



Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

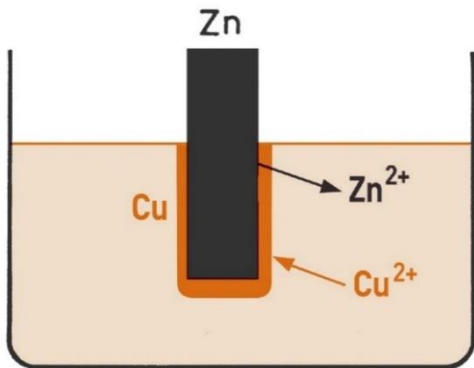
15.+21.01.2021

Kapitel 3b

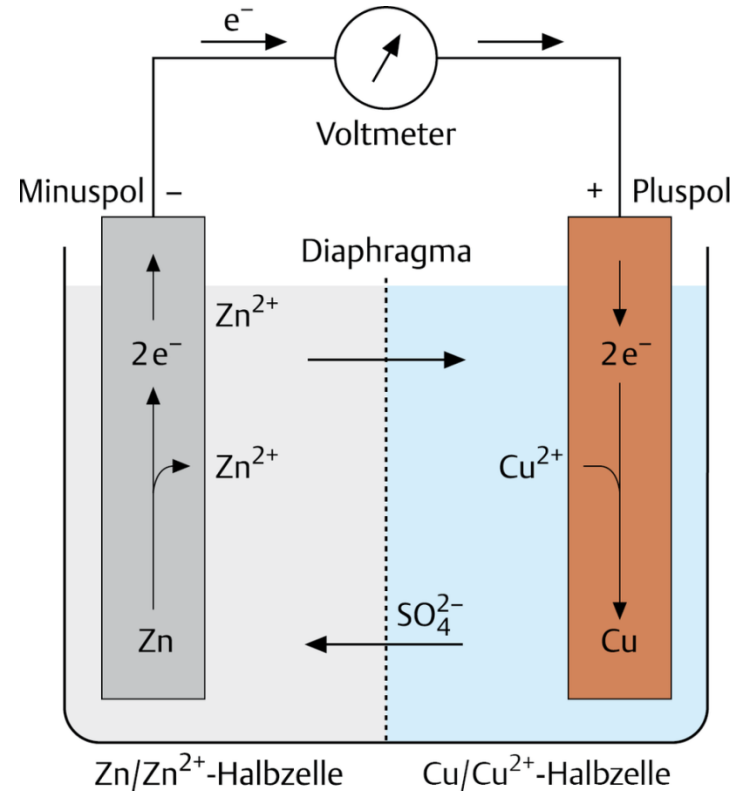
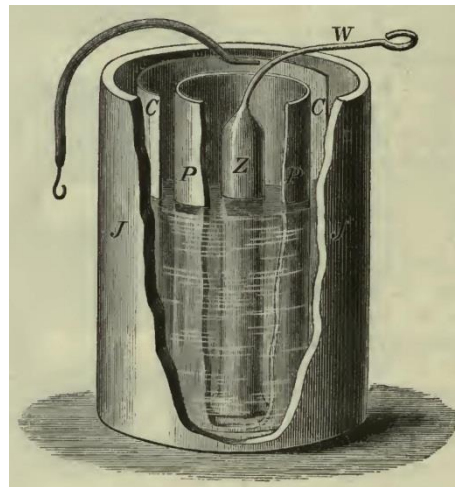
Elektrochemie



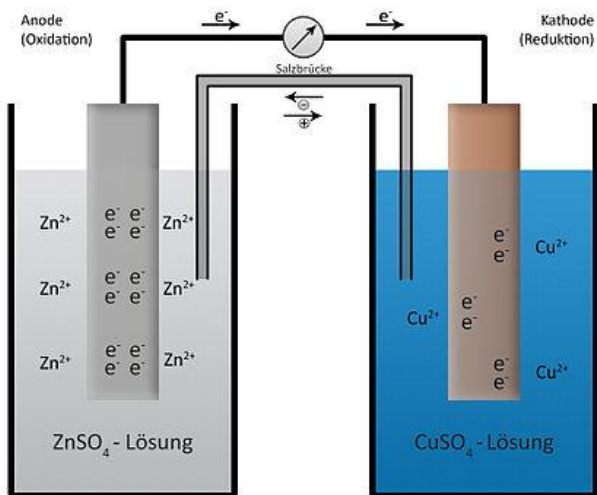
Galvanische Elemente - Daniell Element



John Frederic Daniell, 1836



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

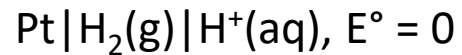
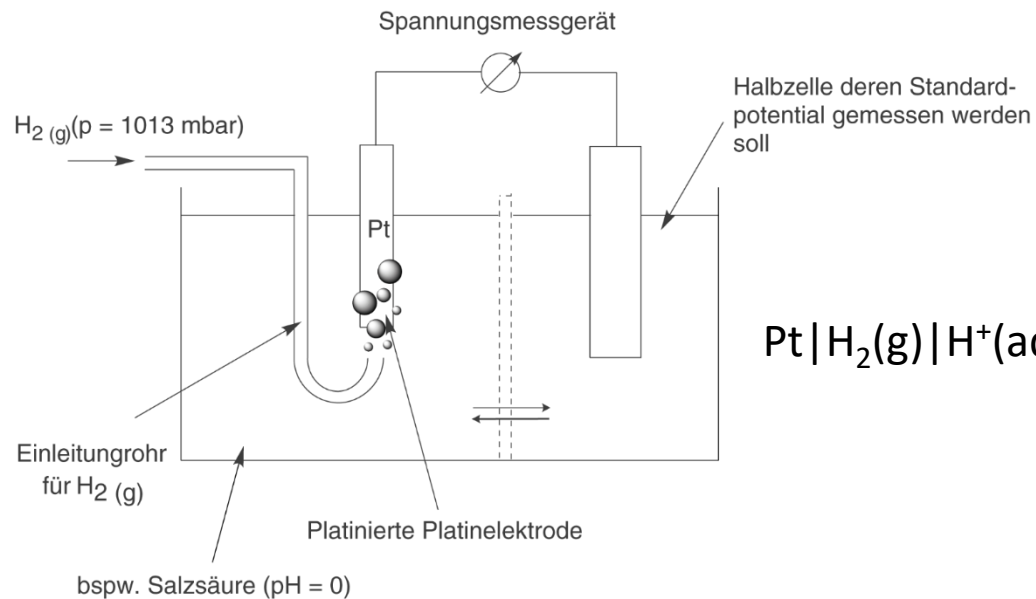
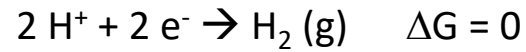


