



# Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Kapitel 6

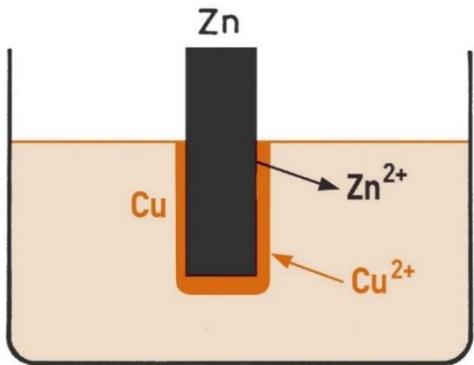
Elektrochemie Teil 1

15.12.2023

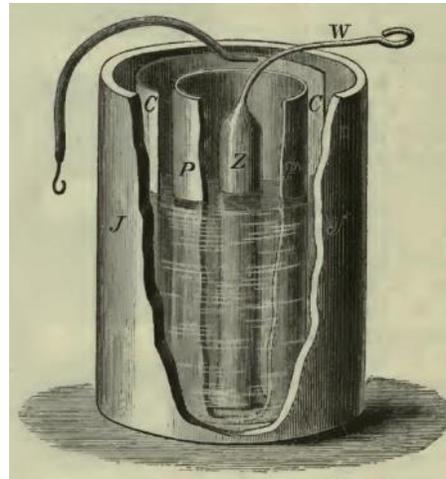
# Elektrochemie



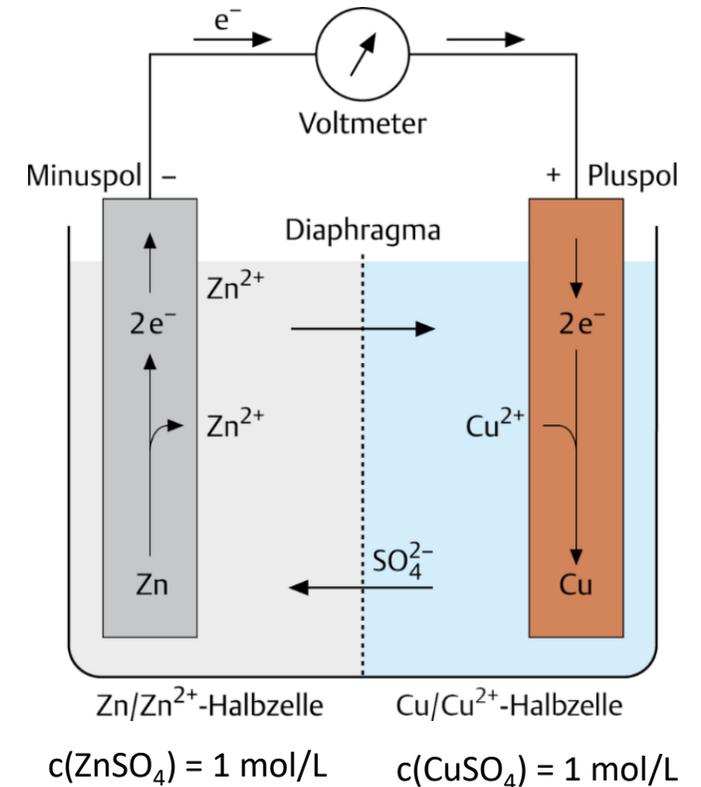
## Galvanische Elemente - Daniell Element



