

Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Kapitel 6
Elektrochemie Teil 2

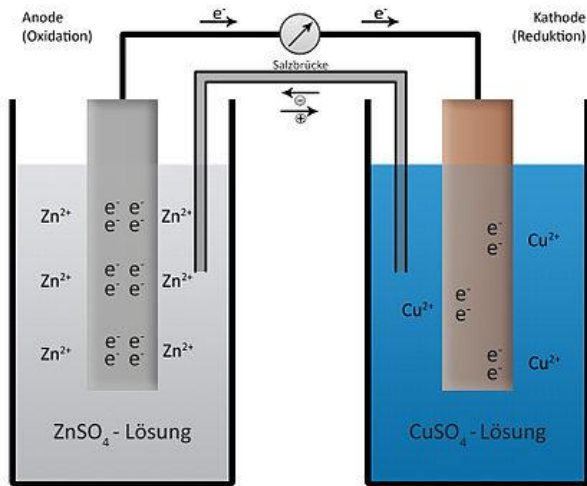
06.12.2024

Elektrochemie

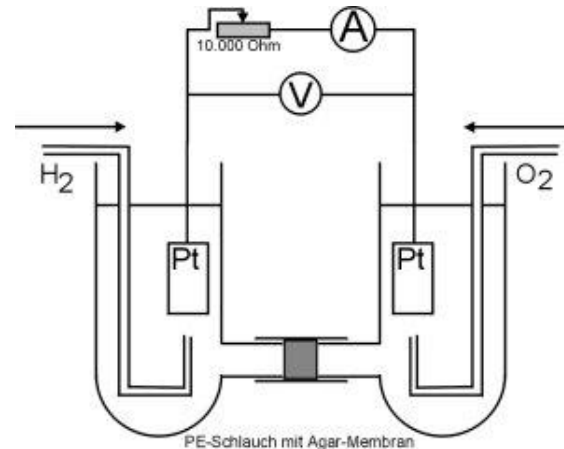
Elektrodentypen

- 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 ($M | MX(s) | X^-(aq)$) z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode

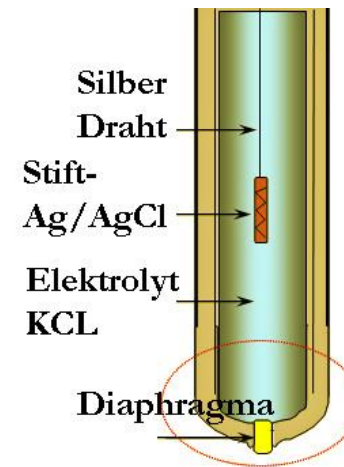
Anode: Hier findet Oxidation statt
Kathode: Hier findet Reduktion statt



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:

$$E = E_{Ag}^{\circ} + 0,059V \cdot \lg c_{Ag^{+}}$$

$$\text{mit } c_{Ag^{+}} \cdot c_{Cl^{-}} = L$$

$$\rightarrow E = E_{Ag}^{\circ} + 0,059V \cdot \lg \frac{L}{c_{Cl^{-}}}$$

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 Iodid-Ionen versetzen

→ AgI fällt aus

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

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

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

→ Ag^+ -Konzentration wird erhalten: durch Messung der EMK einer Konzentrationskette aus dem Halbelement $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}^+$ und dem Referenzelement Ag/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 die Ag^+ -Konzentration der Referenzelektrode z.B. ist:

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

$$\rightarrow \text{dann: } c(\text{Ag}^+) = 8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

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

Elektrochemie

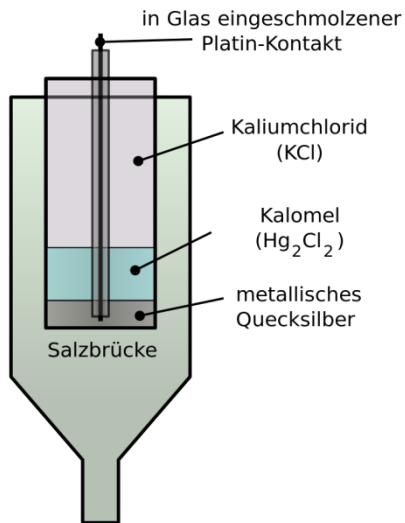


Elektrodenarten:

