

---

# Elektrochemie

Jonathan Pagelsdorf



# Inhaltsübersicht

---

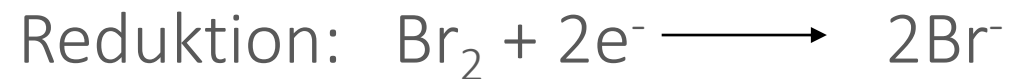
1. Redoxreaktionen
2. Galvanische Zelle
3. Elektrodenpotential
4. Berechnung der Zellspannung
5. Elektrolyse
6. Korrosion & Korrosionsschutz
7. Batterien & Akkumulatoren



# 1. Redoxreaktionen

Redox-Reaktionen sind Elektronenübergangsreaktionen

Ein Teilchen kann nur ein Elektron abgeben, wenn ein anderes Teilchen dieses aufnimmt.



Teilchenpaare bezeichnet man als **Redoxpaar**

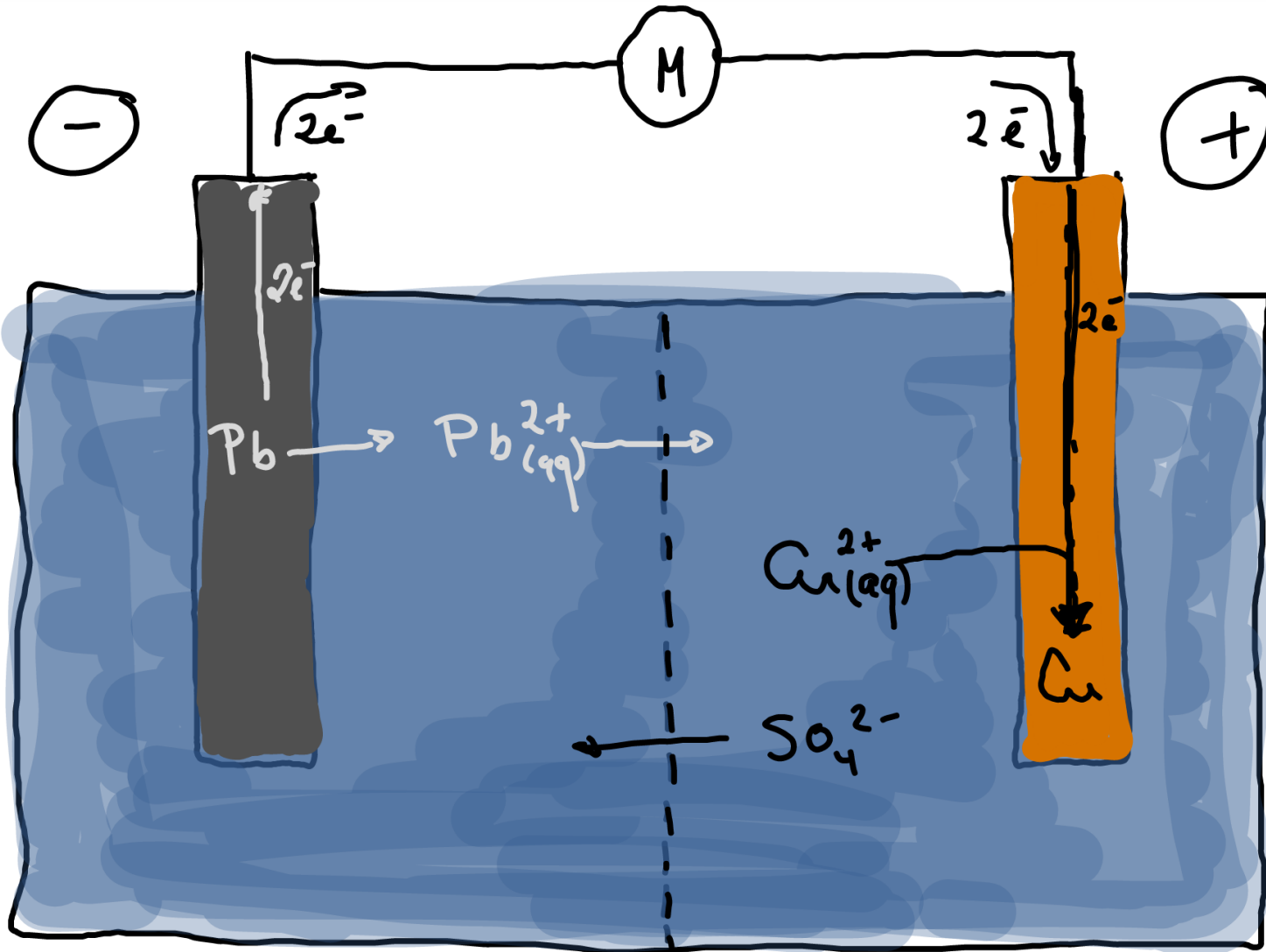


# 1. Redoxreaktionen - Donator-Akzeptor-Prinzip

Säure/Base-Reaktion		Redoxreaktion
Protonen	Art der Übertragenen Teilchen	Elektronen
Säure-Base-Paare $HA/A^- ; B/HB^+$	korrespondierende Paare	Redoxpaare $Ox_1/Red_1 ; Ox_2/Red_2$
Säure(HA) Protonenabgabe $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	Donator Teilreaktion: Donatorreaktion	Reduktionsmittel (Red) Elektronenabgabe (Oxidation) $Red \rightleftharpoons Ox + z e^-$ $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$
Base(B) Protonenaufnahme $B + H^+ \rightleftharpoons HB^+$	Akzeptor Teilreaktion: Akzeptorreaktion	Oxidationsmittel (Ox) Elektronenaufnahme $Ox + z e^- \rightleftharpoons Red$ $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$
Säure-Base-Gleichgewicht $HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$	Donator-Akzeptor- Reaktion	Redoxgleichgewicht $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$ $Ag + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ag^+ + Fe^{2+}$
Autoprotolyse $2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$	Donator-Akzeptor- Reaktion zwischen gleichen Teilchen	Disproportionierung $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$
pK <sub>S</sub> -Wert	Quantitative Beschreibung	Standardelektrodenpotential ( $U_H^0$ )



