



Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

18.12.2020

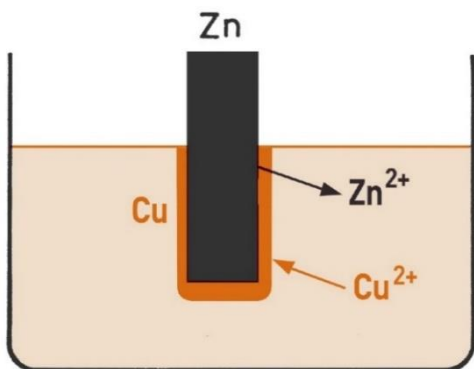
Kapitel 3b

Elektrochemie

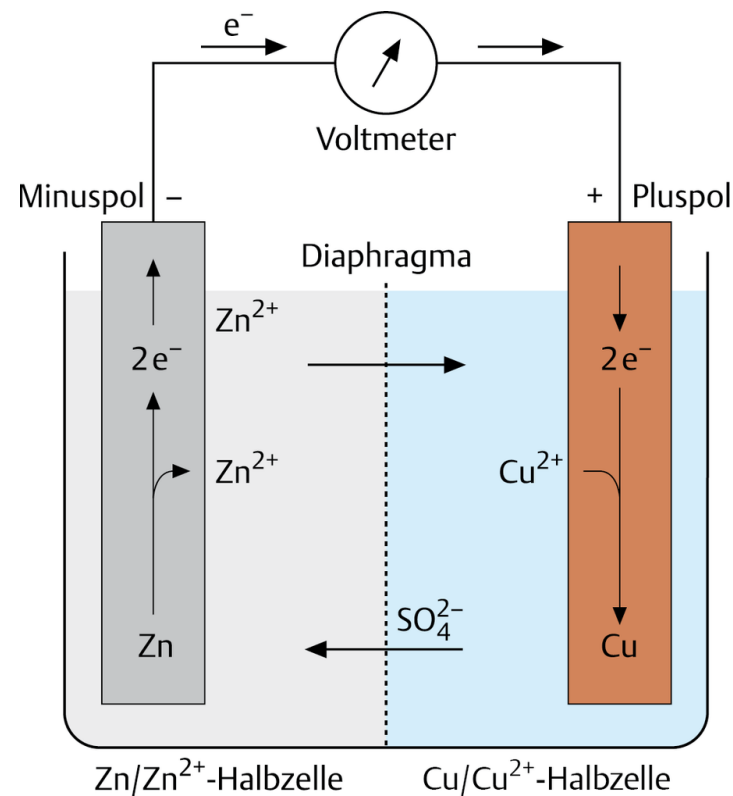
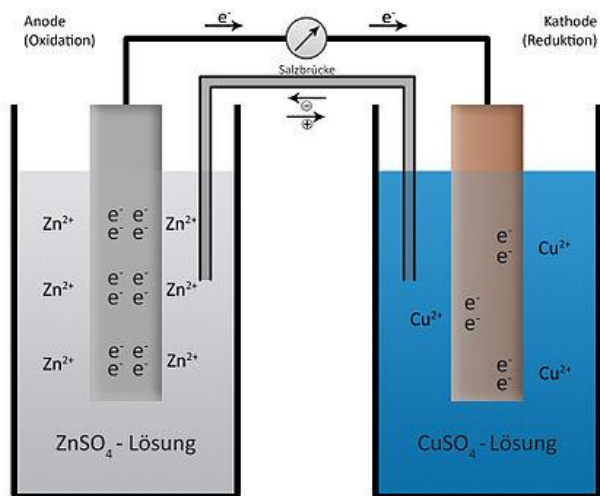
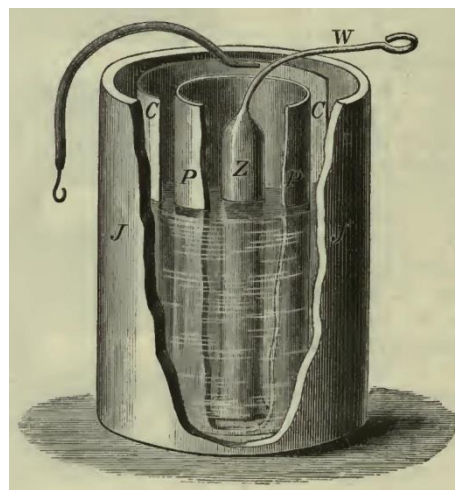