Standardelektrodenpotentiale

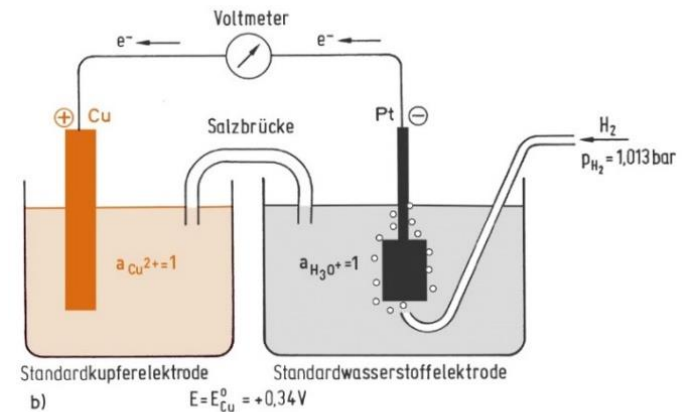
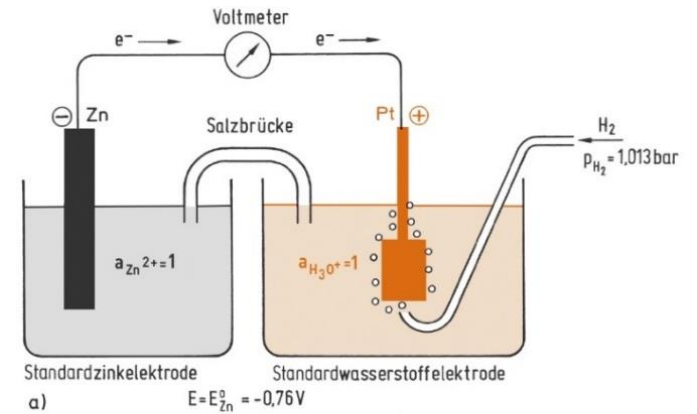
- Chemische Reaktionen verlaufen vorzugsweise unter Abnahme der freien Enthalpie ΔG

