

Kapitel 19: Elektrochemie

Vorbemerkungen:

- Das Kapitel 19 im Vorlesungsskript gehört thematisch zu Kapitel 20 im Lehrbuch Mortimer, Chemie, 6. Auflage.
Das vorliegende Skript ist außerdem anders gegliedert als das Lehrbuch-Kapitel.

Gliederung:

19.1 Einleitung und Grundlagen

19.2 Stöchiometrie in der Elektrochemie und Faraday-Gesetze

19.3 Galvanische Zellen und EMK

19.4 Elektrodenpotentiale und Spannungsreihe

19.5 Konzentrationsabhängigkeit des Potentials und Nernst-Gleichung

19.5.1. Nernst-Gleichung

19.5.2 Anwendungen der Nernst-Gleichung

- pH-Wert-abhängige Reaktionen
- pH-Wert-Messung mittels Glaselektrode (Potentiometrie)
- Potentiometrische Titration

1. Einleitung und Grundlagen

Elektrochemie:

Lehre von Oxidations-Reduktions-Vorgängen;
insbesondere Lehre von den Zusammenhängen zwischen **chemischen Prozessen** und der **elektrischen Energie**

Galvanische Zelle:

In einer galvanischen Zelle wird elektrische Energie durch eine chemische Reaktion gewonnen.

Beispiel: Batterie

Elektrolysezelle:

In einer Elektrolysezelle dient elektrische Energie dazu, eine chemische Umwandlung hervorzurufen.

Beispiel: Galvanische Abscheidung von Metallen

Wichtige Begriffe und Einheiten:

- elektrischer Strom
- elektrisches Potential E (oder U)
- elektrische Ladung L (oder Q)
- Stromstärke I
- Energie
- el. Widerstand R
- Ohmsches Gesetz
- Leitfähigkeit

Elektrolyt:

Flüssigkeit, welche freibewegliche Ionen enthält.

Hierzu gehören:

- geschmolzene Salze, z.B. Kochsalz: freibewegliche Ionen: Na^+ , Cl^-
- Lösungen, z.B. wässrige Lösung von Na_2SO_4 :
freibewegliche Ionen: Na^+ , SO_4^{2-}

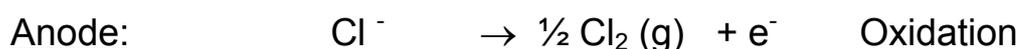
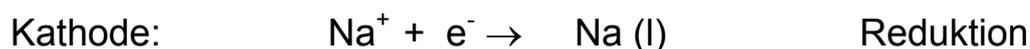
Stromfluss in Elektrolyten:

- freibewegliche Ionen wandern
- Beweglichkeit der Ionen abhängig von
 - Temperatur: steigende Temperatur führt zu einer höheren Beweglichkeit der Ionen:
Leitfähigkeit _____, elektrischer Widerstand _____
 - Viskosität der Flüssigkeit
 - interionische Anziehungskräfte
 - Solvation/Hydratation
- Ohmsches Gesetz gilt auch für Elektrolyte

Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid (Abb. 20.1)

- Anwendung: technische Herstellung von Natrium-Metall
(hohe Temperatur, deshalb liegt Na dann in flüssiger Form vor)

- Reaktionen an den Grenzflächen Elektroden/Elektrolyt:



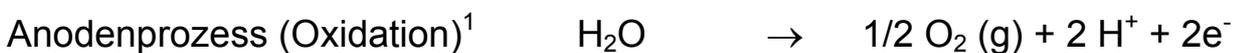
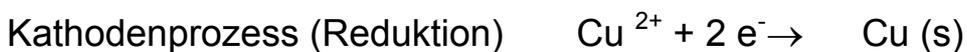
Natriumchlorid wird in seine Elemente umgewandelt.

