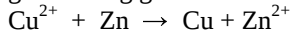


3.4. Elektrochemie

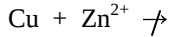
3.4.1. Die Redoxreihe der Metalle

Verschiedene Metallbleche in entsprechende Ionenlösungen tauchen

Taucht man ein Zinkblech in eine Cu^{2+} -haltige Lösung, so scheidet sich elementares Kupfer Cu auf dem Blech ab; gleichzeitig gehen Zn^{2+} -Ionen in Lösung:



Taucht man umgekehrt ein Kupferblech in eine Zn^{2+} -haltige Lösung, so findet keine Reaktion statt:



Die Metalle lassen sich nach ihrem edlen Charakter in der **Redoxreihe der Metalle** einordnen: das Ion des edleren Metalls oxidiert das unedlere Metall, aber nicht umgekehrt:

	Cu	Pb	Zn
Cu^{2+}		+	+
Pb^{2+}	–		+
Zn^{2+}	–	–	

+ : Abscheidung

– : keine Abscheidung

Redoxreihe der Metalle

$\text{Na}/\text{Na}^+ \dots\dots\dots \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \dots\dots\dots \text{Pb}/\text{Pb}^{2+} \dots\dots\dots \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \dots\dots\dots \text{Au}/\text{Au}^{3+}$

unedler Charakter
kleine Ionisierungsenergie
Metall ist starkes
Reduktionsmittel

edler Charakter
große Ionisierungsenergie
Ion ist starkes
Oxidationsmittel

Übungen: Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 1

3.4.2. Galvanische Elemente

Beispiele: Zitronenmotor, Voltasche Säule, Daniell-Element

Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiel 1 (Daniell-Element)

Aufbau eines galvanischen Elementes

Bei galvanischen Elementen sind **Oxidationsvorgang und Reduktionsvorgang räumlich getrennt**, so dass der Elektronenfluss durch einen zwischengeschalteten Verbraucher genutzt werden kann. Ein galvanisches Element (**galvanische Zelle**) setzt sich aus zwei **Halbzellen** zusammen. Jede Halbzelle besteht aus einer **Elektrode**, die in eine Salzlösung (**Elektrolyten**) taucht. Die Elektroden sind über den **Verbraucher** elektrisch leitend miteinander verbunden. Die Elektrolyten stehen ebenfalls über eine poröse Wand (**Diaphragma**) in Kontakt. Das Diaphragma verzögert die **Durchmischung** der beiden Elektrolyten. Dadurch wird verhindert, dass die Ionen einer Halbzelle direkt mit der Elektrode der anderen Halbzelle in Berührung kommen. Der **Innenwiderstand** des galvanischen Elementes wird durch die gehemmte Ionenwanderung allerdings beträchtlich erhöht.

Schreibweise:

links das **unedlere** Redoxpaar $\text{red}_1|\text{ox}_1$, bei dem die **Oxidation** stattfindet (**Anode**)

rechts das **edlere** Redoxpaar $\text{red}_2|\text{ox}_2$ bei dem die **Reduktion** stattfindet (**Kathode**)



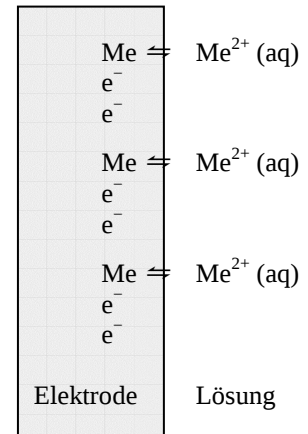
Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiele 2 und 3

3.4.3. Die erweiterte Redoxreihe

Experimente zur Redoxreihe

Elektrochemisches Gleichgewicht

Der Elektronenfluß in einer galvanischen Zelle wird durch eine Spannung zwischen den Halbzellen hervorgerufen. In jeder Halbzelle treten durch die Phasengrenze fest/flüssig ständig Metall-Ionen in beiden Richtungen hindurch: $\text{Me (s)} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^- \text{ (s)}$, wobei s = solid = im Metallgitter der Elektrode, aq = gelöst in Wasser. Überwiegt zunächst die Abgabe von Metall-Ionen aus der festen in die flüssige Phase (**Hinreaktion = Lösungsvorgang**), so lädt sich die feste Phase infolge der zurückgebliebenen Elektronen gegenüber der flüssigen Phase **negativ** auf. Die negative Aufladung hemmt die Hinreaktion und begünstigt umgekehrt die Anlagerung von Metallkationen an der Elektrode (**Rückreaktion = Abscheidungsvorgang**). Schließlich stellt sich ein **elektrochemisches Gleichgewicht** ein, bei dem Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen. An der Phasengrenze entsteht eine elektrische Doppelschicht aus negativen und positiven Ladungsträgern. NERNST beschrieb diese Vorgänge anschaulich als **Gleichgewicht zwischen dem Lösungsdruck und dem Abscheidungsdruck** eines Metalls. Nach Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts sind die Elektroden unterschiedlicher Halbzellen verschieden aufgeladen, zwischen ihnen ist eine Spannung messbar.