Redoxreaktion:  
„Elektronenfluss“



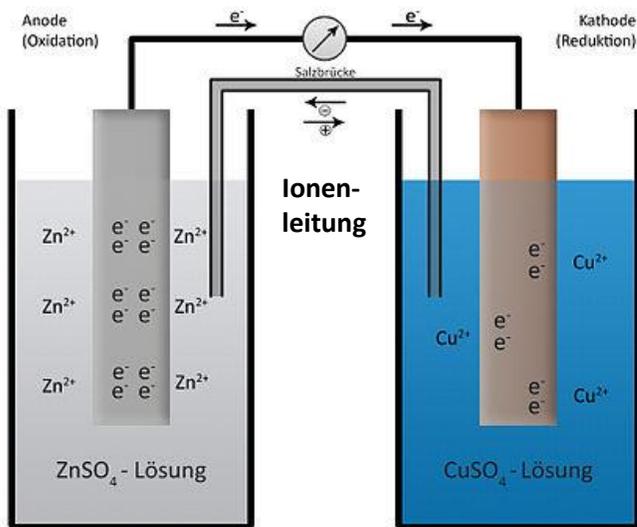
John Frederic Daniell, 1836



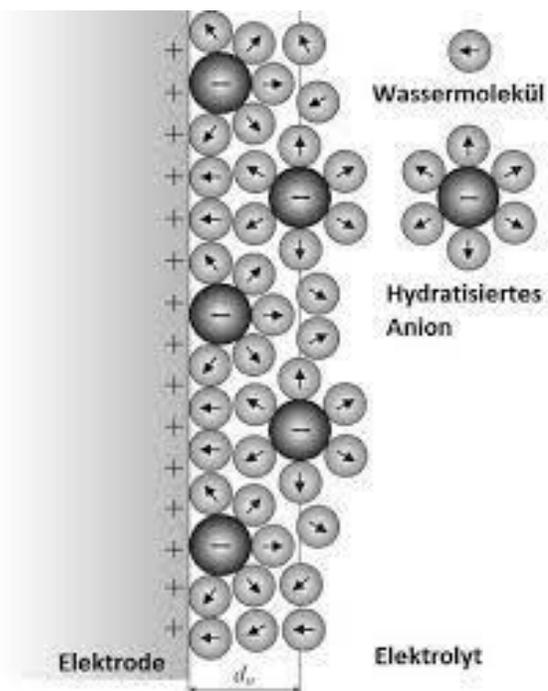
Nennspannung: 1,10 V

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

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



# Elektrochemie



Beim Übergang von Ladungsträgern zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich an der Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht und damit eine Potentialdifferenz aus.

In einem galvanischen Element existiert zwischen den beiden Halbzellen eine Potentialdifferenz. Diese ist in Form einer messbaren Spannung zwischen den Halbzellen beobachtbar.

→ nur Spannungsdifferenz ist messbar, aber nicht die Einzelpotentiale

[https://pure.mpg.de/  
rest/items/item\\_222  
8548\\_4/component/f  
ile\\_2228549/content](https://pure.mpg.de/rest/items/item_2228548_4/component/file_2228549/content)

➔ Potentiale der Halbzellen werden im Vergleich mit einer Normalwasserstoffelektrode gemessen, deren Potential definitionsgemäß auf 0.0 V festgelegt ist.

# Elektrochemie

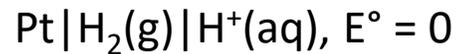
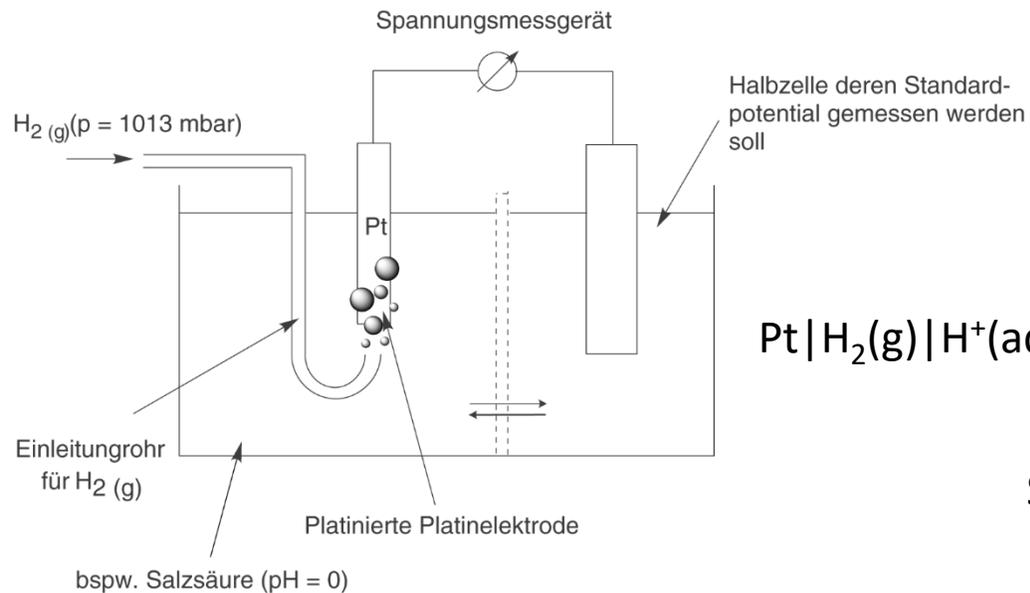
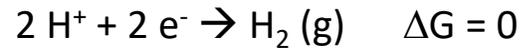