- Oxidfilmbildung

- Elektronenübertragung verbunden mit einer chemischen Reaktion

2. Stöchiometrie in der Elektrochemie und Faraday-Gesetze

Beispiel: Elektrolyse einer wässrigen, verdünnten Kupfer(II)sulfat-Lösung an inerten Elektroden (Abb. 20.4, rechte Hälfte)



Gesamtzellreaktion:

Veränderungen im Ionenleiter durch den Stromfluss:

- pH-Wert: _____
- Cu-Ionenkonzentration: _____

¹ in verdünnten Lösungen: keine Umsetzung von Sulfat zu Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$); ergibt sich aus Spannungsreihe und Nernst-Gleichung

Beispiel: Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)sulfat-Lösung an Kupfer-Elektroden (Abb. 20.3)

Kathodenprozess (Reduktion):

Anodenprozess (Oxidation):

Anwendung: Raffination von Rohkupfer, galvanische Abscheidung von Kupfer

Ionenleitung im Elektrolyten:

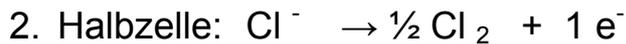
- Voraussetzung ist, dass an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter Elektrodenreaktionen ablaufen, d.h. elektrische Ladung ausgetauscht wird.
- Elektrische Neutralität im gesamten System während Elektrolyse ist gegeben, d.h.
 - Anode und Kathode über Elektronenleiter verbunden
 - Elektronenübertragung an Anode und Kathode gleich groß
 - Ladungsausgleich in der Lösung durch Wanderung der Ionen

Quantitative Beziehungen am Beispiel der Elektrolyse von geschmolzenem NaCl



Man benötigt 1 Elektron pro Na^+ -Ion.

oder 1 mol Elektronen pro mol Na^+ -Ionen.



Die elektrische Ladung von 1 mol Elektronen beträgt 96 485 Coulomb.

⇒ **Faraday-Konstante: $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$**

Äquivalentzahl z (manchmal auch n_e):

Absolutzahl der pro Elektrolytteilchen bei dessen Reaktion umgesetzten positiven oder negativen Ladungen (hier also $z=1$)

Faraday-Gesetze:

Werden 96 485 Coulomb durch die Elektrolysezelle geleitet, so werden an jeder Elektrode die Stoffmenge von 1 mol Äquivalent umgesetzt.

1 Äquivalent sind z.B.

- 1 mol einwertige Na^+ -Ionen, die zu elementarem Na umgesetzt werden,
- 1 mol Cl^- -Ionen, die zu elementarem Chlor umgesetzt werden,
- Wie viel mol Cu^{2+} -Ionen, die zu elementarem Kupfer umgesetzt werden? _____

Reaktionsgleichung dazu : _____

Beispiel: Anodische Oxidation von OH^- Ionen (es entsteht u.a. 1 mol O_2)

Reaktionsgleichung:

umgesetzte Elektrizitätsmenge pro mol O_2 : $L =$

umgesetzte Elektrizitätsmenge für n mol O_2 : $L =$

abgeschiedene Masse m:

Es gilt allgemein:

- Die abgeschiedene Stoffmenge n ist proportional zu der geflossenen Ladungsmenge ($L = i \cdot t$).
- Ebenso ist dann die abgeschiedene Masse m proportional zu der geflossenen Ladungsmenge L und der Molmasse M, da $n = m/M$.

Oder:

Aus der gemessenen Elektrizitätsmenge L kann mit Hilfe folgender Formel die Masse der abgeschiedenen Substanz berechnet werden und umgekehrt.

Voraussetzung: Stromausbeute 100 %; also keine Nebenreaktionen

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

m = abgeschiedene Masse [g]

M/z = Ionen-Äquivalent

mit: M = Molmasse [g mol^{-1}] und z = Äquivalenzahl

L = Elektrizitätsmenge, Ladungsmenge [C] = i t [A] [s]

F = Faraday-Konstante [C mol^{-1}] = $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$

= Avogadrozahl x Elementarladung = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Oder:

Verschiedene Stoffe werden durch gleiche Elektrizitätsmengen im Verhältnis der molaren Massen ihrer Ionen-Äquivalente abgeschieden.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2}$$

Beispiel:

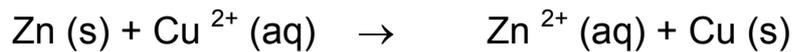
- Wie viel Kupfer scheidet sich in 10 Minuten aus einer wässrigen CuSO_4 -Lösung ab, wenn ein Strom von 0,750 A fließt? (Angabe in g)
- Wie hoch ist die Stromdichte an der Kathode mit einer Fläche von 3 cm^2 ? (Angabe in A/cm^2 und in A/dm^2)
- Wie hoch ist dann die Schichtdicke von Cu(s) ?
Die Dichte von Kupfer beträgt $8,92 \text{ g/cm}^3$. (Angabe in μm)