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

- Reduktion von Wasserstoffionen ist Bezugssystem



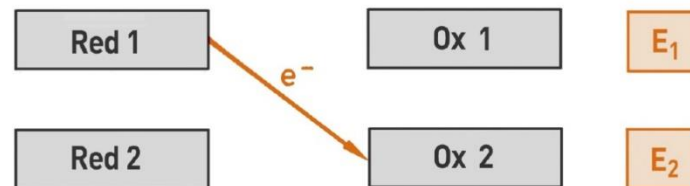
auch Normalpotentiale



Elektrochemie



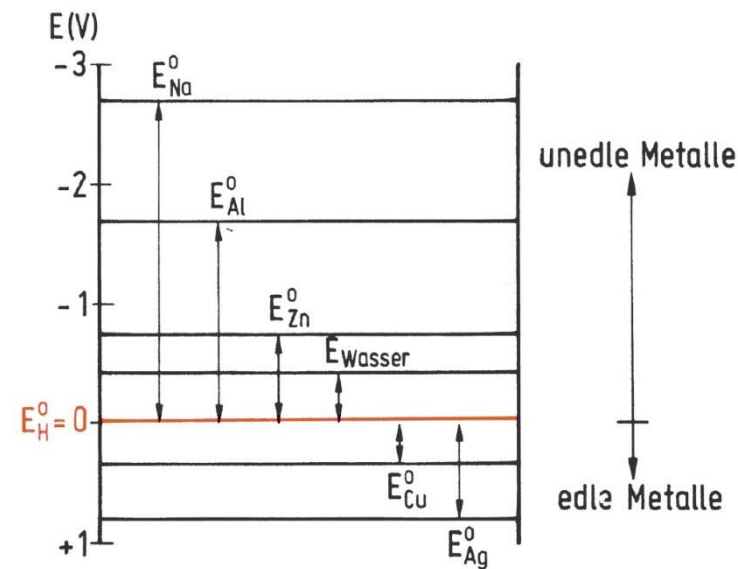
Elektrochemische Spannungsreihe



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

Reduzierte Form	Oxidierte 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

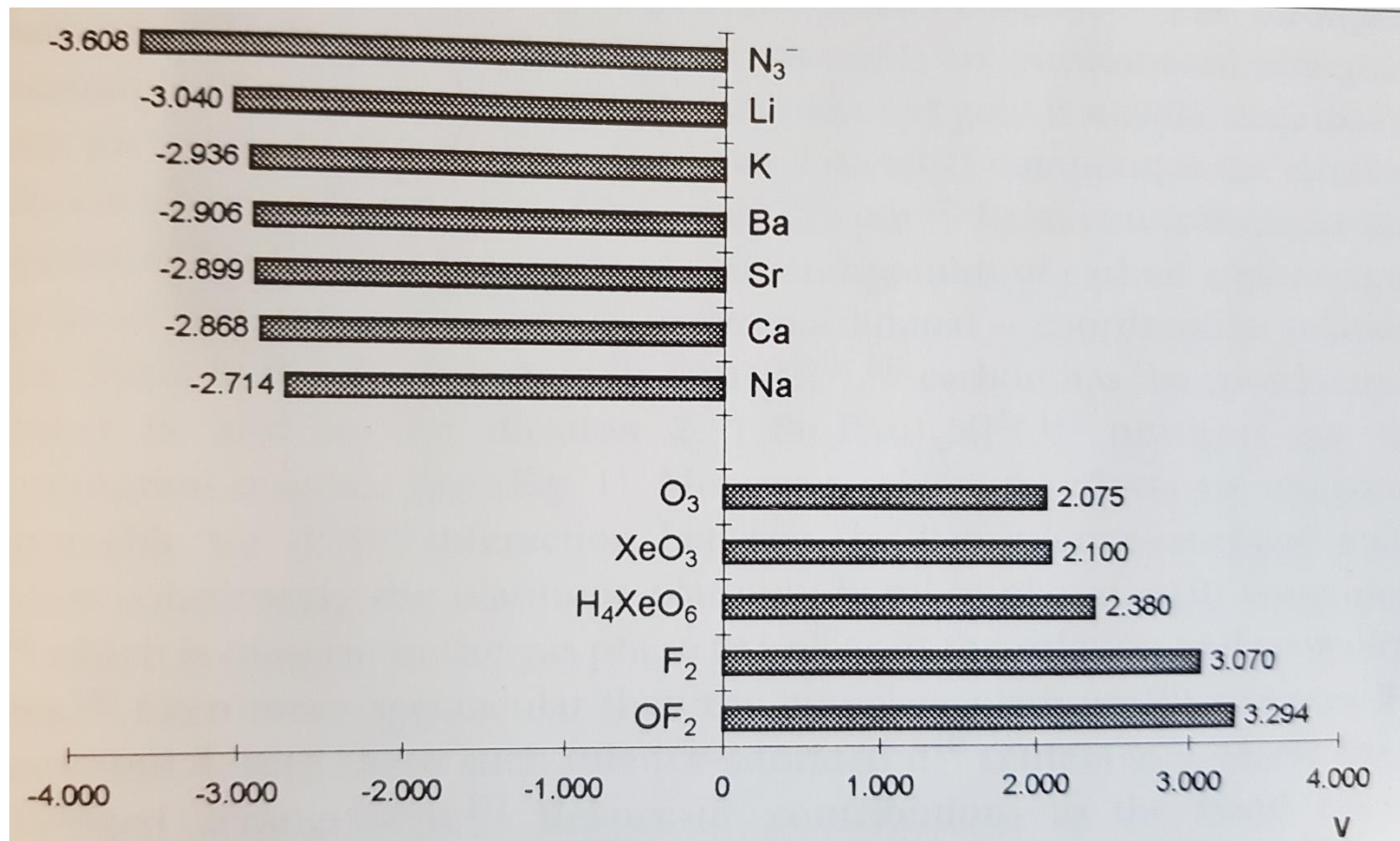
Reduzierte Form	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
H ₂ + H ₂ O	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	2 I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	O ₂ + 4 H ₃ 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):

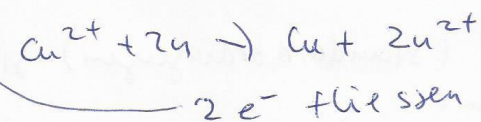
$$\text{elektr. Arbeit} = \text{geflossene Ladung} \cdot \text{Spannung}$$

- 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 ΔEMK
 Faraday-Konstante

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



- \Rightarrow berechnete Arbeit ist max. Nutzarbeit, die

Elektrochemie



Das System geleistet werden kann:

$$\Rightarrow \Delta G = -z \cdot n \cdot \lg / \text{mol}$$

↑
weil, wird frei

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

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

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

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:

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

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 die e^{-} übertragen werden

E = Gleichgewichtsspannung

E° = Standartelektrodenpotential

z = Anzahl übertragener Elektronen

$F = 96485\text{C mol}^{-1} (e \cdot N_A)$ Faraday-Konstante

(Ladungsmenge pro Mol Elektronen)

$R = 8,314\text{J/molK}$ allgemeine Gaskonstante

Elektrochemie

wir kennen:

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

$$\text{mit } \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{und} \quad \Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$$

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

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

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

angewendet für Teilprozess einer Redoxreaktion also auf eine Halbzelle

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

oder anderes Vorgehen

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

bei Standardbedingungen gilt:

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

Vorhersage von Redoxvorgängen auch bei anderen Konzentrationen möglich.

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

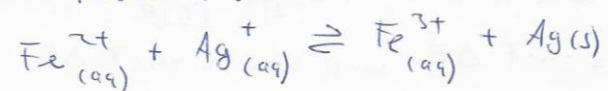
$$L = I \cdot t$$

\downarrow Stromstärke
 \nearrow Zeit

Elektrochemie

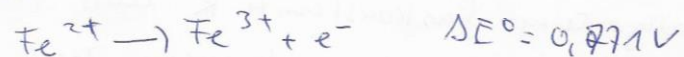


Aufgabe 1: wie groß ist K für folgende
Reaktion bei 25°C?



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

Halbreaktionen:



$$z = n = 1$$

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

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

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

$$\rightarrow K = 3$$

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:

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

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

oder

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

Elektrochemie



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

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

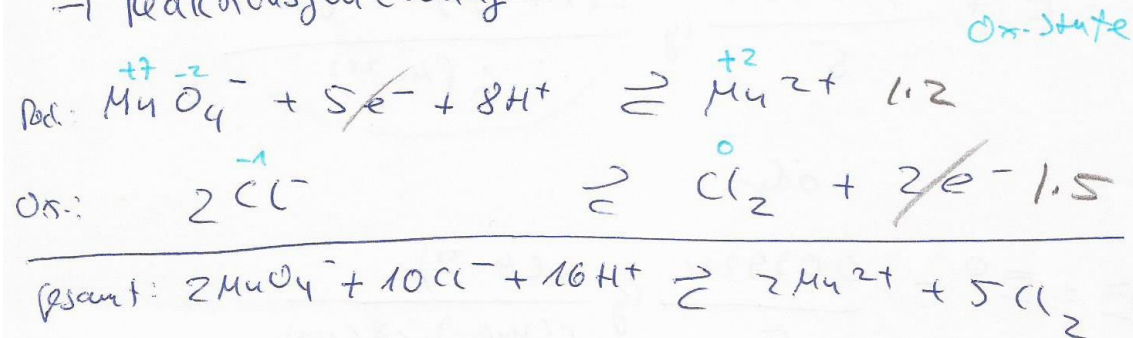
→ wieder in Gleichung einsetzen

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

⇒ Potential ist pH abhängig

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

→ 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 $\text{pH}=5$

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

$$\rightarrow \Delta E < 0$$

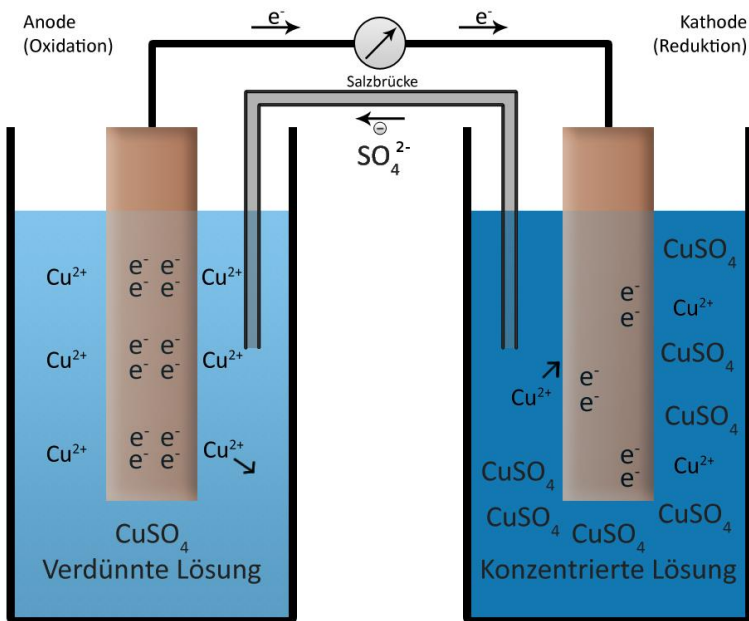
→ bei $\text{pH}=5$ können Cl^- -Ionen nicht durch MnO_4^- zu Cl_2 oxidiert werden

→ Redox-Reaktion findet nicht statt

Elektrochemie



Konzentrationselement

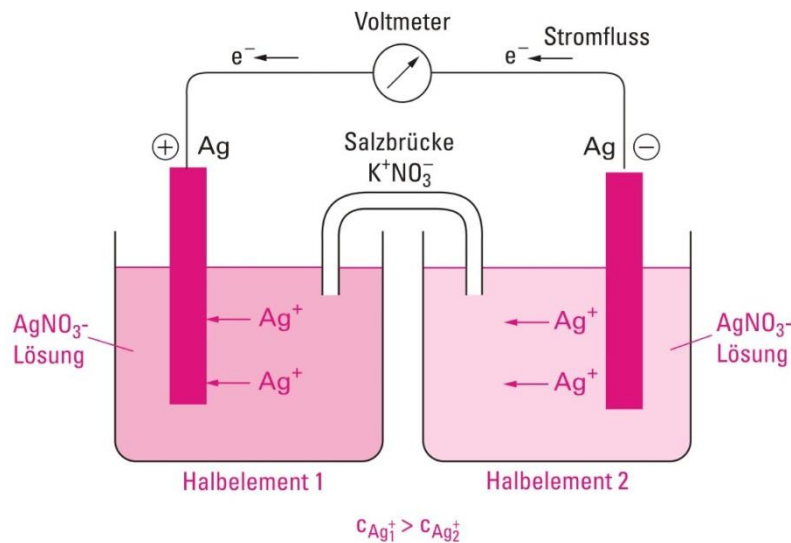


$$E = (R T / z F) \ln(c_a/c_b) = 0,059 \text{ V} / z \log \ln(c_a/c_b)$$

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

$c_1 > c_2$

Konzentrationskette



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

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

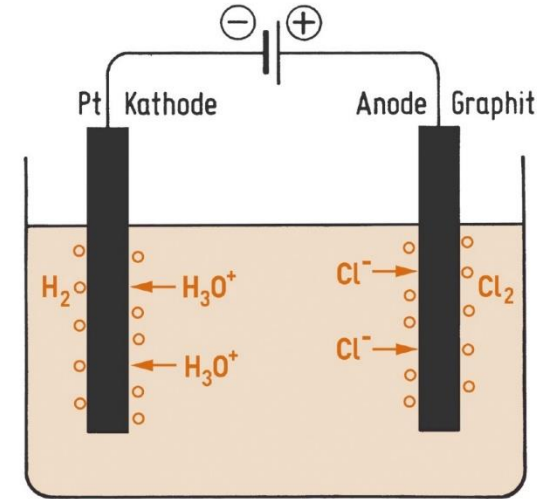
Potential des Halbelements 2 ist negativer als das des Halbelements 1 → in Reaktionsraum 2 gehen Ag^+ -Ionen in Lösung und die Elektronen, die frei werden, fließen zu Halbelement 1 → Ladungsaustausch durch Salzbrücke → Elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Potentiale der beiden Halbelemente

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

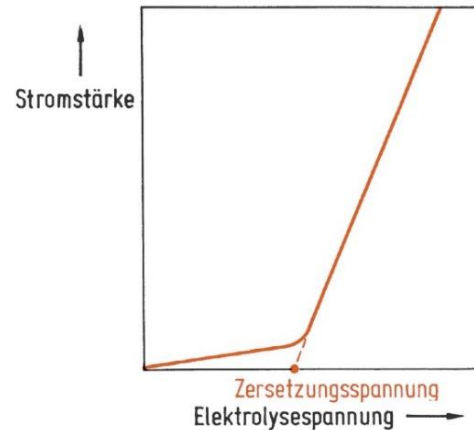
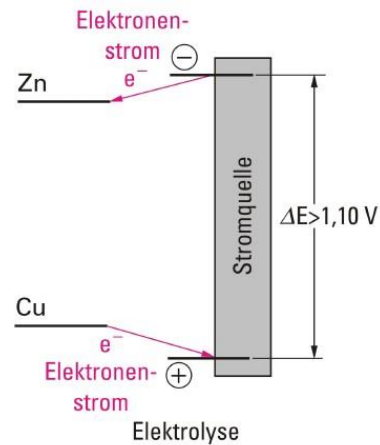
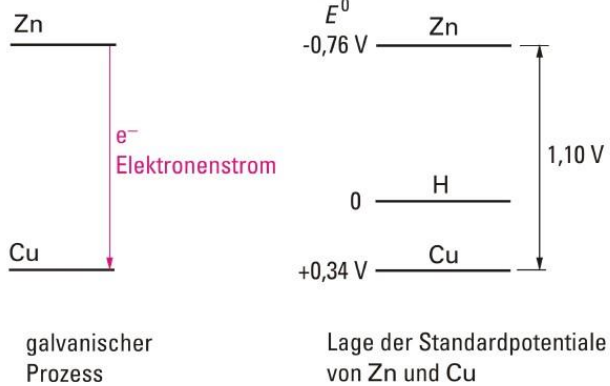
Elektrochemie