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

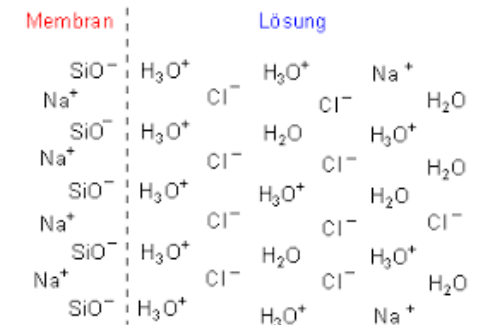
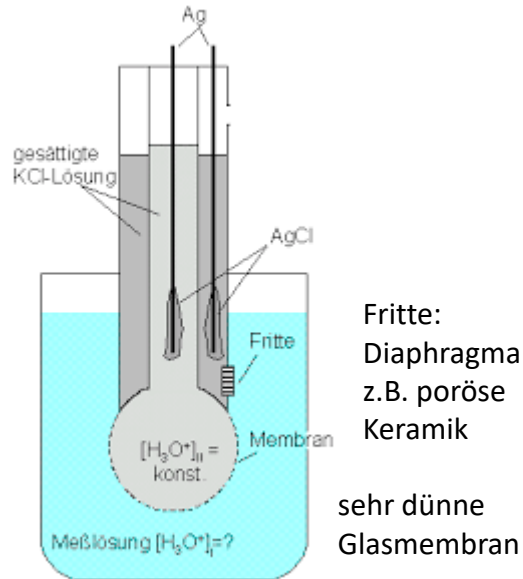
Aufbau (Einstabmesskette):

- 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

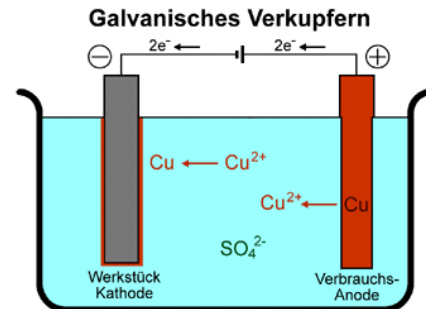
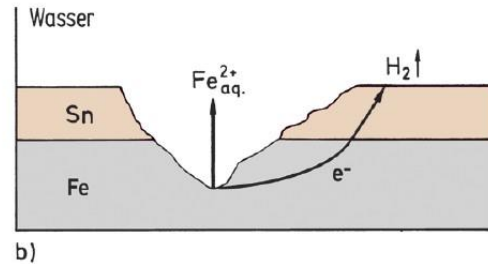
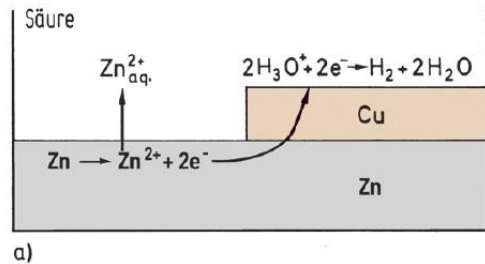
Lokalelement und Korrosion