Galvanische Elemente - Daniell Element

John Frederic Daniell, 1836



© 2007 Walter de Gruyter, Redox/Leitfähigkeit, Anorganische Chemie



Nennspannung: 1,10 V

Redoxpotential von Kupfer: $(E_0(\text{Cu}) = +0,34 \text{ V})$

Redoxpotential von Zink: $(E_0(\text{Zn}) = -0,76 \text{ V})$

Elektrochemie

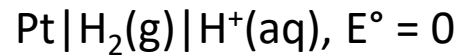
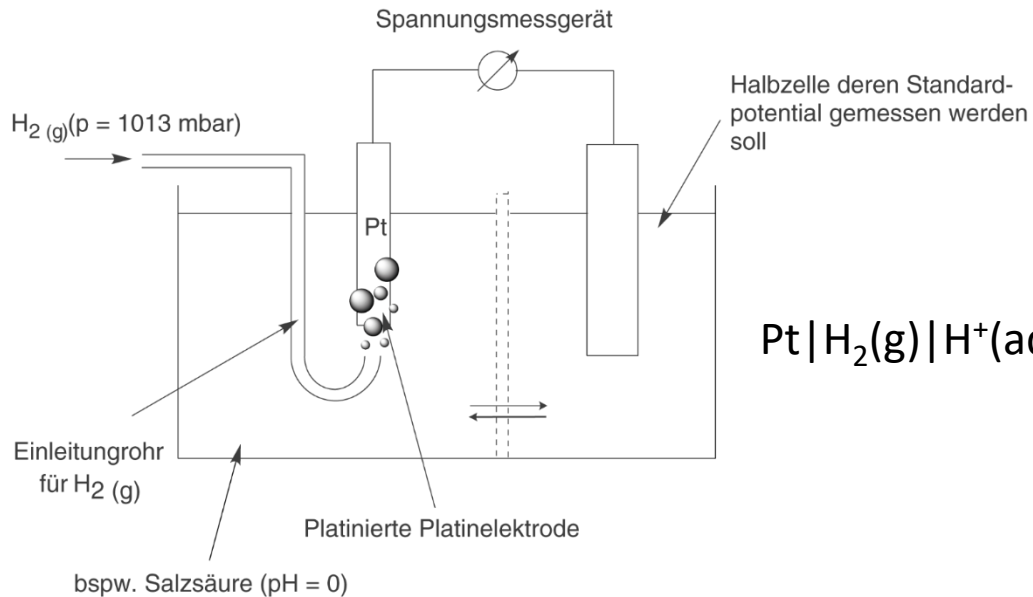
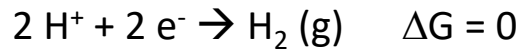


Standardelektrodenpotentiale

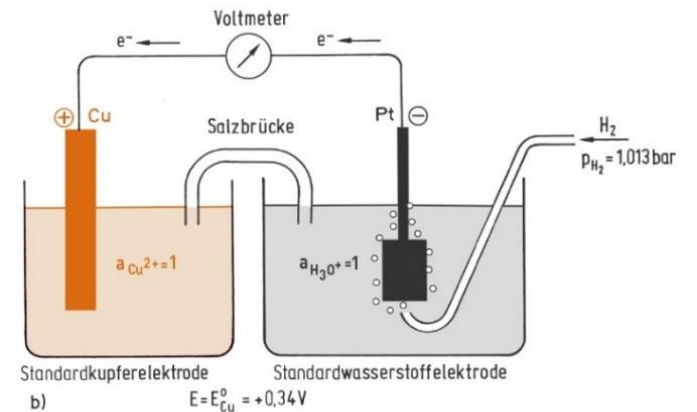
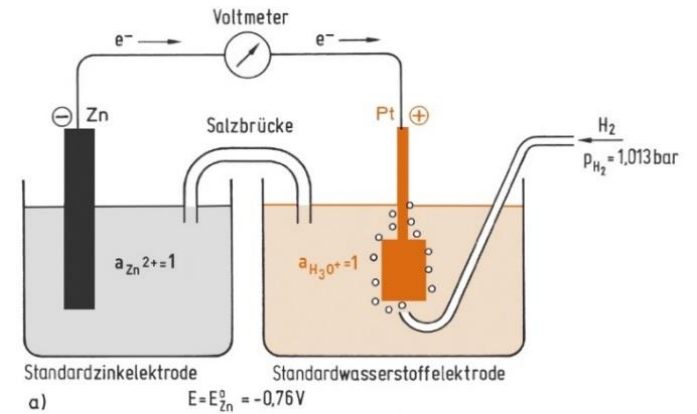
- Chemische Reaktionen verlaufen vorzugsweise unter Abnahme der freien Enthalpie ΔG