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

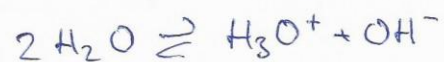
Überspannung hängt ab von:

- Elektrodenmaterial
- Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode
- wenn Gase entstehen

Elektrochemie

Elektrolyse einer NaCl-Lösung

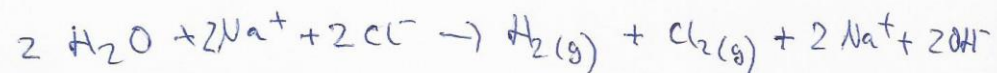
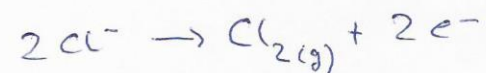
Kathode

⊖ (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

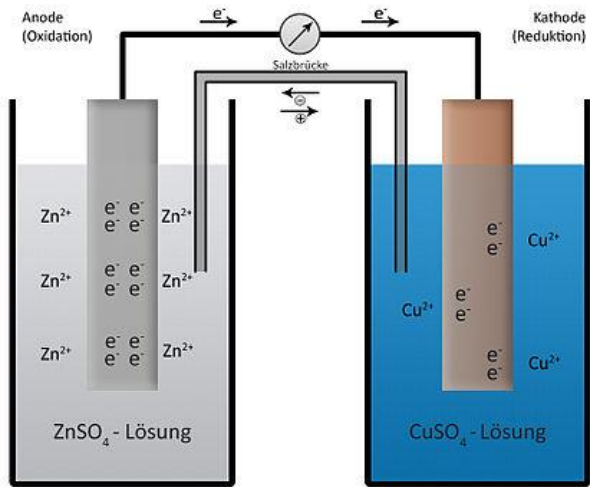
aber trotzdem nicht:
wegen Überspannung

Elektrochemie

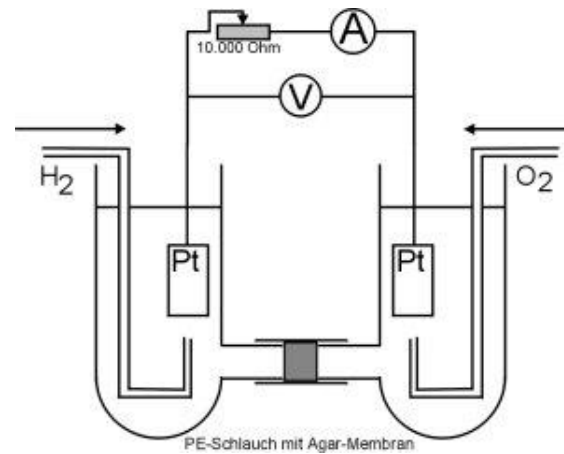
Elektrodentypen

- Metall/Metallionen-Elektrode ($M | M^+(aq)$) z.B. Kupferstab in $CuSO_4$ -Lsg.
- Gaselektrode z.B. Wasserstoffelektrode ($Pt | H_2(g) | H^+(aq)$)
- Metall/Salz-Elektrode ($M | MX(s) | M^+(aq)$) z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode

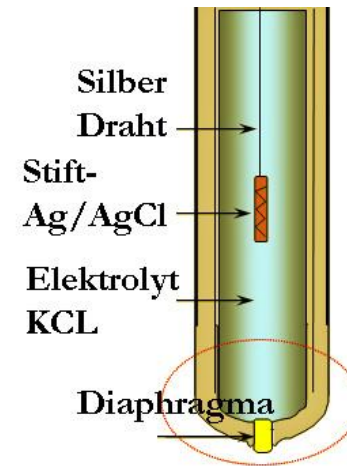
Anode: Hier findet Oxidation statt
Kathode: Hier findet Reduktion statt



Daniell-Element



Brennstoffzelle



Silber/Silberchlorid-Elektrode

	Anode	Kathode
Galvanische Zelle	Oxidation -	Reduktion +
Elektrolysezelle	Oxidation +	Reduktion -

Elektrochemie

Silber/Silberchlorid-Elektrode

Setzt man einem Ag/Ag^+ Halbelement Anionen zu, die mit Ag^+ ein schwerlösliches Salz bilden (z.B. Cl^- -Ionen), dann wird das Potential nicht mehr durch die Ag^+ -Konzentration, sondern durch die Cl^- -Konzentration bestimmt

→ **Elektroden zweiter Art**

Dann kann man schreiben:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059\text{V} \cdot \lg c_{\text{Ag}^+} \\ \text{mit } c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} &= L \\ \rightarrow E &= E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{L}{c_{\text{Cl}^-}} \end{aligned}$$

Solche Elektroden eignen sich als Referenzelektroden, da sie leicht herstellbar sind und das Potential gut reproduzierbar ist.

Elektrochemie

Silber/Silberchlorid-Elektrode

Anwendung: z.B. AgNO_3 mit I^- -Ionen versetzen

→ AgI fällt aus

→ Löslichkeitsprodukt: $L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{I}^-}$

Konzentration der I^- -Lösung: $c(\text{I}^-) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

⇒ durch Messen der Ag^+ -Konzentration kann das Löslichkeitsprodukt bestimmt werden

→ Ag^+ -Konzentration wird erhalten: durch Messung der EMK einer Konzentrationszelle aus dem Halbelement $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{Ag}^+$ und dem Referenzelement $\text{Ag} | \text{Ag}^+$

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

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

wenn Ag^+ -Konzentration der Referenzelektrode:

$$c_{\text{Ag}^+}(\text{R}) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ und } \Delta E = 0,832 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \text{dann: } c_{\text{Ag}^+} = 8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Rightarrow L_{\text{AgI}} = 8 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