Korrosion → Zerstörung von Metallen durch chemische Einflüsse

→ durch aggressive Stoffe wie Säure oder Gase hervorgerufen

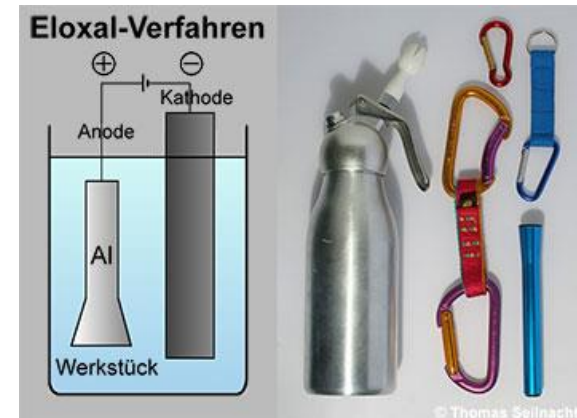
→ Bildung von Lokalelementen

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



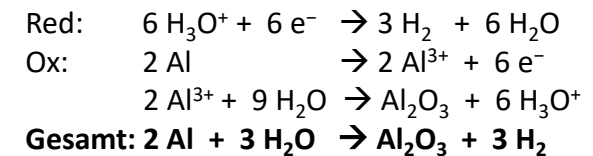
Galvanik

Korrosionsschutz

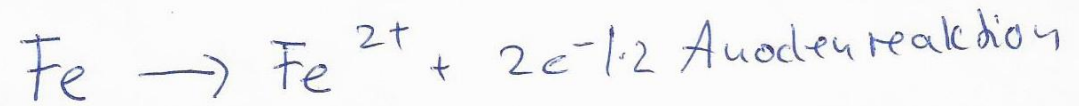
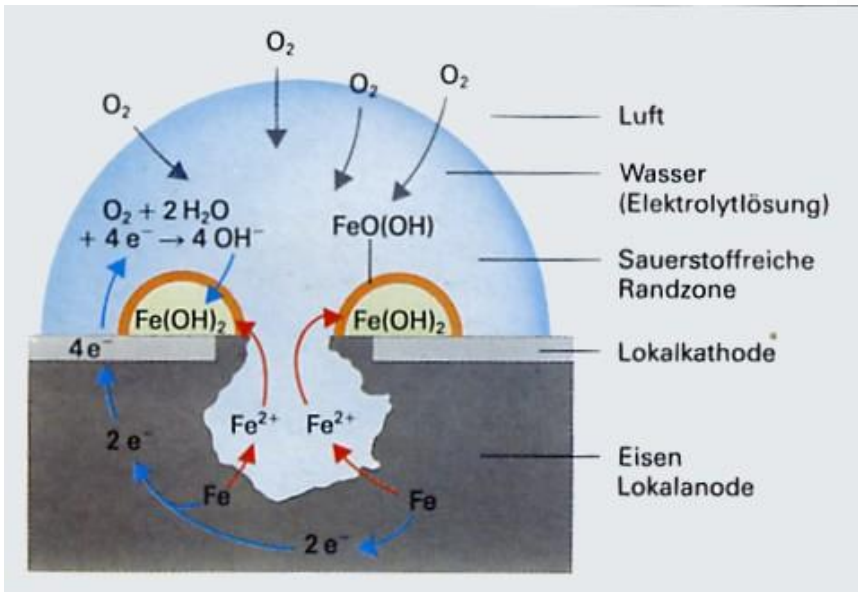


Eloxieren

→ Bei Berührung beider Metalle: H_2 -Entwicklung an Cu, da von Zn abgegebene e^- in Cu fließen und dort ohne kinetische Hemmung an H_3O^+ übertragen werden

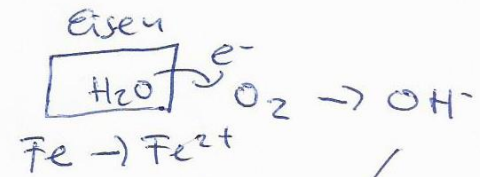


Elektrochemie

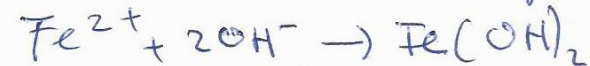
Korrosion von Eisen

Fe rostet in Anwesenheit von H_2O und O_2

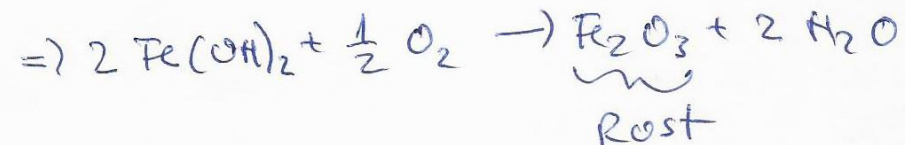
→ „Elektroden“ über Eisen kurzgeschlossen



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

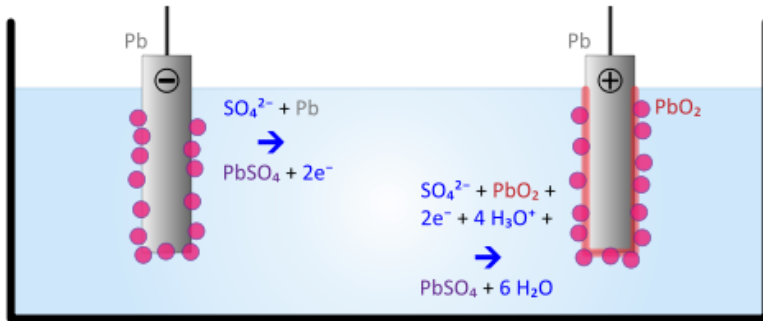
Beispiele für Batterien:

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

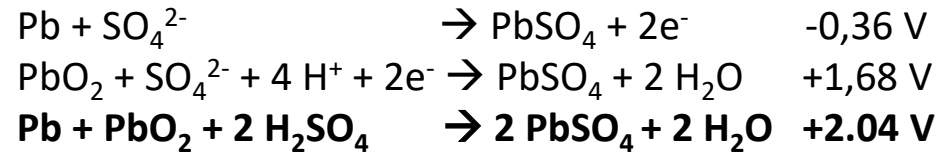
Elektrochemie



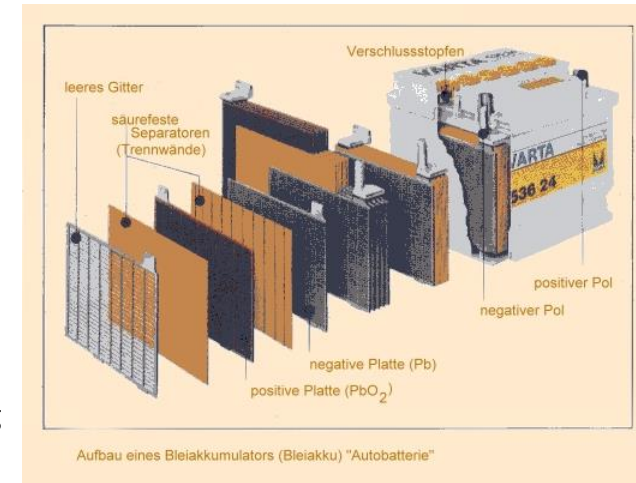
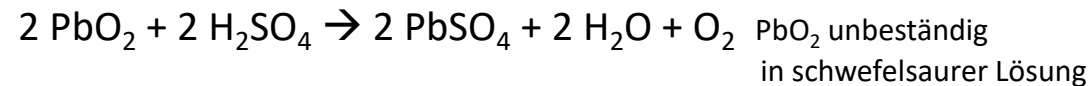
Entladung:



Bleiakkumulator

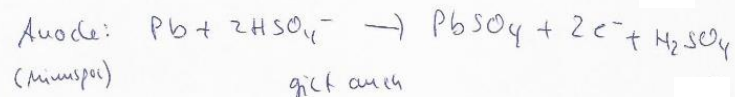
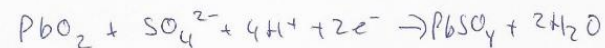
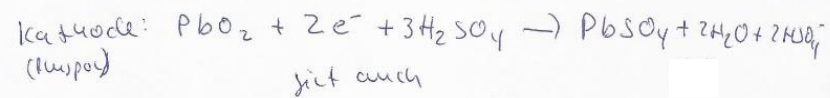


Selbstentladung:

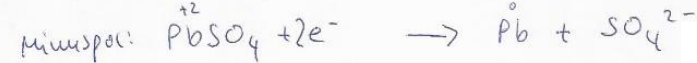


Im geladenen Zustand liegen Pb- und PbO₂-Elektroden vor:

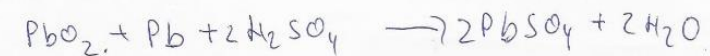
• Beim: Entladen (Betrieb)



• Beim Laden

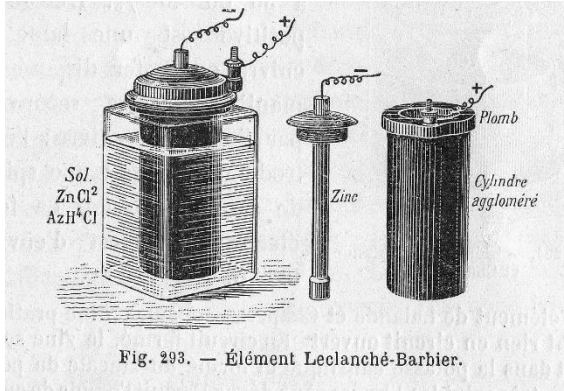


→ Da bei der Reaktion H₂SO₄ verbraucht wird, sinkt die Dichte des Elektrolyten → Bestimmung daher über Dichte Messung

