

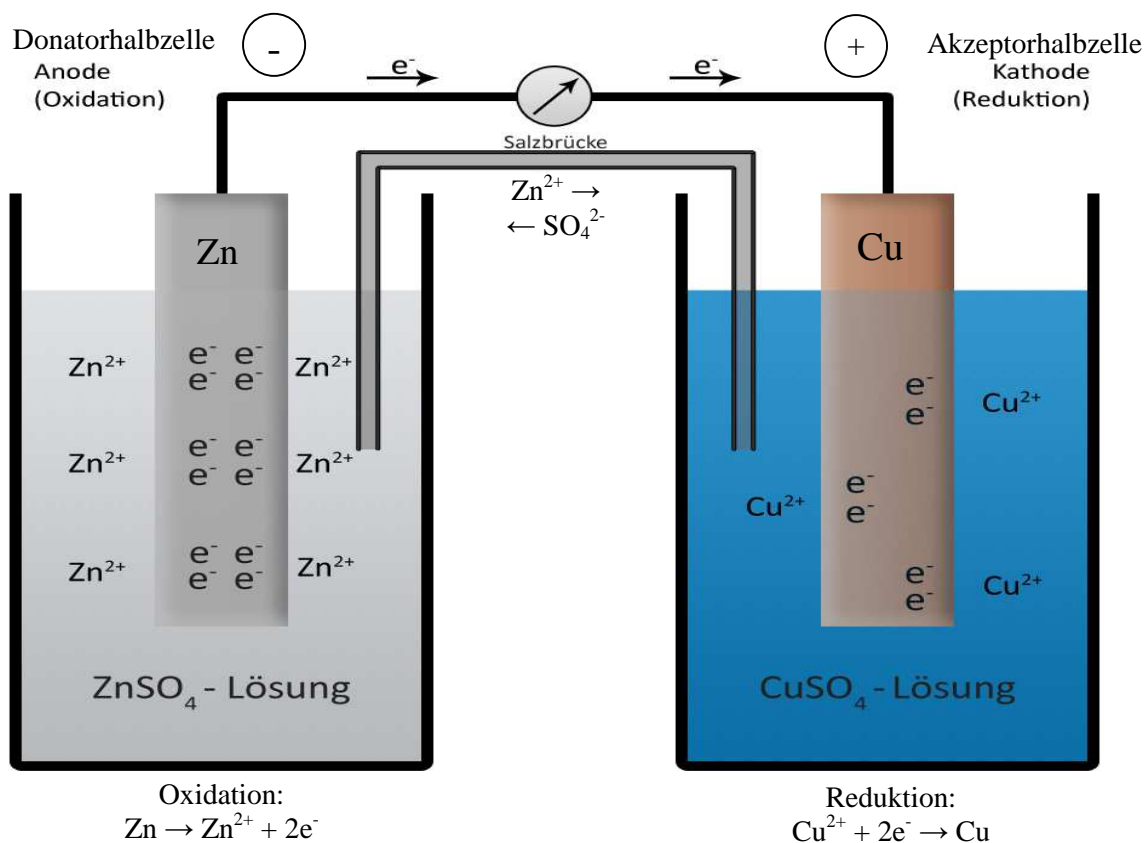
Die Grundlagen der Elektrochemie

von Katharina Koops

Die Elektrochemie ist die chemische Erzeugung und Nutzung von elektrischer Energie in Form von elektrischem Strom. Grundgedanke ist es, die Elektronen, die bei jeder normalen Redox-Reaktion ausgetauscht werden, über ein Kabel umzuleiten, d.h. die Reaktionspartner voneinander zu trennen. Das Galvanische Element ist solch eine Anordnung, die chemisch Strom erzeugen kann, indem sie die Redox-Partner voneinander trennt.

Galvanisches Element

Beim Galvanischen Element werden zwei Stoffe, meist Metalle, in ihre jeweilige Ionen-Salz-Lösung getaucht und mit einer Salzbrücke, auch Elektrolytbrücke genannt, verbunden. Die beiden getrennten Metall-Metallsalz-Gefäße nennt man Halbzellen. In der einen Halbzelle erfolgt die Oxidation (Elektronenabgabe), in der anderen die Reduktion (Elektronenaufnahme), je nachdem, welcher Stoff edler ist.