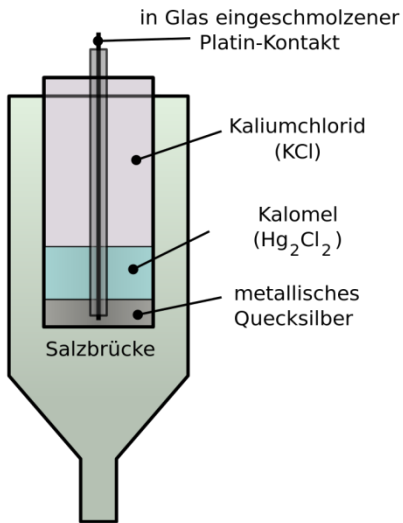


Elektrodenarten:

Elektrode 1. Art: z.B. Daniell-Element

Elektrode 2. Art: z.B. Kalomelelektrode

Gaselektroden



Metall/schwerlösliches Salz des Metalls und eine Lösung, die das Anion des schwerlöslichen Salzes enthält
z.B. Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻ Kalomelelektrode oder Ag/AgCl/Cl⁻ → häufige Bezugselektroden

Glaselektrode

ionenselektive Elektrode (Oxoniumionen) für pH 1-12

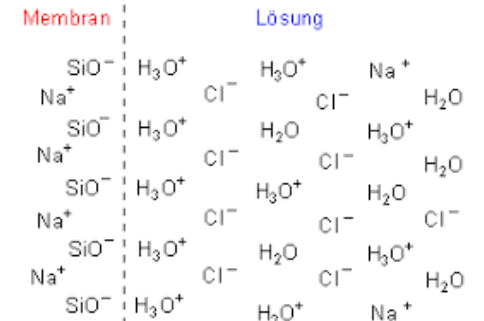
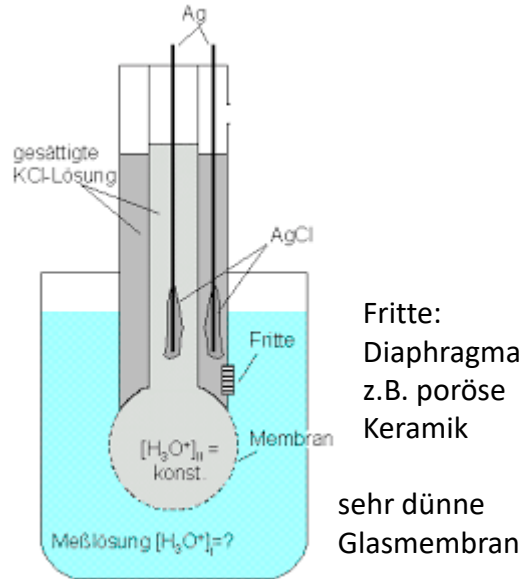
Aufbau (Einstabmesskette):

- dünnwandige Glaskugel mit Lösung von bekannten und konst. pH (Phosphatpuffer); pH = 7
- Innen- und Außenlösung mit zwei Ableitelektroden (z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode) mit konst. KCl-Konzentration
- Glaselektrode taucht in Probelösung mit unbekanntem pH

Wirkungsweise:

- Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich → Potential der Zelle durch Potentialsprung an Glasmembran bestimmt
- Austausch von Oxonium- gegen Alkali-Ionen des Glases

Berechnung: $\Delta E = E^0 - 0.059V \cdot pH$



Elektrochemie

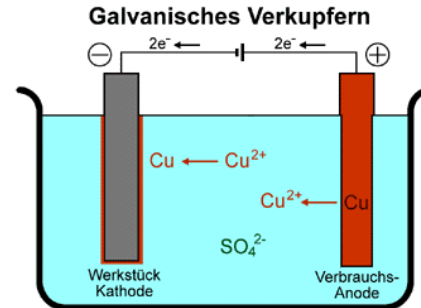
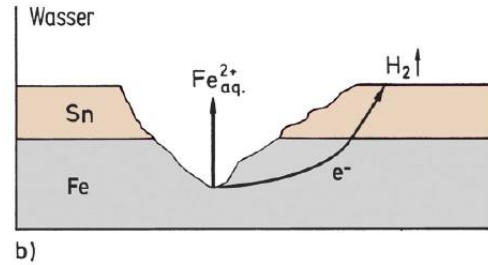
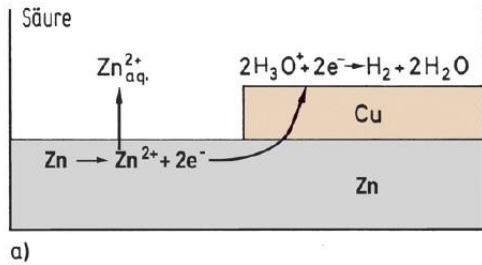


Lokalelement und Korrosion

Korrosion → Zerstörung von Metallen durch chemische Einflüsse

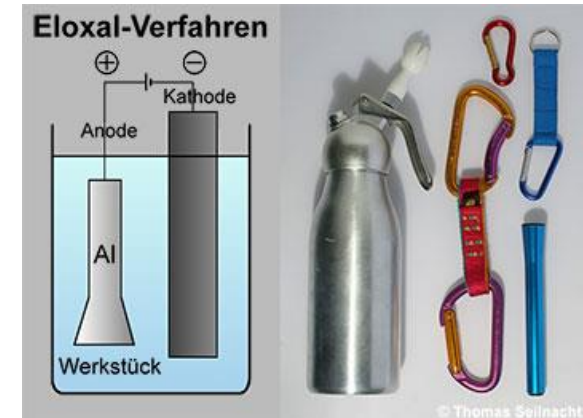
- durch aggressive Stoffe wie Säure oder Gase hervorgerufen
- Bildung von Lokalelementen

Ein Lokalelement entsteht, wenn die Oberfläche eines unedlen Metalls mit einem edleren Metall in Berührung kommt und ein Elektrolyt die Berührungsstelle umgibt.