## Standardelektrodenpotentiale

- Chemische Reaktionen verlaufen vorzugsweise unter Abnahme der freien Enthalpie  $\Delta G$

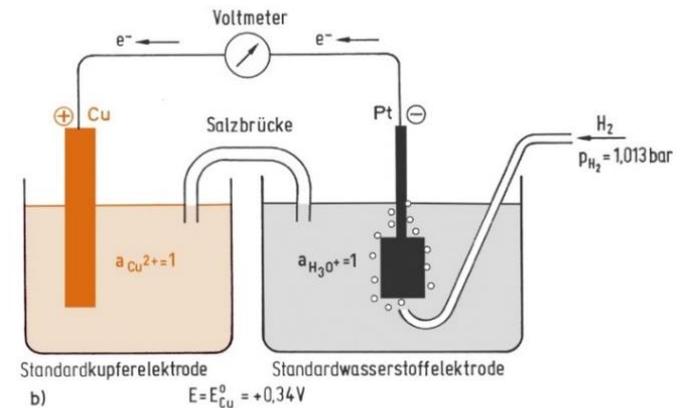
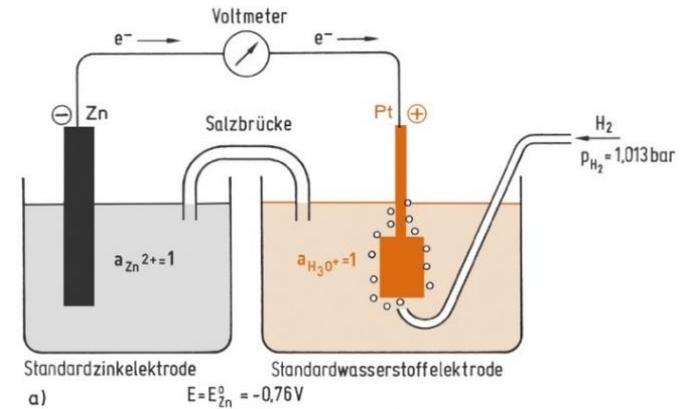
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Reduktion von Wasserstoffionen ist Bezugssystem