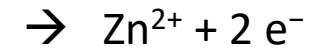


Elektrochemie

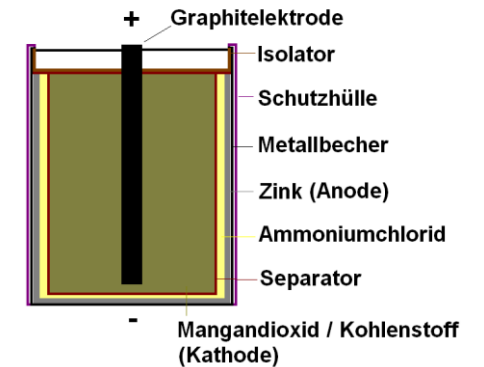
Leclanché-Element



Negativer Pol: Zn

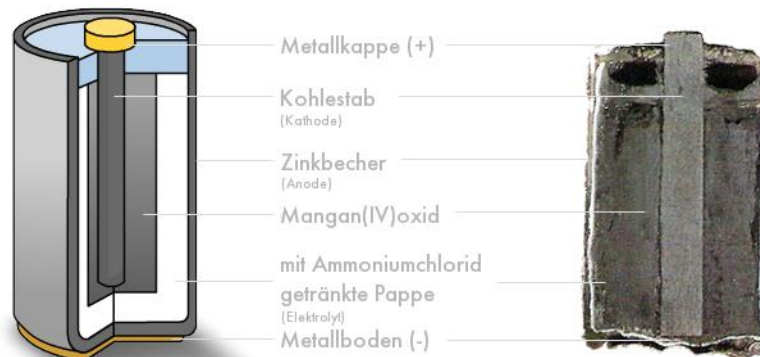


Positiver Pol: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{NH}_3$

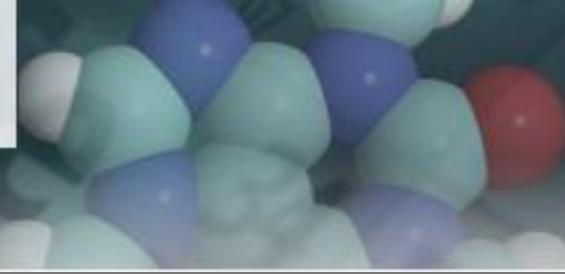


- Patent 1866
- Nennspannung: 1,5 V
- Flüssiger Elektrolyt
- Nassbatterie

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. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).

Redoxtitration

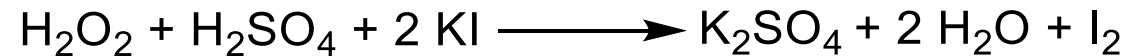
Iodometrie

Methode der Maßanalyse: geeignet zur Bestimmung von Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln

Bestimmung von Oxidationsmitteln:

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

z.B.:



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



Redoxtitration

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

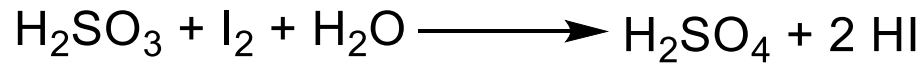
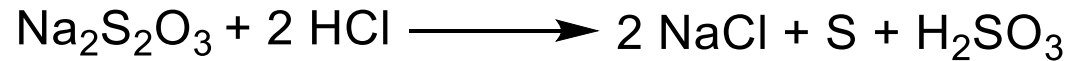
Lösung muss schwach sauer sein, da im basischen Thiosulfat nicht zu Tetrathionat oxidiert, sondern zu Natriumsulfat



Redoxtitration



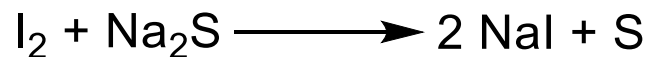
Nicht zu schnell Thiosulfatlösung zutropfen → örtlichen Überschuss von Thiosulfat vermeiden → in stark saurer Lösung zersetzt sich Thiosulfat zu elementarem Schwefel und schwefeliger Säure, diese wird von Iod zu Schwefelsäure oxidiert