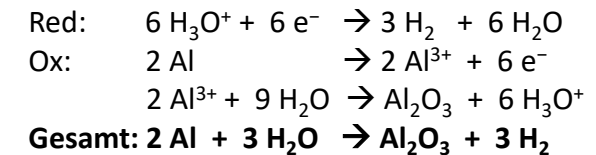


Galvanik

Korrosionsschutz



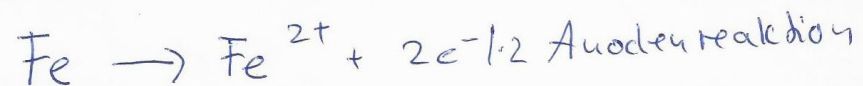
Eloxieren



→ Bei Berührung beider Metalle: H₂-Entwicklung an Cu, da von Zn abgegebene e⁻ in Cu fließen und dort ohne kinetische Hemmung an H₃O⁺ übertragen werden

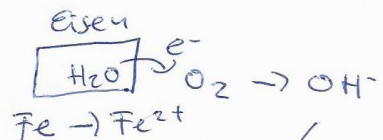
Elektrochemie

Korrosion von Eisen

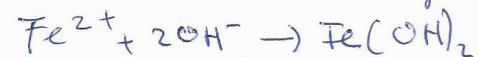


Fe rostet in Anwesenheit von H_2O und O_2

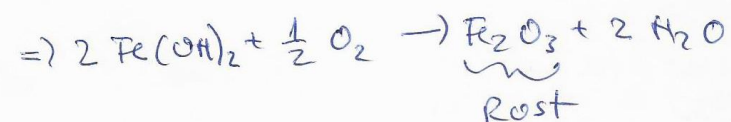
→ „Elektroden“ über Eisen kurzgeschlossen



Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$



↙
nicht stabil in Anwesenheit von O_2



Elektrochemie

Batterien und Akkumulatoren

Primärzellen (nicht wiederaufladbar) → Batterien

Sekundärzellen (wiederaufladbar) → Akkumulatoren

Leistung: Energie / Zeit (Watt)

Kapazität: gespeicherte elektrische Ladung; Ah pro kg (Gewicht)
oder Ah pro dm³ (Volumen)

Energieinhalt: gespeicherte Energie (J/m³ oder J/kg)

Selbstentladung: Je niedriger die Temperatur, desto geringer die
Selbstentladung

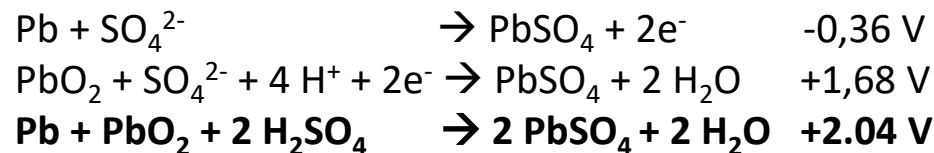
Beispiele für Batterien:

- Alkali-Mangan-Batterie; 1,5 V
Nennspannung pro Zelle
- Zinkchlorid-Batterie; 1,5 V pro Zelle
- Zink-Kohle-Batterie; 1,5 V pro Zelle

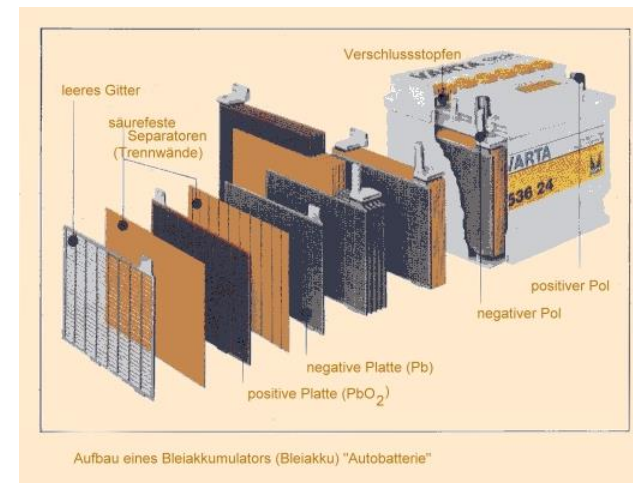
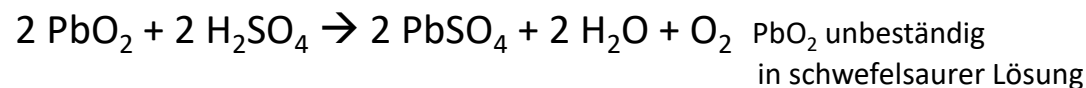
Elektrochemie

Bleiakkumulator

Entladung:

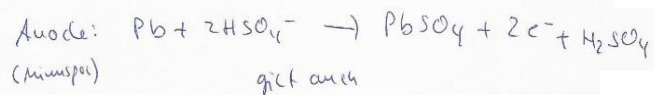
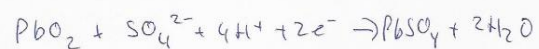
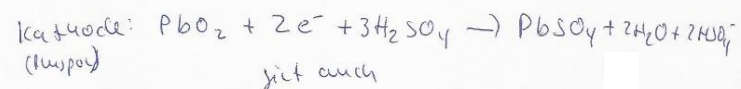


Selbstentladung:



im geladenen Zustand liegen Pb- und PbO_2 -
Elektroden vor:

• Beim: Entladen (Betrieb)



• Beim Laden

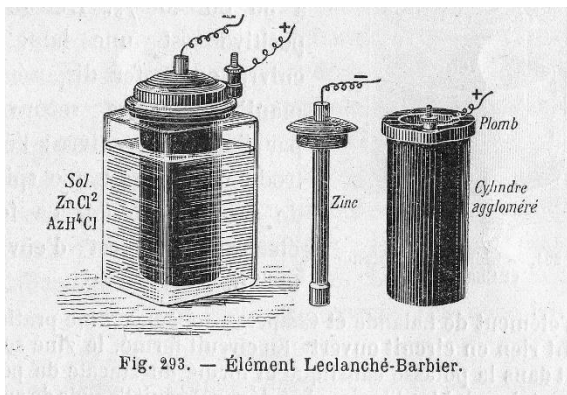


→ Da bei der Reaktion H_2SO_4 verbraucht wird,
Sinkt die Dichte des Elektrolyten → Bestimmung
daher über Dichte Messung

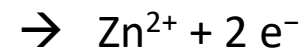
$$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Elektrochemie

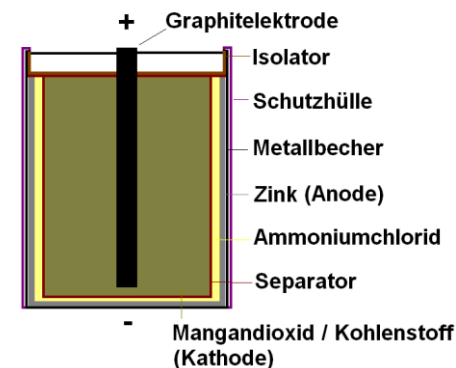
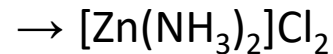
Leclanché-Element