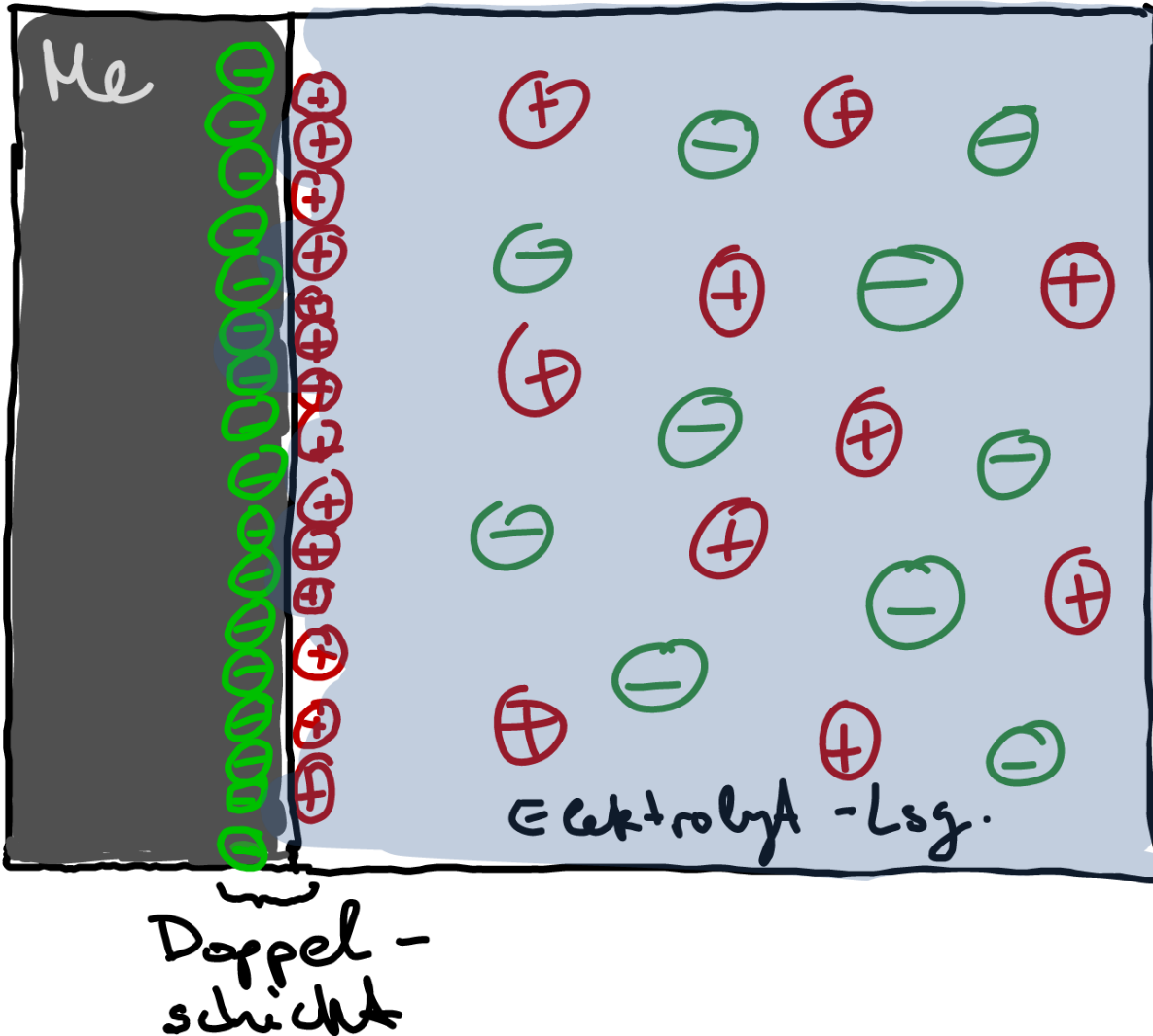
## 2. Galvanische Zelle



- Eine galvanische Zelle besteht aus 2 Halbzellen mit unterschiedl. Redoxpaaren.
- Zwischen den Halbezellen lässt sich eine Spannung messen, man nennt diese **Zellspannung**
- Minuspol: Elektronendonator (Anode)
- Pluspol: Elektronenakzeptor (Kathode)
- Durch das **Diaphragma** wird das Durchmischen der Lösungen in den Halbzellen verhindert.



### 3. Elektrodenpotential



- Metalle haben das Bestreben in Lösung zu gehen, dieses nennt man **Lösungstension**.
- Metallkationen gehen in Lösung und Elektronen bleiben an der Elektrode zurück.  
→ elektrochemische **Doppelschicht** entsteht.
- Gleichzeitig nehmen  $\text{Me}^+$ - Ionen aus der Lösung  $e^-$  auf.  
→ elektrochemisches Gleichgewicht
$$\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}^0$$
- Die Lage des Gleichgewichts ist nicht nur abhängig vom Metall, sondern auch von der Ionenkonzentration und der Temperatur.