Das Daniell-Element

Sind diese beiden Stoffe Zink und Kupfer, so nennt man das Galvanische Element auch „Daniell-Element“. Beide Metalle oxidieren, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen, wodurch positive Kationen entstehen in Lösung gehen. Im Metall bleiben deren negative Elektronen zurück – es bildet sich eine Doppelschicht (s.u.). Der unedlere Stoff, in diesem Fall Zink, oxidiert stärker – man sagt, er hat einen höheren Lösungsdruck – und hat daher einen Elektronenüberschuss im Gegensatz zum edleren Kupfer. Elektronen fließen vom Zink zum Kupfer – es wird **elektrische Arbeit** geleistet. Zum Ladungsausgleich fließen Zink-Kationen über die Salzbrücke zur Kupfer-Lösung – es wird **osmotische Arbeit** geleistet. Die osmotische Arbeit entspricht genau der elektrischen Arbeit (s. thermodynamische Herleitung der Nernst-Gleichung).

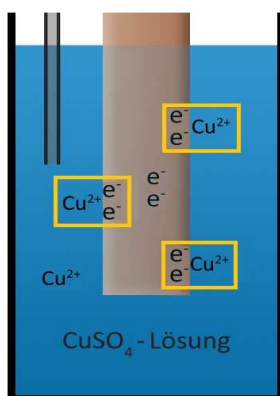
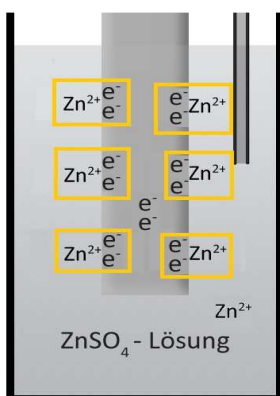
Spannungsmessung

Wenn man nun die beiden Metalle miteinander verbindet, misst man eine Spannung. Der unedlere Stoff ist dabei der Minus-Pol, weil dort ein Elektronenüberschuss herrscht. Die Elektronen bewegen sich immer vom Minus- zum Plus-Pol. Im edleren Stoff findet dann eine Reduktion statt. Es bildet sich somit neues elementares Kupfer. Zink ist also die Donatorhalbzelle (Anode = Ort der Oxidation), weil dort Zink zu Zinkkationen oxidiert, die Zinkelektrode löst sich dabei langsam auf. Beim Kupfer dagegen reduzieren sich die Elektronen mit den Kupferkationen wieder zu elementarem Kupfer, die Kupferelektrode vergrößert sich also. Kupfer ist die Akzeptorhalbzelle (Kathode = Ort der Reduktion).

Kreislauf von Elektronen und Ionen

Damit nun aber ein Stromfluss gewährt werden kann, müssen die neu entstandenen Zinkkationen als Ladungsausgleich in die Kupfersulfatlösung und im Gegenzug negative Sulfat-Anionen in die Zinksulfatlösung über die Salzbrücke wechseln. Sonst würde die Kupfersulfatlösung sehr schnell keine Kationen mehr besitzen, sondern nur noch Anionen. In der Zinksulfatlösung wäre im Gegenzug ein Kationenüberschuss - es befänden sich also nur noch positive Ladungen dort. Diese Ladungstrennung verhinderte eine weitere Reduktion und Oxidation.

Die elektrochemische Doppelschicht



Kräfte an der elektrochemischen Doppelschicht

Wenn Metalle in Wasser getaucht werden, neigen sie dazu, Ionen an die Flüssigkeit abzugeben. Die Metall-Atome geben ihre Außenelektronen ab und gehen als Kationen in Lösung. Das Zink wird wie das edlere Kupfer oxidiert ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$), da es aber unedler ist, gehen mehr Zink-Ionen in Lösung und es bleiben mehr Elektronen in der Elektrode zurück. Die elektrochemische Doppelschicht besteht aus den Kationen in der Lösung und den Elektronen im Metall, die sich auf Grund

ihrer gegensätzlichen Ladungen anziehen und eine Schicht an den Rändern des Metalls bilden.