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

- Reduktion von Wasserstoffionen ist Bezugssystem



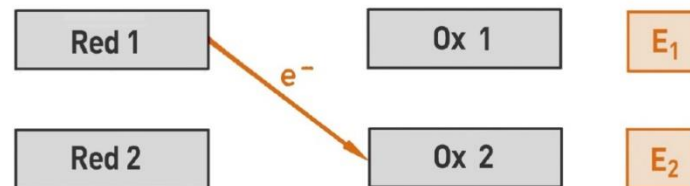
auch Normalpotentiale



Elektrochemie



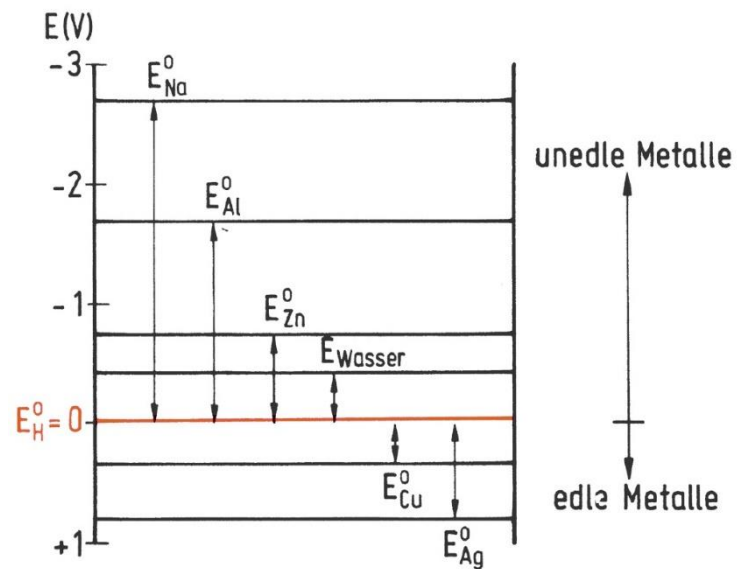
Elektrochemische Spannungsreihe



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Reduzierte Form	⇌	Oxidierter Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
Li	⇌	Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3,04
K	⇌	K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,92
Ca	⇌	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,87
Na	⇌	Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,71
Al	⇌	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1,68
Mn	⇌	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,19
Zn	⇌	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,76
S ²⁻	⇌	S	+ 2 e ⁻	- 0,48
Fe	⇌	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,41
Cd	⇌	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,40
Sn	⇌	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,14
Pb	⇌	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,13