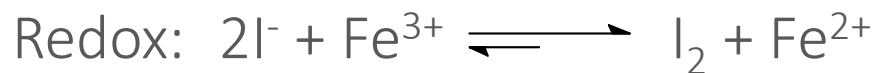
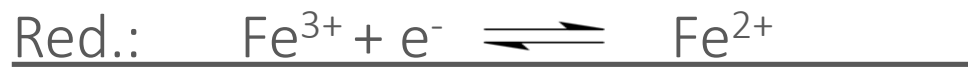
## 4. Berechnung der Zellspannung

Potential einer Elektrode ist nicht messbar, aber die Spannung (U) zwischen 2 Elektroden  $\triangleq$  **Potentialdifferenz**.

Standard-Wasserstoff-Halbzelle ist die Bezugsgröße ( $U_H^0$ ):

Ordnet man die gemessenen Potentiale d. Halbzellen im Vgl. zur Standard-Wasserstoff-Halbzelle  $\rightarrow$  **elektrochemische Spannungsreihe**

Durch die  $U_H^0$  lässt sich die Lage des Gleichgewichts vorhersagen.



Zellspannung:  $U_H = U_H (\text{Akzeptor}) - U_H (\text{Donator})$

Redoxpaar ox. Form $\rightleftharpoons$ red. Form	$U_H^0$ in V
$\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^-$	0,62
$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1,36



## 4. Berechnung der Zellspannung - NERNSTsche Gleichung

Das Elektronenpotenzial ist auch von der Konzentration abhängig.