3. Galvanische Zellen und EMK

Galvanische Zellen (= voltaische Zellen, galvanisches Element):

- chemische Energie wird in elektrische Energie umgewandelt
- dienen als Stromquelle

Beispiel: Spontane/freiwillige Reaktion von Zink-Metall und Kupfer(II)-Ionen:



Aufbau eines Daniell-Elements: (Abb. 20.5)

- Zinksulfat und Kupfersulfat; Halbreaktionen laufen räumlich getrennt an den Elektroden einer galvanischen Zelle ab. Elektrischer Strom wird erzeugt.
- Poröse Trennwand/Diaphragma:
 - Durchtritt von bestimmten Ionen möglich.
Ladungswanderung, um elektrische Neutralität zu gewährleisten.

Was passiert in diesem Beispiel?

Kupfer-Ionen:

Zink-Ionen:

Sulfat-Ionen:

- verhindert Durchmischung der Lösungen;
verhindert damit, dass Cu^{2+} mit der Anode in Kontakt kommt.

Warum darf das nicht passieren?

Kurzschreibweise für das Daniell-Element:

Elektromotorische Kraft (EMK)

= elektrische Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle [V]

- je größer die EMK, desto größer ist die Tendenz zum Ablaufen einer chemischen Reaktion in der Zelle
- im Wesentlichen abhängig von

- _____
- _____
- _____

Standard EMK ΔE° :

= EMK einer Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen und $T = 25^\circ \text{C}$ ist.

Standardzustand eines gelösten Stoffes: Aktivität a = 1 mol L^{-1}

a: tatsächlich wirksame Konzentration

es gilt: $a = f \cdot c$ mit $f < \text{oder} = 1$, damit $a < \text{oder} = c$

Grund: _____

in verdünnten Lösungen: _____

Messung der EMK:

- ohne Stromfluss !!:

Durch Einstellen mit Potentiometer, dessen Spannung entgegen der Spannung der galvanischen Zelle fließt, man erhält die "reversible EMK".

- Warum ohne Stromfluss? _____

Beispiel Daniell-Element: Standard EMK: 1,10V

1. Frage: Wie groß ist die maximale Arbeit, die mit einer Zelle dieser Art geleistet werden kann? [Antwort: $W = 212 \text{ kJ/mol}$]

Lösungsansatz: Elektrische Energie W : $W = L \Delta E$

Einschub: Bezug zur Chemischen Thermodynamik:

2. Frage:

Wie groß ist die maximale Arbeit, die mit einer chemischen Reaktion geleistet werden kann (bei konstanter Temperatur und konstantem Druck)? (Thermodynamische Größe?)

Lösungsansatz: Es muss die Freie Reaktionsenthalpie berechnet werden:

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

3. Frage: Wann läuft die Reaktion freiwillig ab?

Antwort: $\Delta E > 0$ oder $\Delta G < 0$

4. Elektrodenpotentiale und Spannungsreihe

Warum stellen sich an den beiden stromlosen Elektroden Potentialwerte ein, die als EMK gemessen wird?

Beispiel: **System 1: Zinkstab taucht in Lösung von Zink-Ionen:**

einzelne Zink-Ionen gehen in Lösung,

zugehörige Valenzelektronen bleiben im Metallstab:

→ **Doppelschicht** aus: **Ionen** (in Lösung) und

Elektronen (negativ geladener Metallstab)

→ **elektrisches Potential**, wirkt der weiteren Zn-Auflösung entgegen

→ **dynamisches Gleichgewicht**: Zahl der in Lösung gehenden und aus der Lösung sich abscheidenden Ionen ist gleich

⇒ **definiertes Potential abhängig von $c(\text{Zn}^{2+})$ und Temperatur**

System 2: Kupferstab taucht in Lösung von Cu^{2+} -Ionen:

analoge Vorgänge wie bei Zink, jedoch gehen weniger Cu^{2+} -Ionen in Lösung (d.h. Kupfer weniger leicht oxidierbar, "edler" als Zink)

Verbindung der beiden Systeme:

Elektronen (wollen) fließen vom Zink- zum Kupfer-Stab;