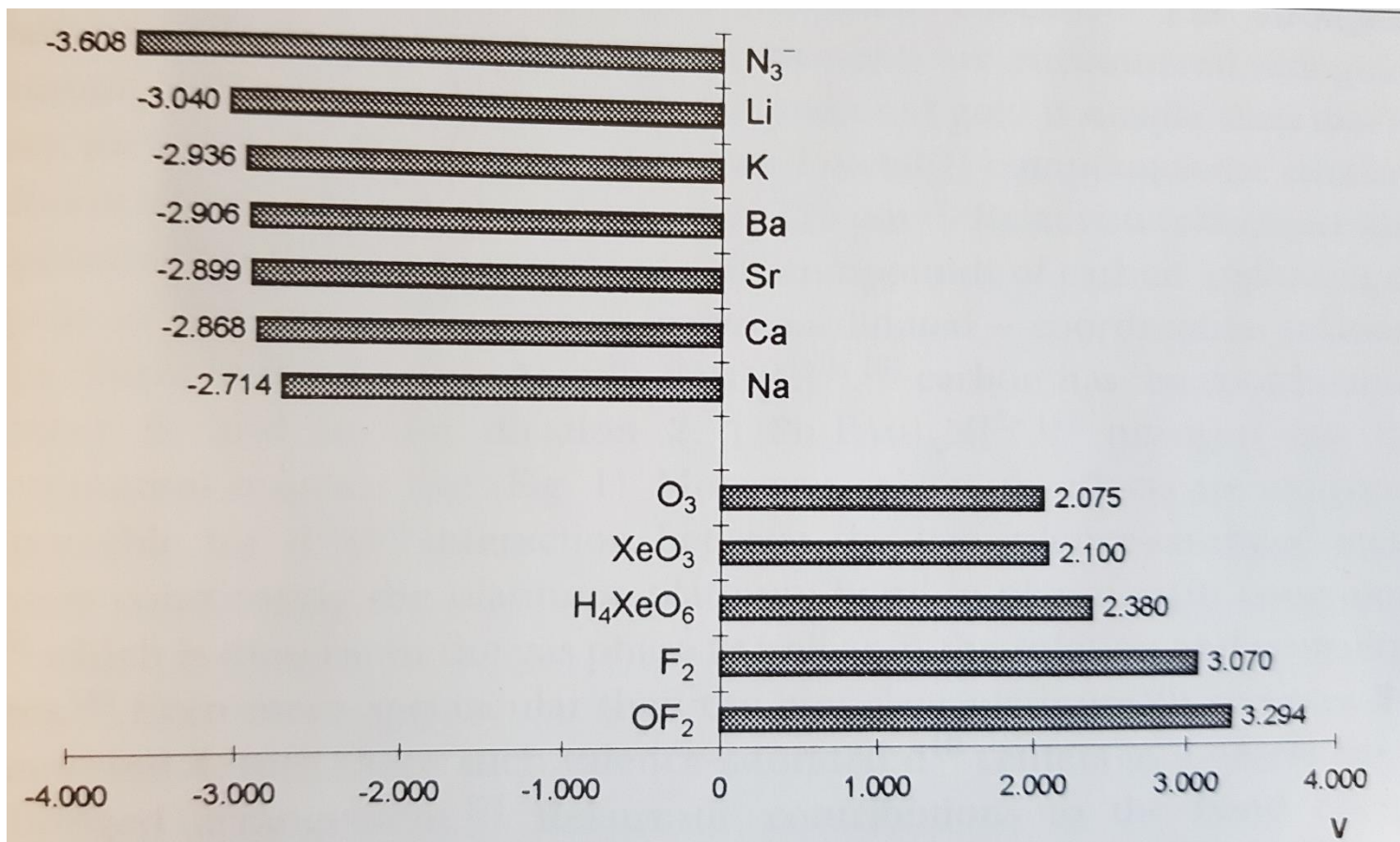
H ₂ + H ₂ O	⇌	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	⇌	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	⇌	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	⇌	I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	⇌	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	⇌	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	⇌	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	⇌	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	⇌	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4 e ⁻	+ 1,23
2 Cr ³⁺ + 21 H ₂ O	⇌	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺	+ 6 e ⁻	+ 1,33
2 Cl ⁻	⇌	Cl ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,36
Pb ²⁺ + 6 H ₂ O	⇌	PbO ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,46
Au	⇌	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50
Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	⇌	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₃ O ⁺	+ 5 e ⁻	+ 1,51
2 F ⁻	⇌	F ₂	+ 2 e ⁻	+ 2,87



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Elektrochemie

Die stärksten Oxidations- und Reduktionsmittel



Redoxpotential

Elektrochemie

- Gegenseitige Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie
- Vorgänge:
 - Wanderung von Elektronen und Ionen
 - Ausbildung von Potentialen
- Ein messbares elektrochemische System besteht aus (mindestens) zwei Elektroden
- Die Bruttoreaktion innerhalb der elektrochemischen Zelle ist elektroneutral

- Die elektrische Ladung 1 Coulomb (1 C) ist die Elektrizitätsmenge (Elektronenzahl), die ein Strom der Stromstärke I von 1 Ampere (1 A) in 1 Sekunde transportiert:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

- Der Stromfluss in einem Stromkreis wird durch die elektrische Potentialdifferenz U (Spannung, Volt) verursacht. Eine Potentialdifferenz von 1 Volt erfordert eine Energie von 1 Joule, um die Ladungsmenge von 1 Coulomb zu bewegen:

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ V} \cdot \text{C} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ Ws}$$

Elektrochemie

Nerustsche Gleichung

- wenn Reaktion freiwillig abläuft \Rightarrow Änderung der freien Enthalpie negativ:

$$\Delta G < 0$$

- da ΔG maximale Nutzarbeit einer Reaktion ist \rightarrow verknüpft mit der Größe ΔE einer galvanischen Zelle