Den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotenzial und Ionenkonzentration einer Halbzelle:

$$U_H (Me|Me^{z+}) = U_H^0 (Me|Me^{z+}) + \left( \frac{0,059V}{z} \log(c(Me^{z+})) \right)$$





## 4. Berechnung der Zellspannung

Bsp.: Konzentrationszelle

geg.:  $c_1(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$c_2(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$U_H^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$$

Zell diagramm:



$$c_1: U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = U_H^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg(c(\text{Ag}^+))$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + \left( \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg(10^{-3}) \right)$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + (0,059 \text{ V} \cdot (-3))$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + (-0,177 \text{ V})$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \underline{\underline{0,623 \text{ V}}}$$

$$c_2: U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \underline{\underline{0,741 \text{ V}}}$$

Zellspannung:

$$U = U_H(\text{Akk.}) - U_H(\text{Don.})$$

$$U = 0,741 \text{ V} - 0,623 \text{ V}$$

$$U = 0,118 \text{ V}$$



## 5. Elektrolyse

Die Elektrolyse ist die Umkehrung einer galvanischen Zelle.

Um die Elektrolyse zu starten, muss man die Zellspannung ( $U$ ) überschreiten.

Die anzulegende Mindestspannung, um die Elektrolyse zu starten, nennt man **Zersetzungsspannung ( $U_Z$ )**.

$$\text{Überspannung: } U^* = U_Z - U$$

Bei der Abscheidung von Gasen treten häufig Überspannungen auf.



# 5. Elektrolyse

## Abiturprüfung 2019

### Chemie, Leistungskurs

#### Aufgabenstellung:

##### Von der Chlorgewinnung zum Herbizid

- Skizzieren Sie eine elektrochemische Zelle, wie sie beim Diaphragma-Verfahren zum Einsatz kommt. Erläutern Sie unter Angabe von Reaktionsgleichungen die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden. Erläutern Sie, welcher Stoff sich aufgrund der Standardpotenziale theoretisch abscheiden sollte, und entwickeln Sie eine Hypothese, warum sich Chlor abscheidet. (18 Punkte)
- Berechnen Sie, welches Volumen an Chlorgas und welche Masse an Natriumhydroxid unter Standardbedingungen bei der Elektrolyse in 24 Stunden an den Elektroden entstehen, wenn mit einer Stromstärke von 450.000 Ampere gearbeitet wird. Begründen Sie anhand des Faraday-Gesetzes, welchen Vorteil die Elektrolyse mit hohen Stromstärken hat. (14 Punkte)

#### Fachspezifische Vorgaben:

Das für die Synthese von 2,4-D benötigte Chlor kann elektrolytisch mithilfe des Diaphragma-Verfahrens hergestellt werden:

Beim Diaphragma-Verfahren wird eine Kathode aus Stahl verwendet. Die Anode besteht aus Titan. Die beiden Halbzellen sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Auf der Anodenseite wird eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung eingeleitet. Hier entsteht bei der Elektrolyse Chlorgas. Die nun schwächer konzentrierte Lösung tritt durch das Diaphragma in den Kathodenraum über. Hier entstehen an der Kathode Wasserstoff und Natronlauge. Auf der Kathodenseite wird die alkalische Lösung abgeleitet. Bei diesem Verfahren wird mit Stromstärken bis zu 450.000 Ampere gearbeitet.

#### Zusatzinformationen:

Tabelle: Elektrodenpotenziale (bei 25 °C und 101,3 kPa)

Stoff	Reaktionsgleichung	Elektrodenpotenzial
Wasserstoff (pH = 14)	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	- 0,83 V
Sauerstoff (pH = 7)	$4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,81 V
Chlor	$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1,36 V