"Elektronendruck" messbar als EMK

Norm-Wasserstoff- Elektrode (NHE) als Referenzelektrode: (Abb. 20.6)

Elektrode:

Wasserstoffgas ($p = 101,3 \text{ kPa}$) umspült platinierete Platin-Elektrode;

Säurelösung:

mit $\text{H}^+(\text{aq})$ -Konzentration von $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ (exakt $a(\text{H}^+) = 1$)

($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Definition:

Das Potential für die Normwasserstoffelektrode ist $E^\circ = 0,00 \text{ V}$

Reaktion:

Salzbrücke: Rohr mit konzentrierter Salzlösung (z.B. KCl) gefüllt

→ Stromleitung zwischen Halbzellen gewährleistet

→ Vermischung der Lösungen der beiden Halbzellen wird verhindert

Kurzschreibweise:

Beispiel für eine Kopplung mit einer anderen Elektrode:

Cu^{2+}/Cu -Elektrode: Normalpotential $E^\circ = + 0,34 \text{ V}$

Frage:

Was passiert, wenn man diese Elektrode mit der NHE leitfähig verbindet?

→ Reduktion des Cu^{2+} läuft freiwillig ab.

oder

→ Kupfer-Elektrode ist die _____, NHE ist die _____.

Gesamtreaktion:

Spannungsreihe (Tabelle 20.2):

=

→ "unedle Metalle": negatives Normalpotential:

d.h. z.B. Die H^+ -Ionen einer Säure mit einer $a(H^+) = 1$ können diese Metalle oxidieren.

→ "edle Metalle": positives Normalpotential (Cu, Ag, Au, Hg, Pt)

d.h. z.B. sind beständig in _____

Allgemeine Regel:

Wenn die EMK der Gesamtreaktion positiv ist, kommt es zur Reaktion in der angegebenen Richtung.

Ist die EMK negativ, so läuft die Umkehrreaktion ab.

Ist die EMK = 0 so befindet sich das System im dynamischen Gleichgewicht.

Berechnung der Standard-EMK für galvanische Zellen mit Hilfe der Spannungsreihe:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} (\text{Kathode}) - E^{\circ} (\text{Anode})$$

Beispiel: Ni/Ni²⁺ // Cu²⁺/Cu

$$\Delta E^{\circ} =$$

weitere Beispiele s. Abb. 20.7

5. Konzentrationsabhängigkeit des Potentials und Nernstgleichung

5.1 Nernst-Gleichung

Berechnung der EMK einer beliebigen Zelle, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzuständen vorliegen.

Allgemeine Form der Nernst Gleichung

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Vereinfachung für $T = 25^\circ \text{C}$:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,05916}{z} \log Q \text{ Volt}$$

R: allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur in Kelvin

F: Faraday-Konstante

Q: Reaktionsquotient (vgl Gleichgewichtskonstante K aus MWG)



$$Q = \frac{[X]^x [Z]^z}{[A]^a [E]^1}$$

Anmerkung: Statt „z“ wird in manchen Lehrbüchern auch „n“ verwendet.

Nernst-Gleichung für Halbreaktionen

a) Metallelektroden (T = 25°C)



$$E =$$

Näherung:

$$E \cong E^{\circ} + 0,0592/z \log c(M^{n+}) \text{ Volt}$$

Beispiel: Potential einer Ag^{+}/Au -Elektrode mit $c(Ag^{+}) = 0,01 \text{ mol/L}$?

Frage: Ist es logisch, dass $E < E^{\circ}$?

b) allgemeine Form für Halbreaktionen

$$E \cong E^{\circ} + 0,0592/z \log [Ox]/[Red] \text{ Volt}$$

[Ox]: Konzentrationen für Seite der Halbreaktionsgleichung mit der oxidierten Species

[Red]: Konzentrationen für Seite der Halbreaktionsgleichung mit der reduzierten Species

beachte: $[Ox]/[Red]$ Kehrwert von Q

Beispiel: s.o.

Beispiel: Berechnen Sie die EMK folgender Zelle und vergleichen Sie mit der EMK für Standardbedingungen!

Kurzschreibweise: Sn/Sn²⁺ (1,0 mol L⁻¹) // Pb²⁺ (0,001 mol L⁻¹)/ Pb

Reaktionsgleichung:

Es gilt: $\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$

(beachte: Vorzeichen wie in Spannungsreihe!)