- \rightarrow elektrische Arbeit der Zelle ist Produkt aus geflossener Ladung und Spannung: die max. Spannung einer Zelle ist elektromotorische Kraft (EMK):

$$\text{elektr. Arbeit} = \text{geflossene Ladung} \cdot \text{Spannung}$$

- z. B. Daniell-Element $EMK = 1,1 \text{ V}$
 \Rightarrow max. elektr. Arbeit A für 1 mol
 Formelumsatz gilt:

$$A = z \cdot F \cdot \Delta E = 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,1 \text{ V} = 212 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

\downarrow
Faraday-Konstante

$$\frac{\text{C} \cdot \text{V}}{\text{mol}} = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



2e^- fließen

\Rightarrow berechnete Arbeit ist max. Nutzarbeit, die

Elektrochemie



Das System geleistet werden kann:

$$\Rightarrow \Delta Q = -2,12 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

↑
weil, wird frei

$$\Rightarrow A = \Delta Q = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Rightarrow \Delta Q = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Reduktion}} - E^{\circ}_{\text{Oxidation}}$$

z.B. Daniell-Element

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) =$$

Außerdem gilt:

$$= 1,10\text{V}$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

aus $\ln \rightarrow \lg$ machen

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}$$

$$\rightarrow \Delta E^{\circ} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg K$$

für $T = 25^{\circ} = 298,15\text{K}$ (Standardbedingungen) gilt

$$\Rightarrow \Delta E^{\circ} = \frac{0,059\text{V}}{n} \lg K$$

↑
Zahl d. e^{-} , die übertragen werden

Elektrochemie

wir kennen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \leftarrow \text{aus MWG}$$

mit $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ und $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

bei Standardtemperatur und Zehnerlogarithmen umformen und Zahlenwert von Temp. und allgemeine Gaskonstante R und Faraday-Konst. verrechnen, so kommt man zu:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059V}{n} \lg \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

angewendet für Teilprozess einer Redoxreaktion also auf eine Halbzelle

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059V}{n} \lg \frac{[red] \rightarrow \text{red. Form}}{[ox] \rightarrow \text{ox. Form}}$$

oder anderes Vorgehen

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059V}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

bei Standardbedingungen gilt:

$$[ox] = [red] = 1 \Rightarrow E = E^0$$

Vorhersage von Redoxvorgängen auch bei anderen Konzentrationen möglich.

Elektrochemie

Nernstsche Gleichung

$$w_{\max} = \Delta G \text{ (T + p const.)}$$

$$-z F E = \Delta_R G$$

$$-z F E^\circ = \Delta_R G^\circ$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + R T \ln Q$$

$$E = \Delta_R G^\circ / -z F - R T \ln Q / v F$$

$$E = E^\circ - (R T / v F) \ln Q \quad \text{Nernstsche Gleichung}$$

$$E = E^\circ - (25.7 \text{ mV} / v) \ln Q$$

E = Gleichgewichtsspannung

E° = Standartelektrodenpotential

z = Anzahl übertragener Elektronen

F = 96485 C mol⁻¹ (e*_{N_A}) Faraday-Konstante
(Ladungsmenge pro Mol Elektronen)

1 J = 1 C V

Q = Reaktionsquotient

a = Aktivität

R = 8,314 J/molK allgemeine Gaskonstante

Elektrochemie



Nernstsche Gleichung:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059V}{n} \lg K$$

Faraday-Gesetz:

abgeschiedene Masse m :

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

\nearrow molare Masse
 \leftarrow Elektrizitätsmenge
 \leftarrow Faraday-Konstante
 \leftarrow molare Äquivalentmasse

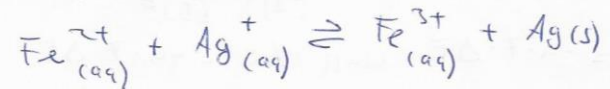
$$L = I \cdot t$$

\downarrow Stromstärke
 \nearrow Zeit

Elektrochemie

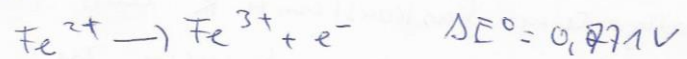


Aufgabe 1: wie groß ist K für folgende
Reaktion bei 25°C ?