Standardbedingungen:  
1 mol/L

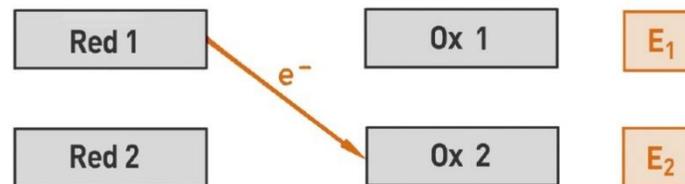
auch Normalpotentiale



# Elektrochemie



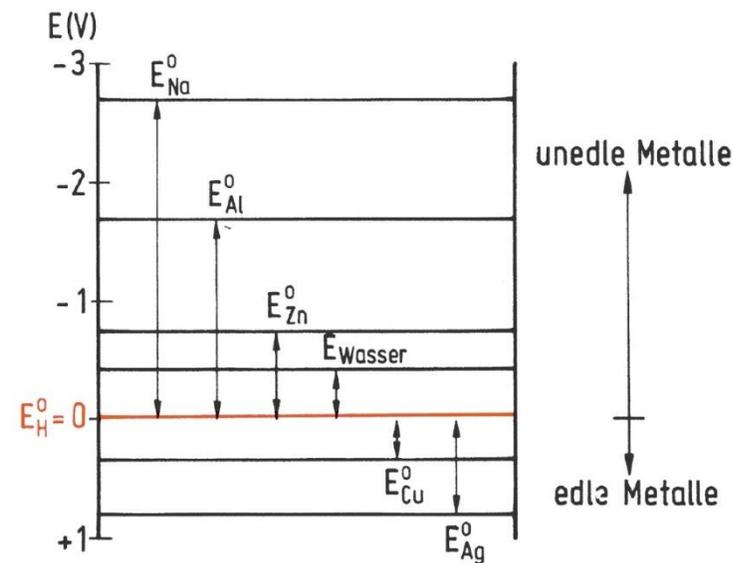
## Elektrochemische Spannungsreihe



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

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

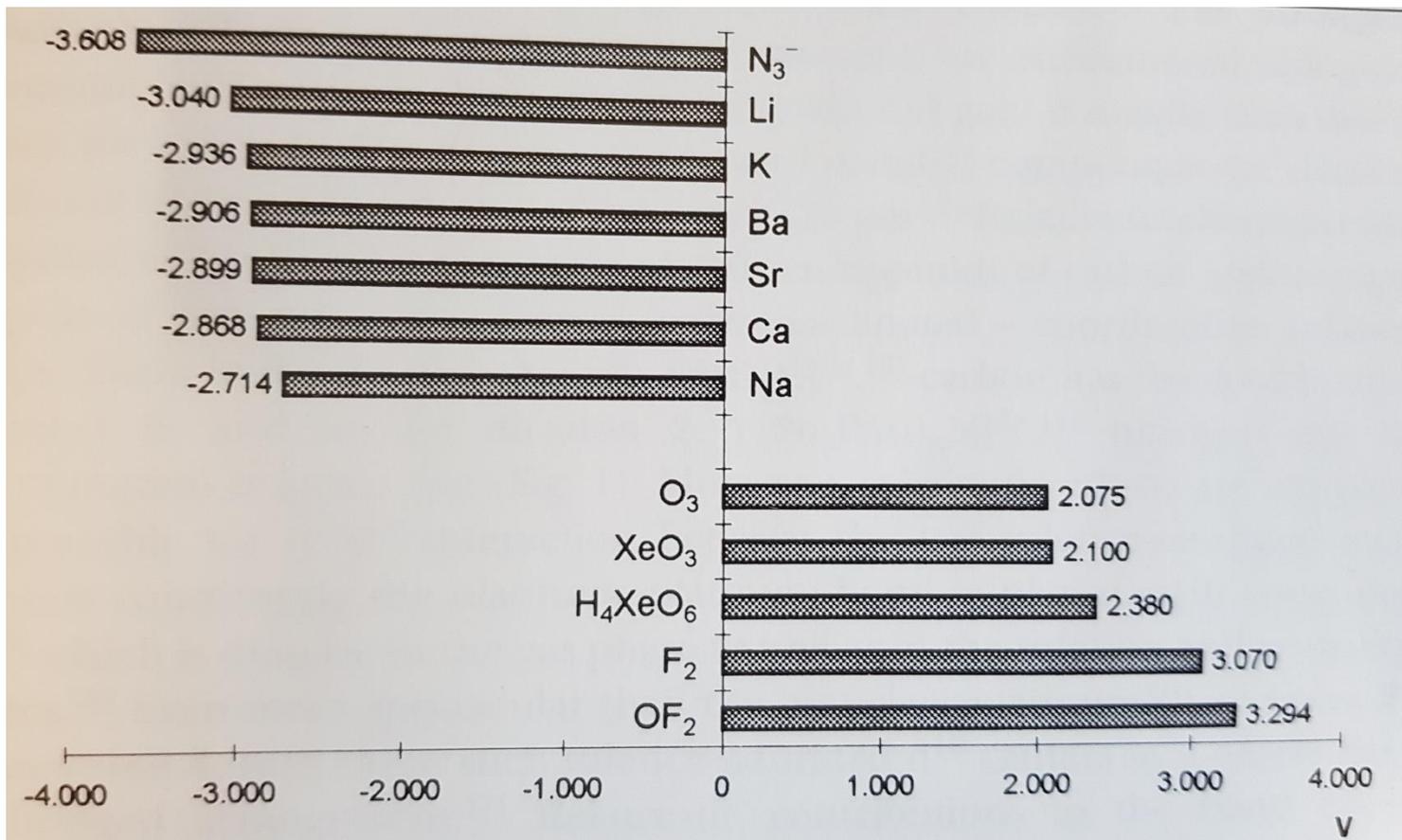
H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	0
Sn <sup>2+</sup>	⇌	Sn <sup>4+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0,15
Cu	⇌	Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0,34
2 I <sup>-</sup>	⇌	I <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0,54
Fe <sup>2+</sup>	⇌	Fe <sup>3+</sup>	+ 1 e <sup>-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

