der Laststrom bzw. Ladegerätestrom ist Null), kann vereinfachend von folgendem ausgegangen werden. Der durch den Hauptreaktionspfad fließende Strom ist betragsmäßig identisch zu dem durch den Nebenreaktionsstrompfad fließende Strom. Beide werden durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben. Für die Hauptreaktion kann die lineare Approximation verwendet werden, weil eine nur sehr geringe Verschiebung von der Gleichgewichtsspannung erwartet werden kann, und für die Nebenreaktion die Tafelapproximation, weil die Abweichung von der Gleichgewichtsspannung sehr groß ist.

$$|I_{HR}| = |I_{o,HR} \times A \times \alpha_{HR} nF/(RT) \times (E - E_{o,HR})| = |I_{NR}| = |I_{o,NR} \times A \exp(\alpha_{NR} nF/(RT) \times (E - E_{o,NR}))|$$

Zur Vereinfachung wird als Konvention: $n = 2$ für beide Reaktionen gewählt und der Absolutwert des Stroms verwendet.

Die Elektrodenspannung E muss für beide Reaktionen gleich sein. Es kann angenommen werden, dass die Fläche A für beide Reaktionen gleich ist. α_{HR} kann als 0,5 angenommen werden, weil die Hauptreaktion symmetrisch sowohl in Lade- als auch Entladerichtung gleich gut abläuft (Bedingung für Akkumulator).

Die Lösung von

$$|I_{HR}| = |I_{o,HR} \times A \times \alpha_{HR} nF/(RT) \times (E - E_{o,HR})| = |I_{NR}| = |I_{o,NR} \times A \exp(\alpha_{NR} nF/(RT) \times (E - E_{o,NR}))|$$

ergibt unter Einsetzen der obigen Werte eine Lösung für $E = 0,32999$ statt 0,33 Volt. Die Verschiebung der Gleichgewichtsspannung beträgt somit nur 0,01 mV. Aus praktischen Gründen besteht somit kein relevanter Unterschied zwischen der Gleichgewichtsspannung der Elektrode und ihrem Mischpotential. Die in dem Lehrbuch durchgehend gemachte Unterscheidung zwischen Ruhespannung und Gleichgewichtsspannung ist der für ein Lehrbuch erforderlichen konzeptionellen Präzision geschuldet.