#### Faraday-Gesetz:

$$I \cdot t = n \cdot F \cdot z$$

#### Faraday-Konstante:

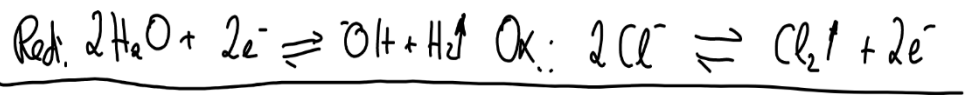
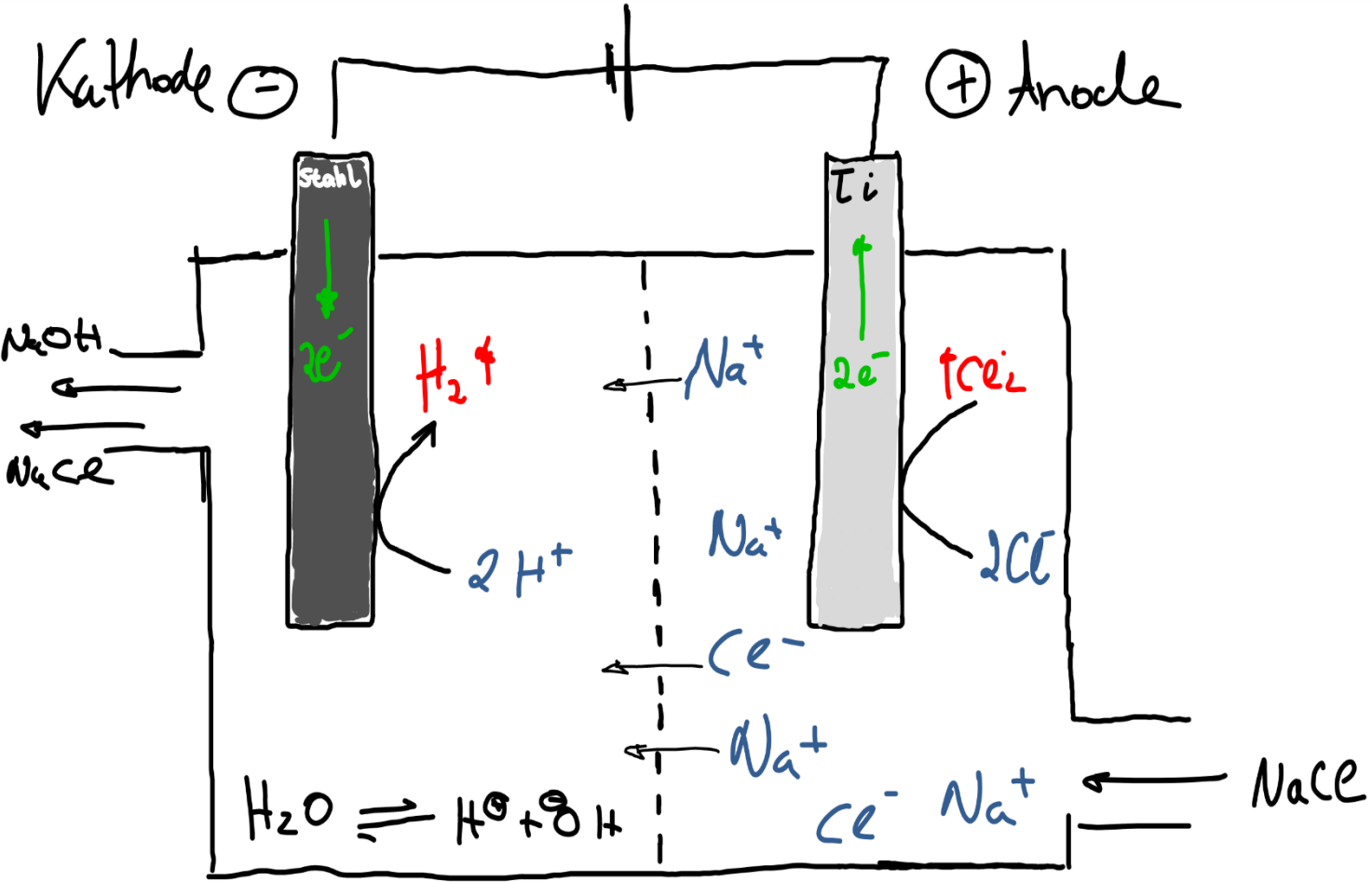
$$F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Ein Mol eines Gases nimmt bei 25 °C und 101,3 kPa Druck (Standardbedingungen) ein Volumen von 24,465 Litern ein.