Negativer Pol: Zn



Positiver Pol: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{NH}_3$



- Patent 1866
- Nennspannung: 1,5 V
- Flüssiger Elektrolyt
- Nassbatterie

Zink-Kohle-Batterie



- Nennspannung: 1,5 V
- 20%ige NH₄Cl-Lösung
- Nicht auslaufsicher
- Hohe Selbstentladung

Redoxtitration

Redox titrationen

- Konzentrationsbestimmung durch Titration von Stoffen, die sich oxidieren oder reduzieren lassen.
- Je nachdem, ob das Titrationsmittel ein Oxidations- oder Reduktionsmittel ist, spricht man auch von „Oxidimetrie“ oder „Reduktometrie“.
- Eine Sonderstellung nimmt die „Iodometrie“ ein.
- Neben den üblichen Anforderungen ist bei Redox titrationen die Geschwindigkeit der Redoxreaktion (auch des Indikators!) ein entscheidender Parameter. Deshalb müssen oft Katalysatoren zugesetzt werden

Redoxindikatoren:

Es sollte sich um eine stark gefärbte Substanz handeln, die ihre Farbe ändert, wenn sie oxidiert oder reduziert wird. Der gewählte Indikator sollte ein Umschlagspotential haben, das so nah wie möglich an das am Äquivalenzpunkt gemessene Potential der Titration herankommt.

Der Indikator sollte sehr rasch und reversibel oxidierbar bzw. reduzierbar sein → nur relativ wenige „gute“ Redoxindikatoren. Allerdings wird häufig ein Farbwechsel im Redoxsystem selbst für die Endpunktanzeige verwendet (z.B. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).

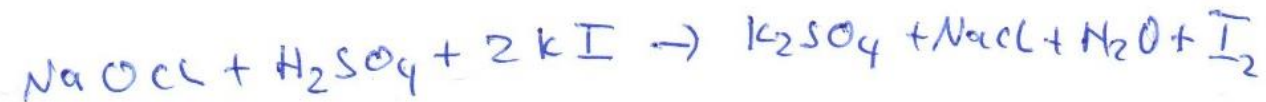
Redox titration

Iodometrie

Methode der Maßanalyse: geeignet zur Bestimmung von Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln

Bestimmung von Oxidationsmitteln:

- arbeiten im sauren Medium
- Iodidlösung im Überschuss
- elementares Iod wird freigesetzt

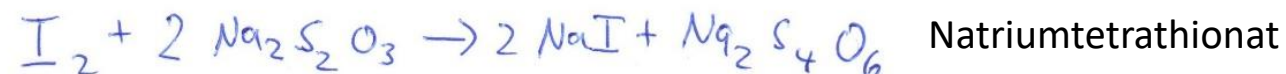


Iod reagiert mit überschüssigen Iodidionen \rightarrow Bildung des wasserlöslichen Triiodidkomplexes \rightarrow so bleibt Iod der Lösung



Redox Titration

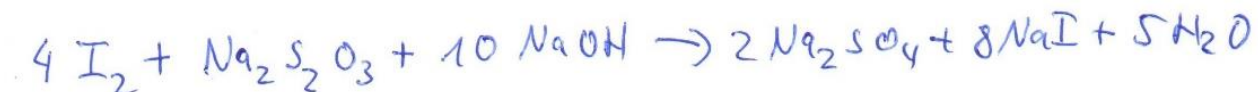
Titration mit Thiosulfatlösung → genaue Iodmenge wird erfasst → dadurch ursprüngliche Menge an Oxidationsmittel berechenbar



Iod: braune Farbe → Erkennen des Endpunktes der Titration auch ohne Indikator möglich, aber besser: gegen Ende der Titration (Lösung wird hellgelb) Stärkelösung zugeben → Lösung wird blau, da sich Iod-Stärke-Komplex bildet → am Ende scharfer Umschlag von blau nach farblos → besser als Umschlag von hellgelb nach farblos

Stärkelösung nicht zu früh zugeben, da sich noch größere Mengen an Iod in Lösung befinden und die gebildete Iodstärke Ausflockt → Titration nicht mehr möglich

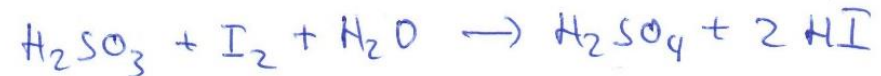
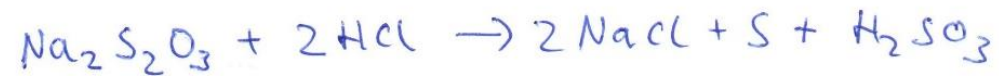
Lösung muss schwach sauer sein, da im basischen Thiosulfat nicht zu Tetrathionat oxidiert, sondern zu Natriumsulfat



Redox titration



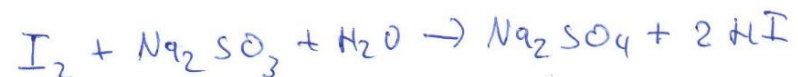
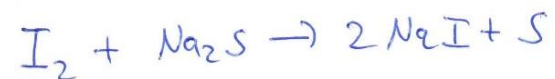
Nicht zu schnell Thiosulfatlösung zutropfen → örtlichen Überschuss von Thiosulfat vermeiden → in stark saurer Lösung zersetzt sich Thiosulfat zu elementarem Schwefel und schwefeliger Säure, diese wird von Iod zu Schwefelsäure oxidiert



Bei der Zersetzungsreaktion wird doppelte Menge an Iod verbraucht → Ergebnis verfälscht

Bestimmung von Reduktionsmitteln:

- bekannte Menge Iodlösung zutropfen
- Wegen Reduktion von Iod zu Iodid → Entfärbung (am Ende Zugabe von Stärkelösung)



Redox titration



Permanganometrie: z.B. Bestimmung der Masse an Oxalat-Ionen in einer wässrigen Lösung durch permanganometrische Titration