$$\rightarrow K = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$$

Halbreaktionen:



$$z = n = 1$$

$$\Delta E^\circ = 0,799 - 0,771 = 0,028\text{V}$$

$$\Delta E = \frac{0,059\text{V}}{1} \lg K$$

$$\lg K = \frac{0,028\text{V}}{0,059\text{V}} = 0,49$$

$$\rightarrow K = 3$$

Aufgabe 2: a) Wie groß ist das Reduktionspotential
einer Permanganat-Lösung mit $c(\text{MnO}_4^-) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$,
die Mn^{2+} -Ionen mit $c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ enthält,
bei $\text{pH} = 1$ und ~~pH = 5~~ $\text{pH} = 5$?

Halbreaktion aufstellen:



Nernstsche Gleichung:

$$n = z = 5 \quad (5 \text{ Elektronen})$$

$$E = E^\circ + \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

oder

$$E = E^\circ - \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}$$

Elektrochemie



bei $\text{pH} = 1$, $c(\text{H}^+) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ \leftarrow
 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \rightarrow$ auflösen $c(\text{H}^+)$
 $1 = -\lg c(\text{H}^+)$

\rightarrow einsetzen in Gleichung

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-8}}{10^{-3}} = 1,44 \text{ V}$$

bei $\text{pH} = 5 \rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ \leftarrow
 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$
 $5 = -\lg c(\text{H}^+) \rightarrow$ nach $c(\text{H}^+)$ auflösen

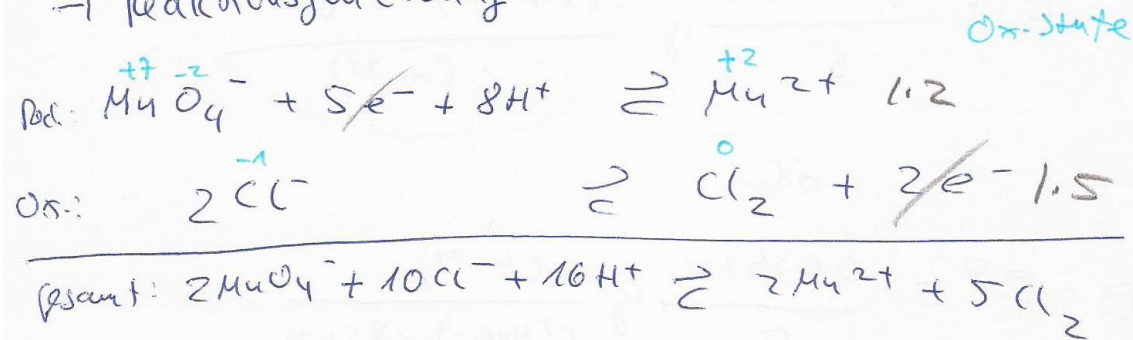
\rightarrow wieder in Gleichung einsetzen

$$E = 1,51 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-40}}{10^{-3}} = 1,06 \text{ V}$$

\Rightarrow Potential ist pH abhängig

b) bei welchem pH-Wert kann Cl^- zu Cl_2 oxidiert werden?

\rightarrow Reaktionsgleichung



Elektrochemie

→ Potential von Cl_2/Cl^- : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

→ anschauen Potentialdifferenz bei $\text{pH}=1$ und $\text{pH}=5$

$$\Delta E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} = E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) =$$

→ wenn $\Delta E < 0$: Cl^- -Ionen können durch MnO_4^- nicht zu Cl_2 oxidiert werden

bei $\text{pH}=1$:

$$\Delta E = 1,44 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = 0,08 \text{ V} \rightarrow \text{Redox-Reaktion kann}$$

stattfinden

bei $\text{pH}=5$

$$\Delta E = 1,06 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -0,3 \text{ V}$$