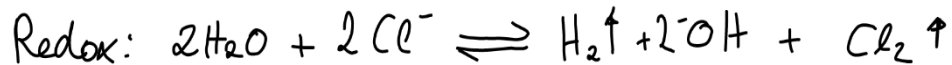
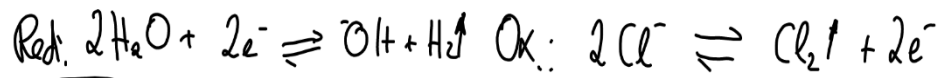
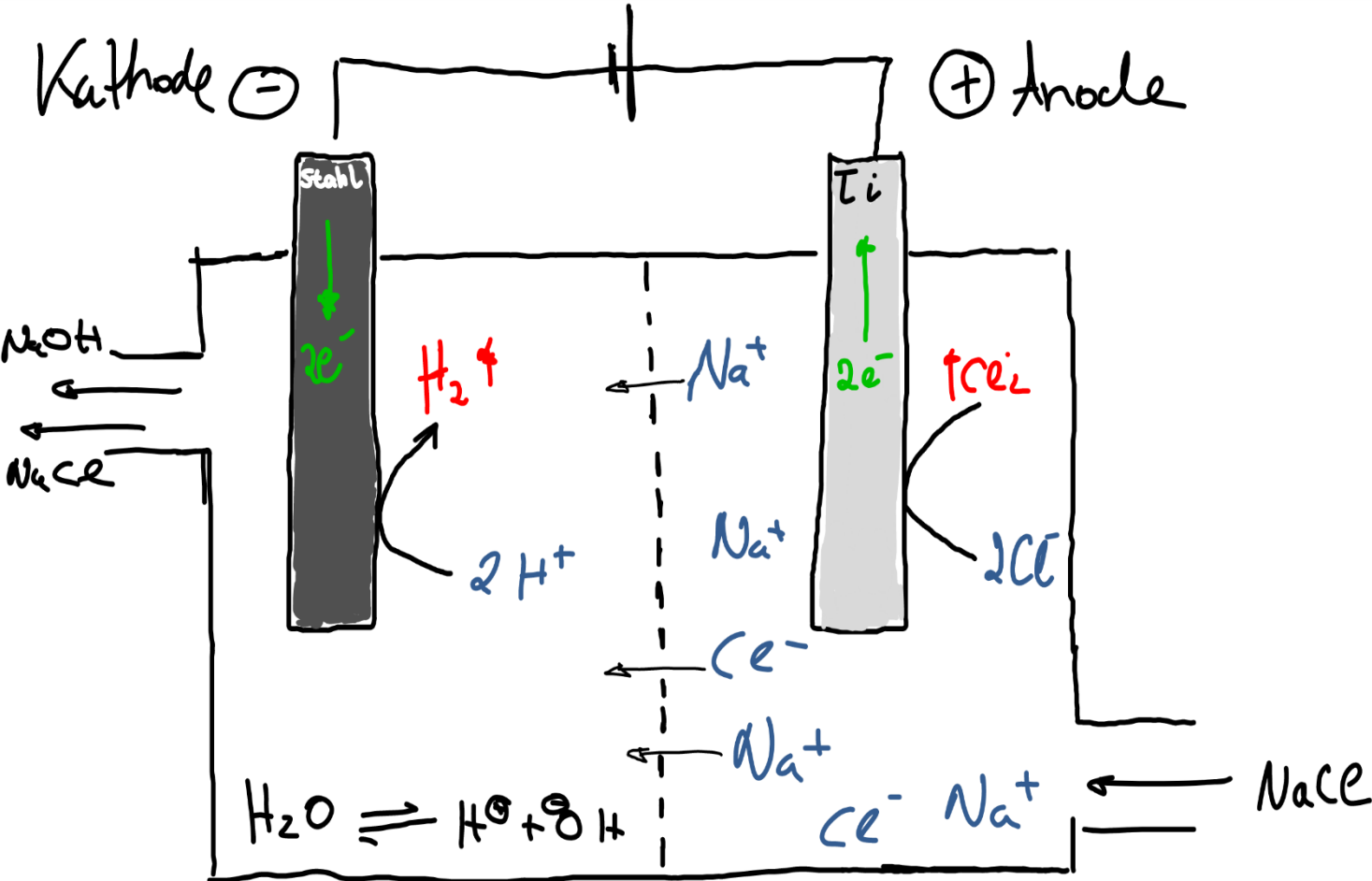
# 5. Elektrolyse



Warum bildet sich kein  $\text{O}_2$ , obwohl es das kleinere SEP hat als  $\text{Cl}_2$ ?