Doch warum reduzieren sie nicht wieder zu elementaren Stoffen? Dies lässt sich über die Kräfte erklären, die auf die Kationen wirken. Zuvor waren die Kationen im elementaren Zustand im Metall. Die Kraft, die die Atome oxidieren ließ, heißt **Lösungsdruck**. Dieser ist umso größer, je unedler der Stoff ist. Doch trotz dieser Kraft können sich die Kationen nicht sehr weit vom Metall wegbewegen. Also wirkt noch eine weitere Kraft auf die Kationen: der **Abscheidungsdruck**. Dabei werden die Kationen wieder zu elementarem Metall reduziert: Sie nehmen Elektronen auf ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$). Der Abscheidungsdruck ist abhängig von der Anzahl der Kationen in der Lösung.

Es stellt sich schließlich ein Gleichgewicht von Lösungs- und Abscheidungsdruck ein.

Potential der elektrochemischen Doppelschicht

Zunächst ist der Lösungsdruck aber erst stärker als der Abscheidungsdruck. Es gelangen immer mehr Kationen in die Lösung, wodurch der Abscheidungsdruck steigt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die Ladungstrennung von den Elektronen in der Elektrode und den Kationen außen an der Elektrode ruft das Potential der Doppelschicht hervor. Die Differenz aus Lösungsdruck und Abscheidungsdruck ist für diese Ladungstrennung verantwortlich und erzeugt damit letztlich das Potential der Doppelschicht.

Je unedler ein Stoff ist, desto größer ist seine Differenz zwischen Lösungs- und Abscheidungsdruck.

Elektrochemische Spannungsreihe

Redoxpaar

Ein Redoxpaar besteht aus einem Stoff und dessen Ionen. Dies müssen nicht nur Metalle sein, sondern können auch Nichtmetalle oder sogar ein Ionenpaar eines Stoffes sein, z.B. NO_2^{1-} (Nitrit)/ NO_3^{1-} (Nitrat). Im Beispiel des Daniell-Element kombiniert man Zink und sein Kation Zn^{2+} mit Cu/Cu^{2+} . Also besteht ein Galvanisches Element immer aus zwei Redoxpaaren in den beiden zwei Halbzellen. Die hieraus resultierende Spannung hängt im Wesentlichen von der Wahl der beiden Redoxpaare ab.

Bezugs-Redoxpaar

Da das Potential eines Redoxpaares nur vergleichend zu einem anderen Redoxpaar gemessen werden kann, muss als Erstes willkürlich ein Nullpunkt festgesetzt werden. Dieser Referenzstoff ist Wasserstoff H_2/H^+ . Man misst das Potenzial des Wasserstoffs in der so genannten Wasserstoff-Normalhalbzelle, in der Wasserstoff eine Platinelektrode umspült, die in 1-molarer Salzsäure steht.

Standardisierung

Die Werte werden alle bei 298 K (=25 °C), 1013hPa Luftdruck und in der jeweiligen korrespondierenden Ionen-Salzlösung von 1 mol/l gemessen.

Einordnung

Wenn der gemessene Wert negativ ist, ist der Stoff unedler als Wasserstoff. Je negativer der Wert ist, desto besser ist dieser Stoff als Elektronendonator geeignet. Zur Erinnerung, die Donatorhalbzelle entspricht dem Minus-Pol des elektrischen Stromflusses. Wenn der Wert positiv ist, ist der Stoff edler als Wasserstoff und somit gut als Akzeptor geeignet (Pluspol). Die Stoffe mit einem hohen Potenzial können die mit einem niedrigen oxidieren.

Beispiele einiger Standard-Redox-Potenziale

| | |
|--|---------------|
| $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ | -3,04 V |
| $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ | -2,71 V |
| $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -2,36 V |
| $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -1,6 V |
| $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -1,18 V |
| $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,763 V |
| $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,40 V |
| $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,126 V |
| $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | 0,00 V |
| $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ | +0,337 V |
| $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ | +0,799 V |
| $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ + \text{e}^-$ | +0,854 V |
| $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ | +1,2 V |
| $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$ | +1,5 V |
| $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$ | +2,87 V |

↑ unedel (= gutes Reduktionsmittel)

↓ edel (= gutes Oxidationsmittel)