## Nernst'sche Gleichung

- wenn eine Reaktion freiwillig abläuft → Änderung der freien Enthalpie ist negativ:

$$\Delta G < 0$$

- da  $\Delta G$  die maximale Nutzarbeit einer Reaktion ist → ist verknüpft mit der Größe  $\Delta E$  einer galvanischen Zelle
- elektrische Arbeit der Zelle ist das Produkt aus geflossener Ladung und Spannung: die maximale Spannung einer Zelle ist die **elektromotorische Kraft (EMK)**:

elektrische Arbeit = geflossene Ladung · Spannung

z.B. Daniell-Element EMK = 1,1 V

→ für maximale elektrische Arbeit  $A$  für 1 mol Formelumsatz gilt:

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

2 Elektronen fließen, da:  
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Farady-Konstante

EMK

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

berechnete Arbeit ist die maximale Nutzarbeit, die vom System geleistet werden kann:

$$\Delta G = -212 \text{ kJ/mol}$$

(negativ, da Energie frei wird)

## Elektrochemie



$$\rightarrow A = \Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

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

$$\text{Außerdem: } \Delta E = \Delta E_{\text{Reduktion}} - \Delta E_{\text{Oxidation}} = \text{EMK}$$

$\Delta E = + \rightarrow$  Reaktion läuft ab

$\Delta E = - \rightarrow$  Reaktion läuft nicht ab

## z.B. Daniell-Element

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - \Delta E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

$$\text{Außerdem gilt: } \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

aus  $\ln \rightarrow \lg$  machen

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

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

Für  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$  (Standardbedingungen) gilt:

$E$  = Gleichgewichtsspannung

$E^\circ$  = 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

$$\rightarrow \Delta E^\circ = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg K$$

Anzahl der Elektronen, die übertragen werden

# Elektrochemie



aus der Thermodynamik gilt:  $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$       K entspricht der momentanen Konzentration

aus Massenwirkungsgesetz:  $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

mit  $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$       und       $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

$$-z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \div -z \cdot F$$

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

→ Bei Standardtemperatur und Zehnerlogarithmen umformen  
und Zahlenwert von Temperatur und allgemeine Gaskonstante R  
und Faraday-Konstante verrechnen → so kommt man zu:

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

→ angewendet für Teilprozess einer Redoxreaktion,  
also auf eine Halbzelle:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

oder anderes Vorzeichen:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Bei Standardbedingungen gilt:  $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$

→  $E = E^\circ$

# Elektrochemie



➔ Vorhersage von Redoxvorgängen auch bei anderen Konzentrationen möglich.

## Faraday-Gesetz

abgeschiedene Masse  $m$ :

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

$M$  → molare Masse  
 $L$  ← elektrische Ladungsmenge  
 $F$  ← Faraday-Konstante  
 $Z$  ← Äquivalentmasse  
 molare Äquivalentmasse

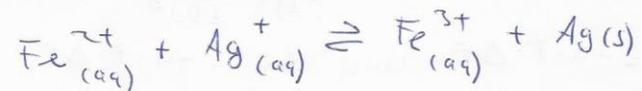
$$L = I \cdot t$$

$I$  ↓ Stromstärke  
 $t$  → Zeit

## Elektrochemie

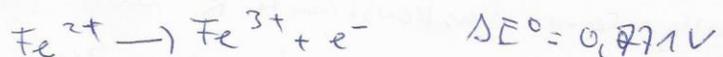


Aufgabe 1: wie groß ist K für folgende Reaktion bei 25°C?



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

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  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit  $c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  oxidiert, bei  $\text{pH} = 1$  und ~~pH = 3~~  $\text{pH} = 5$ ?

Halbreaktion aufstellen:



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

Nernstsche Gleichung:

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

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

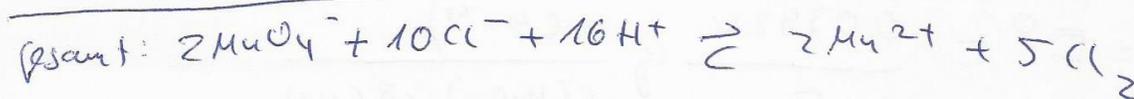
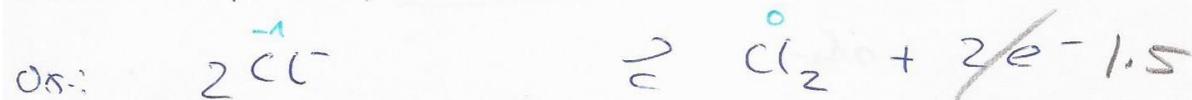
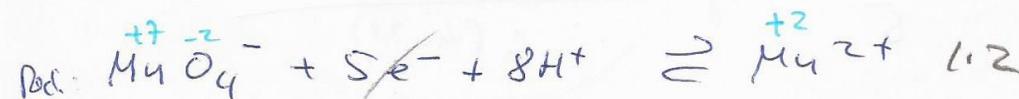
→ wieder in Gleichung einsetzen

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

⇒ Potential ist pH abhängig

b) bei welchem pH-Wert kann  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Cl}_2$  oxidiert werden?

→ Reaktionsgleichung



## Elektrochemie



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

→ 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  $\Delta E < 0$ :  $\text{Cl}^-$ -Ionen können durch  $\text{MnO}_4^-$  nicht zu  $\text{Cl}_2$  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  $\text{pH}=5$

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

$$\rightarrow \Delta E < 0$$

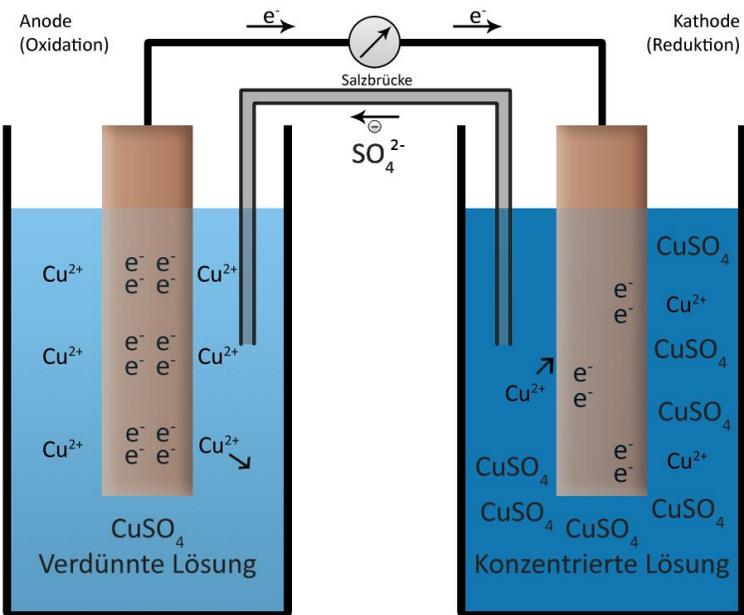
→ bei  $\text{pH}=5$  können  $\text{Cl}^-$ -Ionen nicht durch  $\text{MnO}_4^-$  zu  $\text{Cl}_2$  oxidiert werden