1. Schritt: Halbreaktion Anode: Sn/Sn²⁺ (1,0 mol L⁻¹):

2. Schritt: Halbreaktion Kathode: Pb²⁺ (0,001 mol L⁻¹)/ Pb

3. Schritt: ΔE berechnen

4. Schritt: Schlussfolgerung

Alternative Berechnungsweise:

Alles in einem Schritt mit Hilfe der allgemeinen Form der Nernstgleichung:

5.2 Einige Anwendungen der Nernst-Gleichung

pH-Wert abhängige Reaktionen

beachte: Immer wenn H^+ oder OH^- -Ionen beteiligt sind, ist eine Reaktion pH-Wert-abhängig.

Beispiel: Halbreaktion von Permanganat (MnO_4^-) zu Mn^{2+} in saurer Lösung

Reaktionsgleichung:

- Berechnen Sie die Reduktionspotentiale für diese Halbreaktion für pH 1 sowie für pH 5. Gehen Sie dabei von folgenden Konzentrationen aus:
 $c(MnO_4^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(Mn^{2+}) = 10^{-3} \text{ mol/L}$.
- Können Chlorid-Ionen ($c = 1 \text{ mol/L}$) durch Permanganat-Ionen bei pH 1 bzw. bei pH 5 oxidiert werden.

pH-Wert-Messung mittels Glaselektrode (Potentiometrie)

Messelektrode: pH-abhängiges Potential

Bezugselektrode: Potential unabhängig vom pH-Wert,
z.B. Ag/AgCl-Elektrode

Versuchsaufbau: (Abb. 20.9)

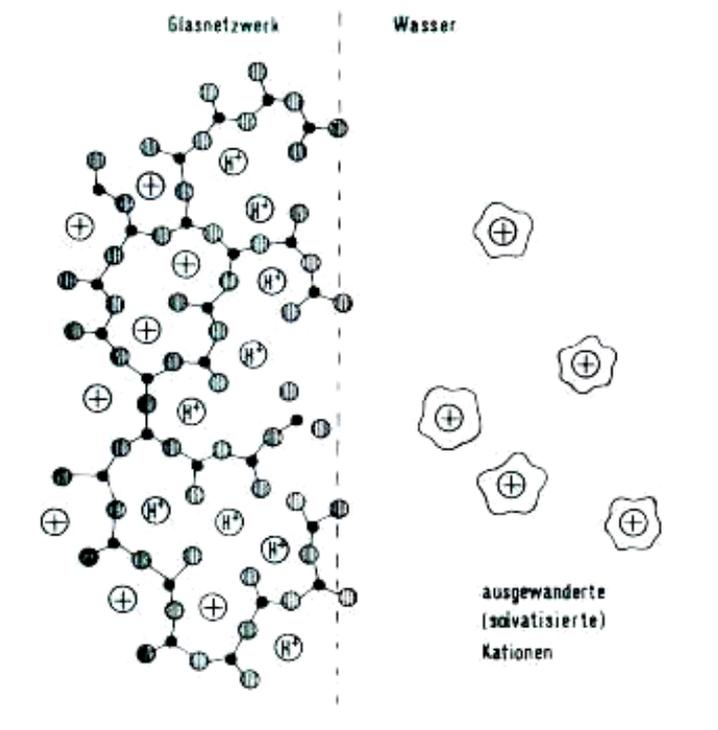
Ag/AgCl-Bezugselektrode:

Reaktionsgleichungen:

- a) Berechnen Sie das Halbzellenpotential $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ dieser Elektrode für $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$.
- b) Wie können Sie das Halbzellenpotential relativ einfach verändern?

Glaselektrode: *

Was passiert in den Quellschichten?



Literatur:

- [Sko098] Skoog, Holler, Nieman: Principles of Instrumental Analysis, 5. Auflage 1998, Harcourt Brache&Company, Sanders, Orlando, Kapitel 23C
- [Hama98] Hamann, Vielstick: Elektrochemie, 3. Auflage 1998, Wiley VCH, Weinheim, Kapitel 3.6.7

Reaktionsgleichung:

Achtung:

keine _____, sondern _____,
die zu Potentialverschiebungen an den Phasengrenzen Quellschicht/Lösung
führt

Elektrochemische Zelle zur pH-Wert-Messung:

Glaselektrode unter Verwendung von zwei Silber-Silberchlorid-Referenz-
elektroden („Außenableitung“ und „Innenableitung“).