$$\rightarrow \Delta E < 0$$

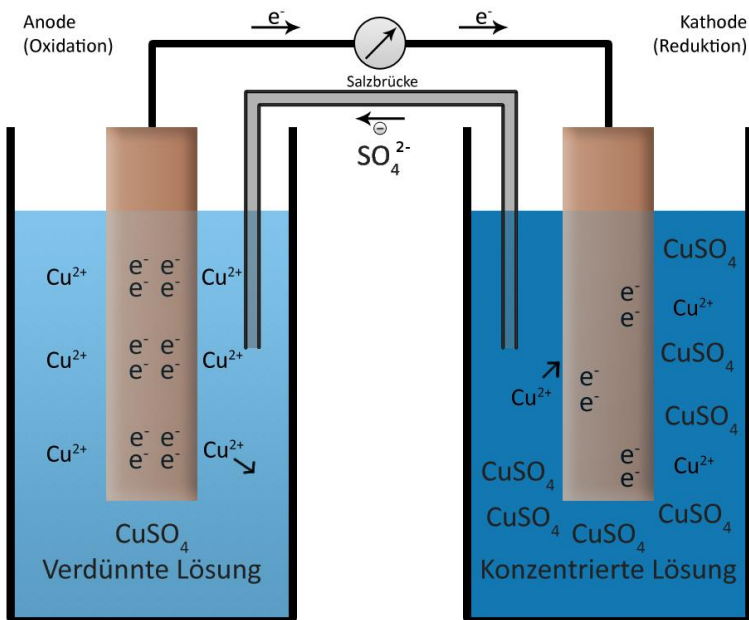
→ bei $\text{pH}=5$ können Cl^- -Ionen nicht durch MnO_4^- zu Cl_2 oxidiert werden

→ Redox-Reaktion findet nicht statt

Elektrochemie



Konzentrationselement

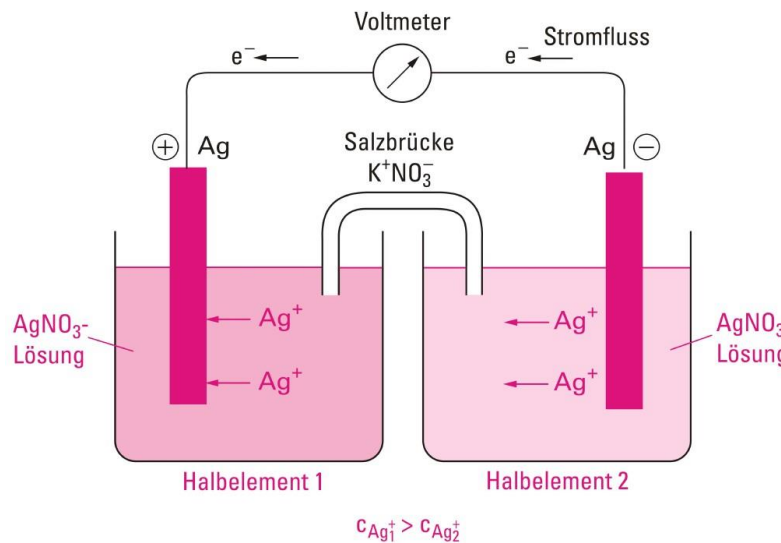


$$E = (R T / z F) \ln(c_a/c_b) = 0,059 \text{ V} / z \log \ln(c_a/c_b)$$

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_1(\text{konzentrierter})}{c_2(\text{weniger konzentriert})}$$

$c_1 > c_2$

Konzentrationskette



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Konzentrationsunterschied in beiden Halbzellen ist die Ursache für die EMK der Konzentrationskette.

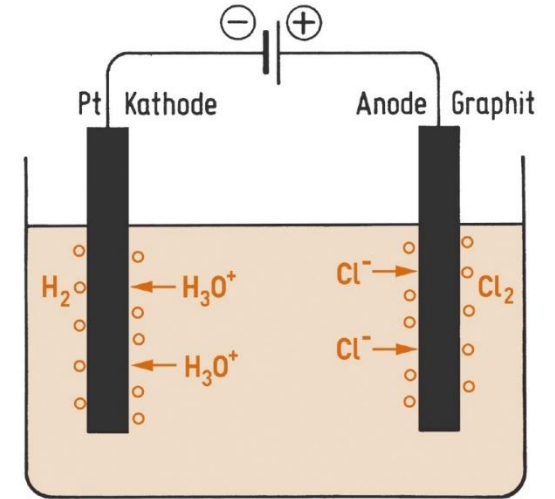
Potential des Halbelements 2 ist negativer als das des Halbelements 1 → in Reaktionsraum 2 gehen Ag⁺-Ionen in Lösung und die Elektronen, die frei werden, fließen zu Halbelement 1 → Ladungsaustausch durch Salzbrücke → Elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Potentiale der beiden Halbelemente

$$\Delta E = E_{Ag}(1) - E_{Ag}(2) = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_{(Ag^+)}(1)}{c_{(Ag^+)}(2)}$$