→ Redox-Reaktion findet nicht statt

# Elektrochemie



## Konzentrationselement

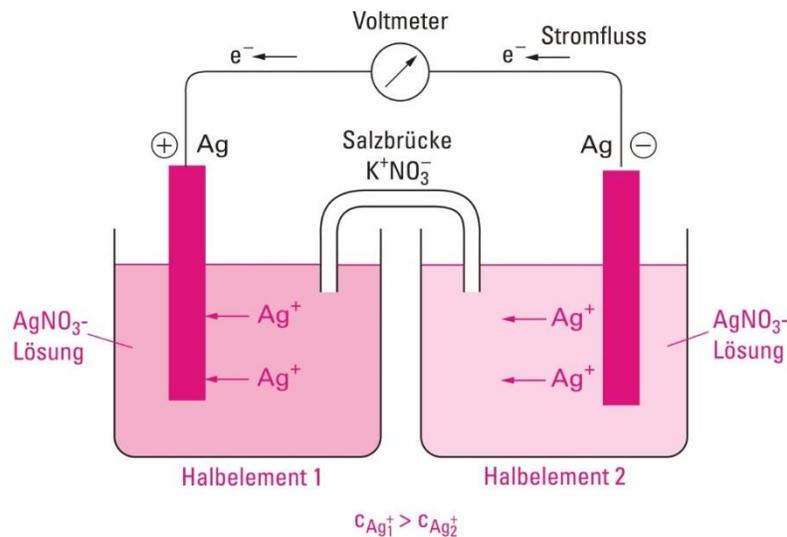


$$E = (R T / z F) \ln(c_a/c_b) = 0,059 \text{ V} / z \log \ln(c_a/c_b)$$

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

$c_1 > c_2$

## Konzentrationskette



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

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

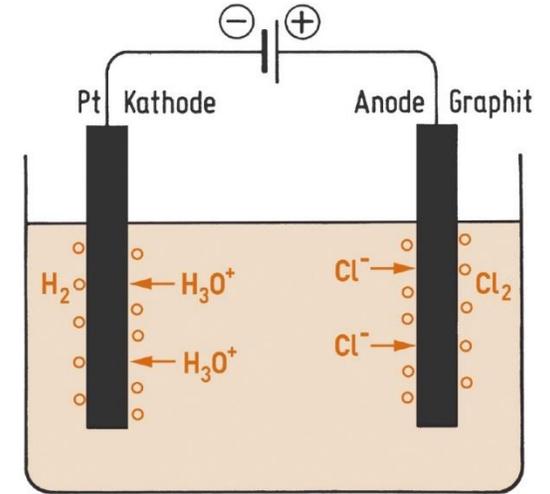
Potential des Halbelements 2 ist negativer als das des Halbelements 1 → in Reaktionsraum 2 gehen Ag<sup>+</sup>-Ionen in Lösung und die Elektronen, die frei werden, fließen zu Halbelement 1 → Ladungsaustausch durch Salzbrücke → Elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Potentiale der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

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

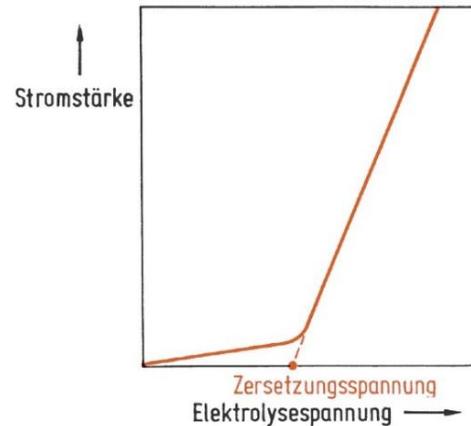
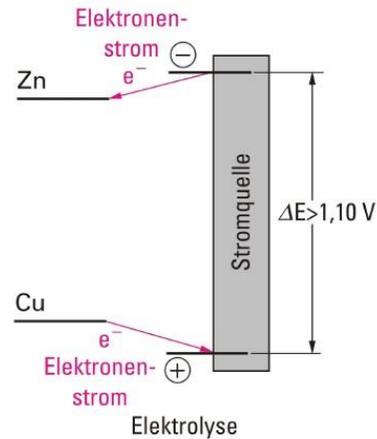
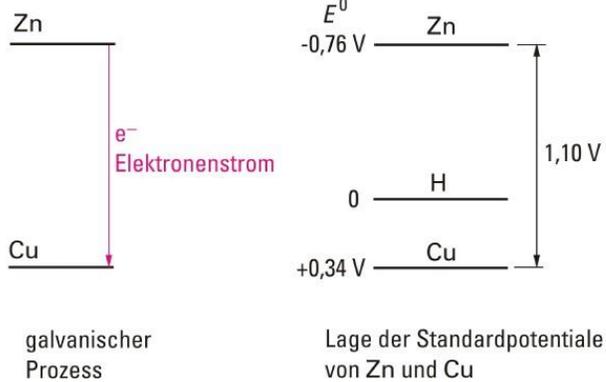
# Elektrochemie

## 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

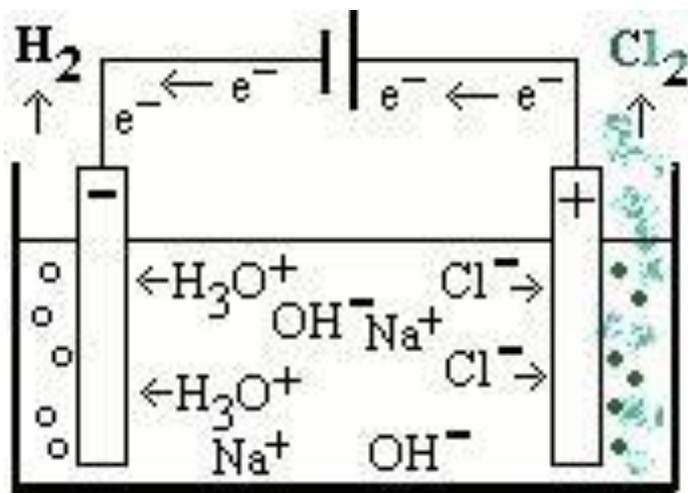
Überspannung hängt ab von:

- Elektrodenmaterial
- Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode
- wenn Gase entstehen

## Elektrochemie

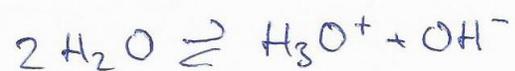


## Elektrolyse einer NaCl-Lösung



<http://www.chemienet.info/7-el3.html>

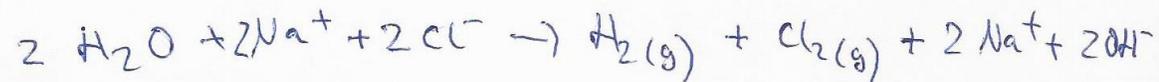
Kathode  
⊖ (wo kationen  
hingehen)



bzw.

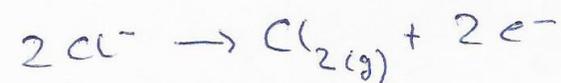


Gesamtreaktion:



⇒ Na: NaCl-Schmelze

Anode (wo Anionen  
⊕ hingehen)



↓

obwohl  $\text{O}_2$  das  
negativere Potential  
hat und  $\text{e}^-$   
zuerst „bekommen“  
sollte

aber trotzdem nicht:  
wegen Überspannung

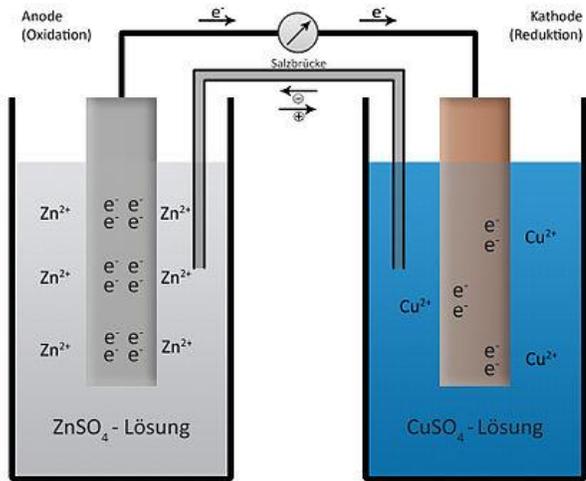
# Elektrochemie



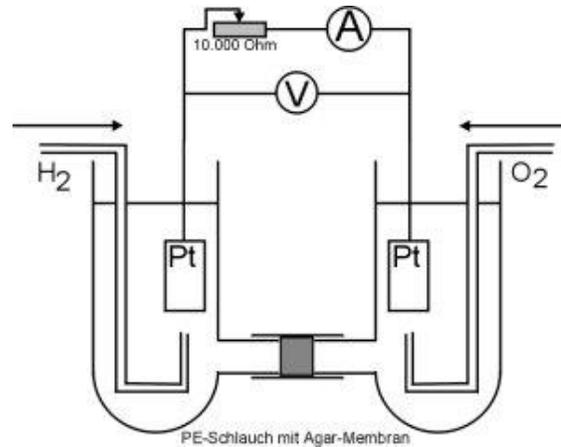
## Elektrodentypen

- 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

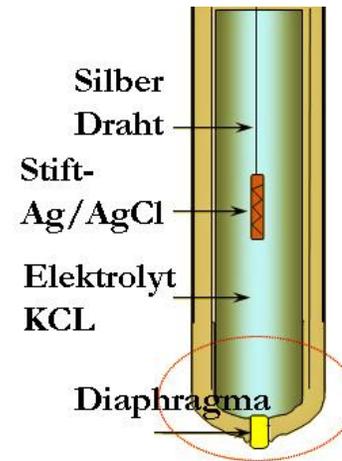
**Anode:** Hier findet Oxidation statt  
**Kathode:** Hier findet Reduktion statt



Daniell-Element



Brennstoffzelle



Silber/Silberchlorid-Elektrode

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