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

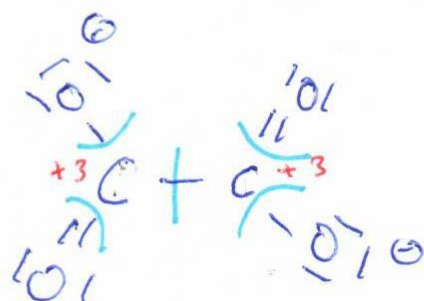
Bestimmung von Reduktionsmitteln:

- 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



Oxalat



Metalle in Säuren



Metalle in Säuren:

Nicht-Oxidierende Säuren

Salzsäure HCl

Phosphorsäure H₃PO₄

Säure:
„H₃O⁺ bzw. H⁺ -Teilchen“

+ Anion

Oxidierende Säuren: Anion wirkt oxidierend

Schwefelsäure H₂SO₄

Salpetersäure HNO₃

Spannungsreihe ganz genau betrachten!

- Metalle mit negativem Potential sind unedel
- Metalle mit positivem Potential sind edel
- Unedle Metalle reagieren mit nicht-oxidierenden Säuren
- Edle Metalle reagieren *nicht* mit nicht-oxidierenden Säuren

	Elektrodenreaktion		Symbol	E° [V]
	Li	⇌ Li ⁺ + e ⁻	Li/Li ⁺	-3,04
	Ca	⇌ Ca ²⁺ + 2e ⁻	Ca/Ca ²⁺	-2,87
	Mg	⇌ Mg ²⁺ + 2e ⁻	Mg/Mg ²⁺	-2,36
	Al	⇌ Al ³⁺ + 3e ⁻	Al/Al ³⁺	-1,66
	Zn	⇌ Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn/Zn ²⁺	-0,76
	Fe	⇌ Fe ²⁺ + 2e ⁻	Fe/Fe ²⁺	-0,41
↑ Unedle Metalle	Sn	⇌ Sn ²⁺ + 2e ⁻	Sn/Sn ²⁺	-0,14
	H ₂	⇌ 2 H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ /H ⁺	±0,00
↓ Edle Metalle	Cu	⇌ Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu/Cu ²⁺	+0,35
	Pt	⇌ Pt ²⁺ + 2e ⁻	Pt/Pt ²⁺	+1,20
	Au	⇌ Au ³⁺ + 3e ⁻	Au/Au ³⁺	+1,41

http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/nernst_gleichung/arc_hiv/nernst_gleichung.htm

Metalle in Säuren

Unedle und edle Metalle reagieren mit oxidierenden Säuren.

z.B.: Fe in HNO_3 oder H_2SO_4

Bildung von NO/NO_2 und H_2

Bildung von SO_2 und H_2

→ kinetische Effekte und Überspannung beachten!

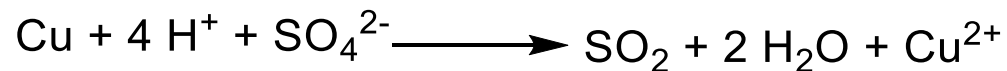
Beobachtung: Cu in konzentrierter H_2SO_4

→ SO_2 wird gebildet

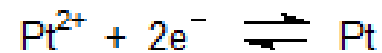


Spannungsreihe

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



Redoxreaktion



Redoxpotential (Volt)

-0,76

-0,447

0

0,158

0,337

0,788

0,799

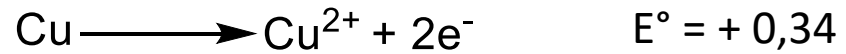
0,957

1,18

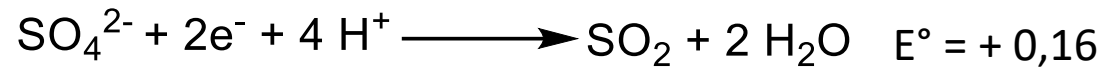
1,498

1,611

Metalle in Säuren



Elektronen



$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{Red.}) - E^\circ (\text{Ox.}) = +0,16 \text{ V} - (+0,34 \text{ V}) = -0,18 \text{ V}$$

$\Delta E^\circ = \text{negativ} \rightarrow \text{keine Reaktion}$

Aber! Konzentrationsterm beachten: aus $\Delta G \rightarrow \Delta E$ berechnen: wenn positiv: Reaktion findet trotzdem statt!

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Cu}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Cu}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$\downarrow$$

$$-0,18 \text{ V}$$

$\rightarrow \Delta E > 0$

darauf kommt es jetzt an