# 5. Elektrolyse



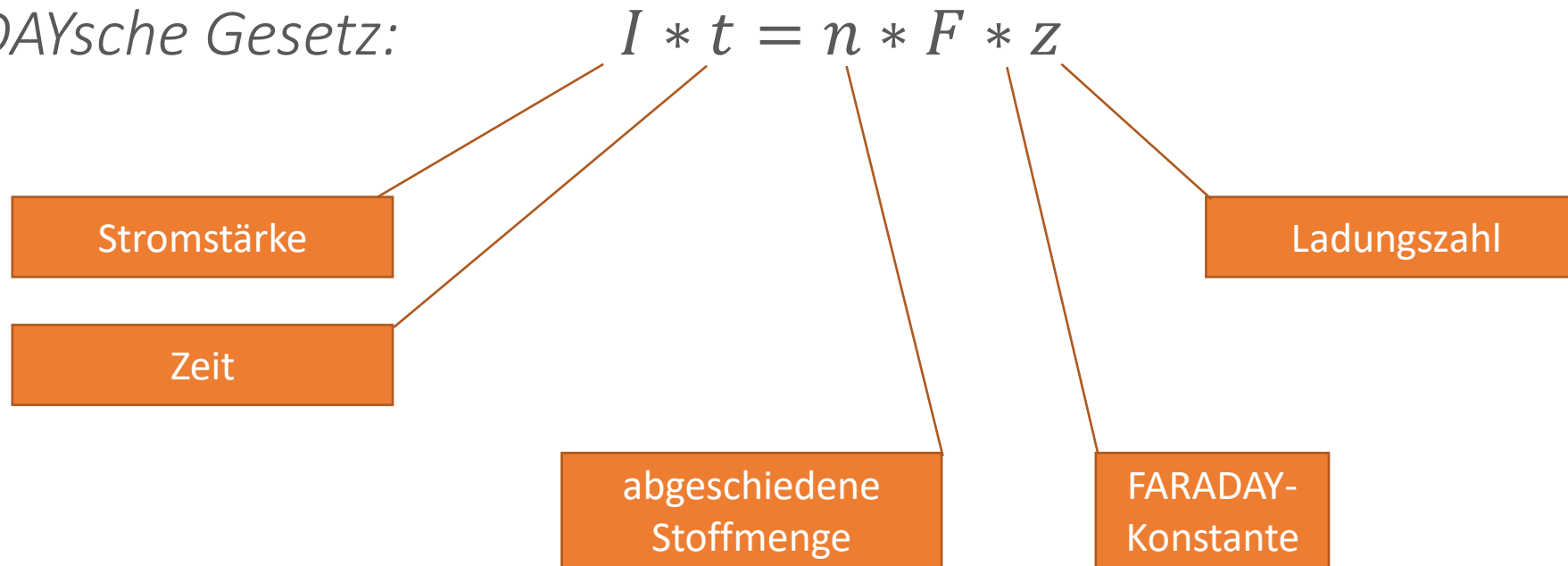
Warum bildet sich kein  $O_2$ , obwohl es das kleinere SEP hat als  $Cl_2$ ?

- $U_{O_2}^* \gg U_{Cl_2}^*$



## 5. Elektrolyse – FARADAYsche Gesetz

*FARADAYsche Gesetz:*



*FARADAYsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsmenge und der Stoffmenge.*



## 5. Elektrolyse – FARADAYsche Gesetz

geg.:  $t = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s}$  ;  $I = 450000 \text{ A}$  ;  $z = 2$   
 $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

ges.:  $n_{\text{Cl}_2} = ?$  ;  $V_{\text{Cl}_2} = ?$

$$I \cdot t = n \cdot F \cdot z \quad | : (F \cdot z)$$

$$\frac{I \cdot t}{F \cdot z} = n$$

$$\frac{450000 \text{ A} \cdot 86400 \text{ s}}{96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2} = n$$

$$\underline{\underline{201482,1 \text{ mol}}} = n$$

$$1 \text{ mol Cl}_2 \stackrel{\Delta}{=} 24,465 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 24,465 \text{ l} \cdot 201482,1$$