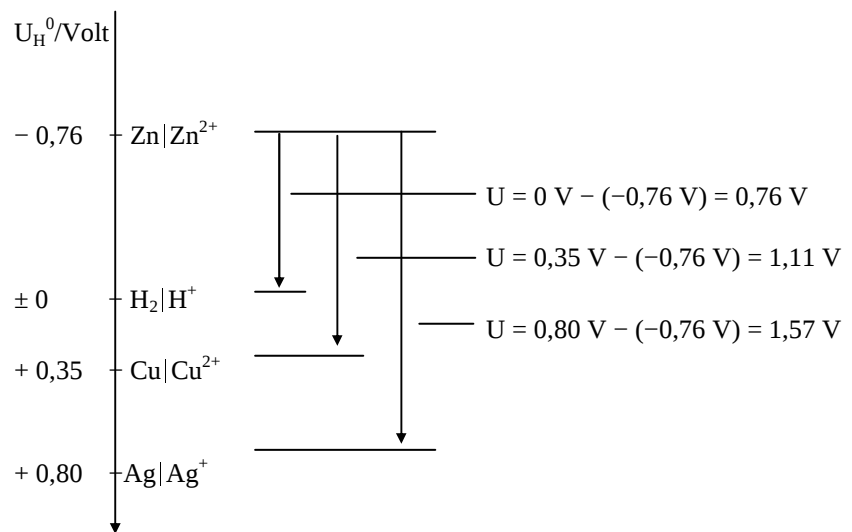


Potential und Spannung

Die **Aufladung** der Elektrode in einer Halbzelle führt zur Ausbildung eines **elektrischen Potentials (Elektronendruck)**. Ladungen bzw. Potentiale selbst sind aber nicht direkt messbar. Physikalische Messgeräte können nur **Ströme** messen, die zwischen zwei unterschiedliche geladenen Polen aufgrund einer **Potentialdifferenz = Spannung (Differenz der Elektronendrucke)** fließen. Mit Hilfe des gemessenen Stromes kann man dann auf die Spannung zwischen den beiden Polen zurück schließen.

Bezugshalbzellen

Um die elektrischen Potentiale verschiedener Redoxpaare miteinander vergleichen zu können, kombiniert man die entsprechenden Halbzellen jeweils mit der gleichen **Bezugshalbzelle** zu einer galvanischen Zelle und misst die **Zellspannung**. Verwendet man z.B. eine $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ -Halbzelle als Bezug, so könnte man alle anderen Halbzellen gemäß ihrer Zellspannung zum $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ -Element in einer Reihe anordnen. Den **edleren** Halbzellen (Cu wird oxidiert) könnte man ein **positives** Vorzeichen zuordnen, den **unedleren** Redoxpaaren (Cu^{2+} wird reduziert) ein **negatives** Vorzeichen.



Die Standard-Wasserstoff-Halbzelle

Die Zellspannung von Redoxpaaren gegenüber $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ist zwar einfach zu messen, in der Praxis jedoch eher selten von Interesse. Von überragender praktischer Bedeutung ist dagegen das Verhalten von Metallen gegenüber H_3O^+ -Ionen (**Korrosion durch Säuren!**). Man hat sich daher auf die **Standard-Wasserstoffhalbzelle $\text{H}_2|\text{H}^+$** als Bezugshalbzelle geeinigt: Ein platinisiertes Platinblech taucht bei 25°C in eine saure Lösung mit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/l}$. Das Blech wird bei normalem Luftdruck (1,013 hPa) von Wasserstoff-Gas H_2 umspült. Die Platin-Elektrode adsorbiert an ihrer Oberfläche Wasserstoff. Ähnlich wie bei Metall-Halbzellen stellt sich an der Platinoberfläche ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen adsorbierten H_2 -Molekülen und hydratisierten H_3O^+ -Ionen ein. Der Elektronenaustausch findet an der Oberfläche des Platins statt, dadurch erhält die Platin-Elektrode ein bestimmtes elektrisches Potential. Mit ähnlichen Anordnungen lassen sich auch andere **Nichtmetall-Redoxpaare** wie z.B. $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$ mit der Standard-Wasserstoff-Halbzelle vergleichen.

Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiele 4 – 6

Das Standard-Normalpotential U_H^0 eines Redoxpaares $\text{red}|\text{ox}$ ist die Spannung der Zelle $\text{H}_2|\text{H}^+||\text{red}|\text{ox}$ unter Normalbedingungen (Alle Gase mit $p = 1 \text{ bar}$, alle Ionen mit $c = 1 \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

- $\text{red}|\text{ox}$ **unedler** als $\text{H}_2|\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{red}$ wird **oxidiert** $\Leftrightarrow \text{red}|\text{ox}$ ist **Minuspol** $\Leftrightarrow U_H^0 < 0$
- $\text{red}|\text{ox}$ **edler** als $\text{H}_2|\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ox}$ wird **reduziert** $\Leftrightarrow \text{red}|\text{ox}$ ist **Pluspol** $\Leftrightarrow U_H^0 > 0$

Die erweiterte Redoxreihe

Mit Hilfe der Redoxreihe lässt sich für zwei beliebige Redoxpaare $\text{red}_1|\text{ox}_1$ und $\text{red}_2|\text{ox}_2$ vorhersagen, in welche Richtung die vier Partner miteinander reagieren:

- Das Redoxpaar mit dem **größeren** Standardpotential (also das **untere** in der Spannungsreihe) besitzt das stärkere Oxidationsmittel und wird **reduziert**.
- Das Redoxpaar mit dem **kleineren** Standardpotential (also das **obere** in der Spannungsreihe) besitzt das schwächere Oxidationsmittel und wird **oxidiert**.

Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 2

3.4.4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

Konzentrationszelle $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,01 \text{ mol/l})||\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,1 \text{ mol/l})$

Mit wachsender Konzentration der Metallionen Me^{2+} in der Lösung wird der **Abscheidungsprozess** $\text{Me}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Me}$ begünstigt und der **Lösungsprozess** $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 \text{e}^-$ gehemmt. Dadurch wächst die negative Ladung in der Elektrode an, das Elektrodenpotential sinkt und die Halbzelle erhält einen unedleren Charakter. Diese Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials wird durch die **Nernstsche Gleichung** beschrieben:

Nernstsche Gleichung

Eine Halbzelle, in der die Reaktion $a \text{A} + b \text{B} + \dots \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D} + \dots + n \text{e}^-$ abläuft, hat das Redoxpotential $U = U_H^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d \cdot \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots}$. Dabei werden nur die **Maßzahlen** der Konzentrationen in mol/l eingesetzt und für Feststoffe

wird jeweils die Konzentration 1 mol/l angenommen. Für die häufig verwendeten Halbzellen des Typs $\text{Me}|\text{Me}^{2+}$ mit $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + 2 \text{e}^-$ vereinfacht sich die Nernstsche Gleichung auf $U = U_H^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Me}^{2+}]}{1} = U_H^0 + 0,03 \text{ V} \cdot \log [\text{Me}^{2+}]$.

Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiel 7

Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 3

Konzentrationsbestimmung mit galvanischen Elementen und pH-Elektroden

Mit Hilfe einer **Konzentrationszelle** $\text{Me}|\text{Me}^{2+}(c)||\text{Me}|\text{Me}^{2+}(c_0)$ mit angeschlossenem Voltmeter lässt sich die unbekannte Konzentration c anhand der abgelesenen Spannung U einfach und schnell bestimmen. Verwendet man in der rechten Halbzelle z.B. $c_0 = 1 \text{ mol/l}$, so ergibt sich der einfache Zusammenhang $U = 0,03 \log c$ bzw. $c = 10^{U/0,03}$.

Die mit Abstand häufigste Anwendung dieses Prinzips ist die **pH-Elektrode** $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{H}^+(c)||\text{H}^+(c_0)|\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$. Die Umwandlung des Konzentrationsgefälles in einen Potentialgefälle (=Spannung) erfolgt bei diesen Zellen jedoch nicht an den Elektroden, sondern am Diaphragma, das als **semipermeable Membran** ausgebildet ist. Dieses spezielle Diaphragma lässt im wesentlichen nur H^+ -Ionen passieren, hält aber die dazugehörigen Gegenionen (Säurereste oder OH^-) zurück. Die überzähligen H^+ -Ionen ziehen die negativ geladenen Cl^- -Ionen aus dem AgCl an, welche wiederum Ag^+ freisetzen, die an der Ag -Elektrode unter Aufnahme eines Elektrons zu Ag reduziert werden. Auf der Seite mit der geringeren H^+ -Konzentration entsteht also ein positives Potential und umgekehrt auf der Seite mit der größeren H^+ -Konzentration ein negatives Potential. Das **Diffusionsgleichgewicht** an der semipermeablen Membran entspricht genau dem Gleichgewicht zwischen Lösungsdruck und Abscheidungsdruck an einer Elektrode und lässt sich daher ebenfalls durch die **Nernstschen Gleichung** beschreiben: $U = 0,059 \text{ V} \cdot \log c/c_0 = 0,059 \text{ V} \cdot (\text{pH}_0 - \text{pH}) = 0,059 \text{ V} \cdot (7 - \text{pH})$, falls $\text{pH}_0 = 7$.

Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiel 8

3.4.5. Batterien

- Aufgesägte Batterien vorstellen, Leclanché-Element im Becherglas
- Beispiele zu galvanischen Elementen Beispiel 7
- Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 4

3.4.6. Korrosion und Lokalelemente

- Eisennägel mit Kupfer in Phenolphthalein /Kaliumhexacyanoferrat einlegen
- Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 5

3.4.7. Elektrolyse

- Beispiele zur Elektrolyse
- Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 6

3.4.8. Akkumulatoren

- Beispiele zu Akkumulatoren
- Aufgaben zur Elektrochemie Nr. 7

3.4.9. Die thermodynamische Herleitung der Nernstschen Gleichung

Nach Abschnitt 3.7.4. im Kapitel 3.3. Thermodynamik ist das chemische Potential G_A der Ionensorte A mit dem Molenbruch x_A unter Standardbedingungen

$$G_A = G_{Af}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A).$$

Dabei ist G_{Af}^0 die molare freie Standard-Bildungsenthalpie von A. G_A beschreibt die **elektrische Arbeit**, die aufgewendet werden muss, um zunächst 1 mol A unter Standardbedingungen aus den Elementen herzustellen (G_{Af}^0) und anschließend im Reaktionsgemisch mit dem Molenbruch x_A zu verteilen ($R \cdot T_0 \cdot \ln(x_A)$). Wenn x_{A0} der zur Konzentration 1 mol/l gehörige Molenbruch ist, kann man erweitern zu

$$\begin{aligned} G_A &= G_{Af}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_{A0}) + R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{x_A}{x_{A0}}\right) \\ &= G_{Af}^0 + R \cdot T_0 \cdot \ln(x_{A0}) + R \cdot T_0 \cdot \ln[A]. \end{aligned}$$

Dabei ist [A] die Maßzahl der molaren Konzentration von A. Wird eine Formelumsatz von Δx mol gemäß der Reaktionsgleichung $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots + n e^-$ umgesetzt, so ist die dabei umgesetzte maximale elektrische Arbeit

$$\Delta x \cdot \Delta G^0 = \Delta x \cdot (c \cdot G_{Cf}^0 + d \cdot G_{Df}^0 + \dots - a \cdot G_{Af}^0 - b \cdot G_{Bf}^0 - \dots) + \Delta x \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{x_{C0}^c \cdot x_{D0}^d \cdot \dots}{x_{A0}^a \cdot x_{B0}^b \cdot \dots}\right) + \Delta x \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}\right).$$

Bezieht man diese elektrische Arbeit auf eine Ladung von 1 Coulomb, so erhält man das elektrische Potential der Halbzelle U_H . Bei einem Formelumsatz von $\Delta x = 1$ mol würde eine Ladung von $n \cdot F = n \cdot 96500$ C/mol umgesetzt werden, wobei F die Faraday-Zahl ist. Man wählt also $\Delta x = 1/n \cdot F$ und erhält

$$U_H = \frac{1}{n \cdot F} \cdot (c \cdot G_{Cf}^0 + d \cdot G_{Df}^0 + \dots - a \cdot G_{Af}^0 - b \cdot G_{Bf}^0 - \dots) + \frac{R \cdot T_0}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{x_{C0}^c \cdot x_{D0}^d \cdot \dots}{x_{A0}^a \cdot x_{B0}^b \cdot \dots}\right) + \frac{R \cdot T_0}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}\right).$$

Die ersten beiden Summanden geben das Standard-Normalpotential U_H^0 der Halbzelle bei Konzentrationen von 1 mol/l an. Der konzentrationsabhängige dritte Summand wird auf dekadischen Logarithmus umgerechnet und erhält dann die bekannte Gestalt:

$$\begin{aligned} U_H &= U_H^0 + \frac{R \cdot T_0}{n \cdot F} \ln\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}\right) \\ &= U_H^0 + \frac{R \cdot T_0}{n \cdot F \cdot \ln(10)} \log\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}\right) \\ &= U_H^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log\left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}\right). \end{aligned}$$