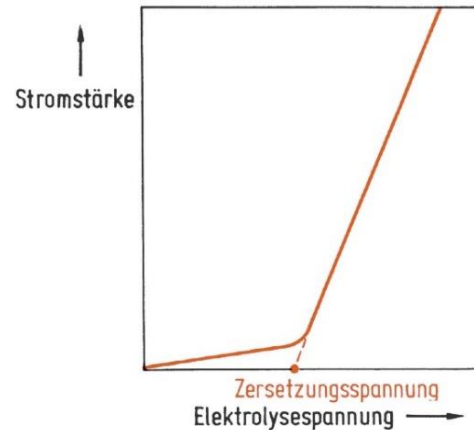
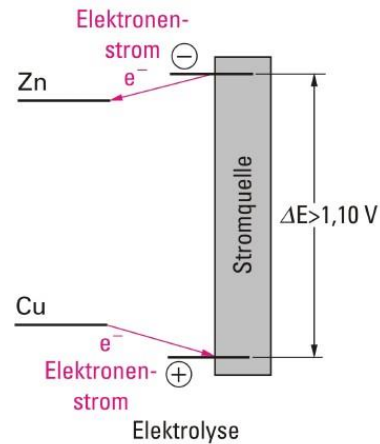
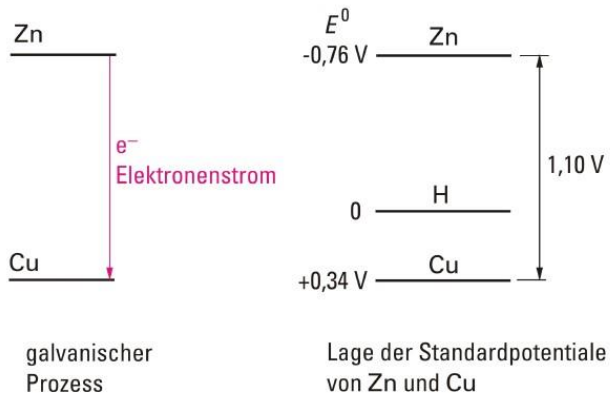
Elektrochemie

Elektrolyse

- Unter Elektrolyse versteht man die chemische Veränderung (Reduktion, Oxidation, Zersetzung) einer Substanz unter Einfluss des elektrischen Stromes.
- Voraussetzung für eine Elektrolyse ist, dass die angelegte Spannung mindestens so groß ist wie die Spannung, die das galvanische Element liefern würde.
- Die für eine Elektrolyse notwendige Spannung heißt **Zersetzungsspannung**. Mitunter sorgen besondere Widerstände für eine anormale Erhöhung der Zersetzungsspannung (**Überspannung**). Eine Ursache dafür ist, dass zur Überwindung des elektrischen Widerstandes der Zelle eine zusätzliche Spannung benötigt wird. Häufig werden Überspannungen bei Elektrolysen, bei denen Gase entstehen, beobachtet, da diese die Oberflächen der Elektroden bedecken.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.

Zersetzungsspannung =
Differenz der Redoxpotentiale + Überspannung

Überspannung: kinetische Hemmung der Elektrodenreaktion

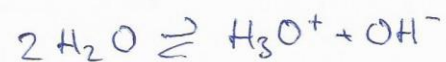
Überspannung hängt ab von:

- Elektrodenmaterial
- Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode
- wenn Gase entstehen

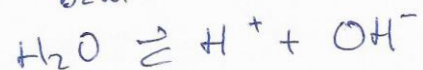
Elektrochemie

Elektrolyse einer NaCl-Lösung

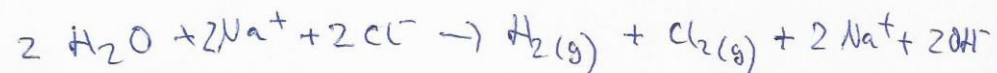
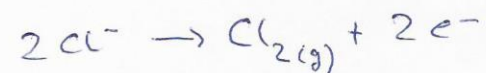
Kathode

⊖ (wo Kationen
hin gehen)

bzw.



Gesamtreaktion:

⇒ Na: NaCl-SchmelzeAnode (wo Anionen
hin gehen)

↓

obwohl O_2 das
negativere Potential
hat und e^-
zuerst „bekommen“
sollte

aber trotzdem nicht:
wegen Überspannung