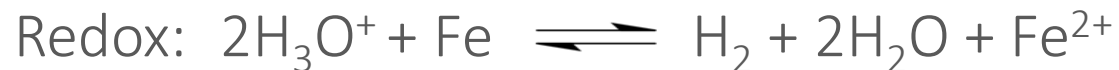
$$V_{\text{Cl}_2} = 4835570,4 \text{ l}$$



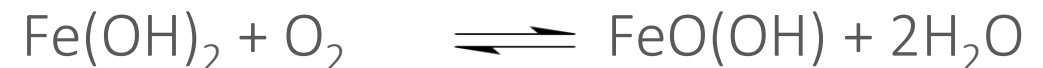
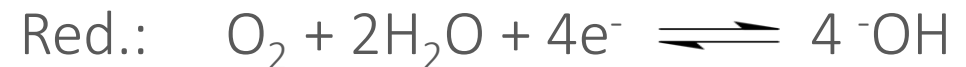
## 6. Korrosion

- Lokalelemente → kurzgeschlossene galvanische Zellen
- Lokalelemente begünstigen elektrochemische Korrosion

### Säure-Korrosion



### Sauerstoff-Korrosion







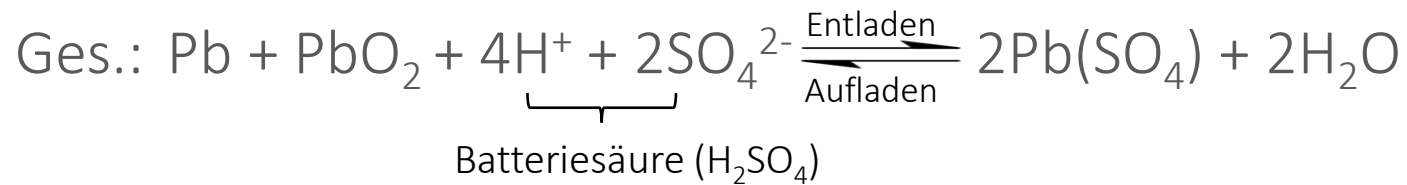
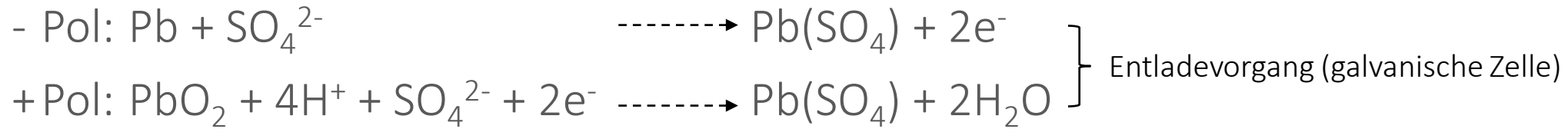
## 6. Korrosionsschutz

- Überzug aus Nichtmetallen (Ölen, Kunststoffummantelung,...)
- Überzug aus Metallen (Passivierung)
  - Überziehen mit unedlen Metallen (Zn; Ni; Cr;), diese bilden eine schützende Oxidschicht (Patina).
  - Überziehen eines unedlen Metalls mit einem edleren Metall, welches durch Umwelteinflüsse nicht so stark angegriffen wird. → Nachteil: Lochfraßkorrosion
- Kathodischer Korrosionsschutz
  - Einsatz einer **Opferanode**, der zu schützende Werkstoff wird zur Kathode.
  - **Fremdstromanoden** werden mit einer permanent anliegenden elektrischen Spannung versorgt, um die Potentialdifferenzen auszugleichen.



## 7. Batterien & Akkumulatoren

### Blei- Akkumulator:



- Die Abscheidung von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  beim Laden wird aufgrund der  $U^*$  verhindert, solange festes  $\text{Pb}(\text{SO}_4)$  noch vorhanden ist.
- Erst wenn am Ende der Ladung alle  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen verbraucht sind werden diese durch Elektrolyse gebildet.  $\rightarrow$  der Akku gast.