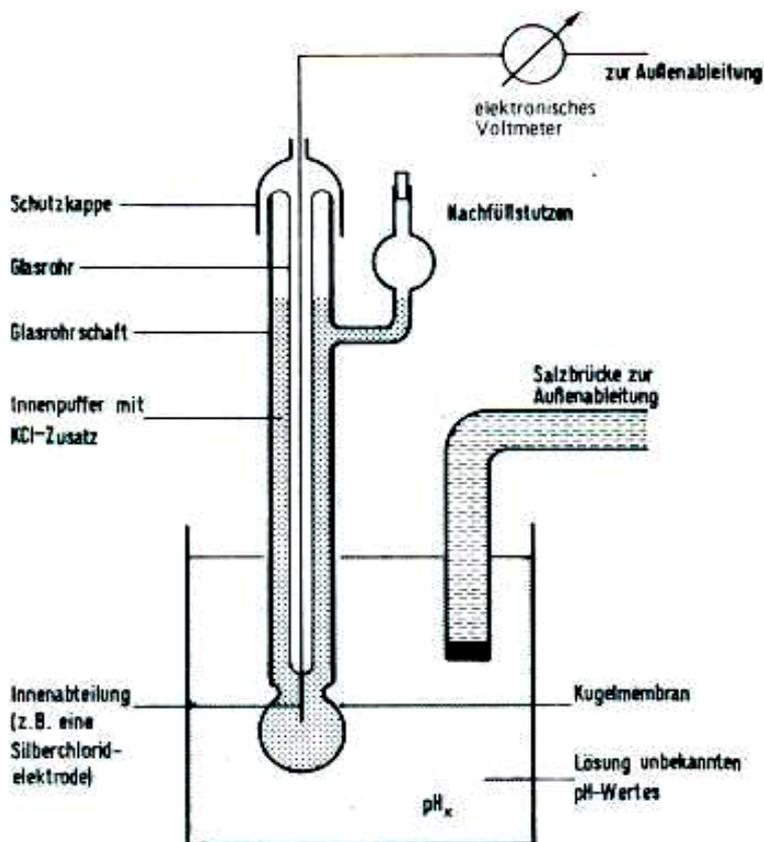


Abb. 3-35 pH-Messung mit einer Glaselektrode.

Kurzschreibweise:

Messung des pH-Wertes:

Die Glaselektrode wird in die Probelösung eingetaucht

→ Die H^+ Ionen aus der Probelösung werden gegen die Na^+ -Ionen in der Quellschicht der Membran ausgetauscht, bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist.

→ Die Potentialdifferenz zwischen Quellschicht und Probelösung ist pH-abhängig.

→ Nernstgleichung zur Messung des pH-Wertes (Herleitung s. [Skoog98])

Nernstgleichung:

Praktische Aspekte:

- Kalibration notwendig:

- Alkalifehler:

- Quellschicht muss „gepflegt“ werden:

- meist Verwendung von Einstabmessketten:

Aufbau einer Einstabmesskette:

- Hinweis: Bei Messung von biologischen Proben ist Verwendung von Ag/AgCl-Referenzelektroden oft ungeeignet, da Reaktion der Proteine mit Ag-Ionen; besser andere Referenzelektrode, z.B. Kalomel-Elektrode

Potentiometrische Titration

- Säure-Base-Titrationsen

Der pH-Wert-Verlauf wird mit einer Glaselektrode gemessen.

Vorteile im Vergleich zu Äquivalentpunktbestimmung mit Farbindikatoren:

- Titrationskurve kann registriert werden

→ _____

- Beschaffenheit der Probelösungen:

- Bestimmung von Ag^+ -Ionen durch Titration mit Cl^- -Ionen

(Fällungstitration; allgemein gilt: L muss kleiner als 10^{-7} sein)

- Messelektrode: empfindlich für Ag^+ -Ionen, z.B. festes Ag

Referenzelektrode: konstantes Potential, unabhängig von Ag^+

- Reaktionsgleichungen:

- Nernst-Gleichung für Metallelektroden:

- Titrationskurve Abb. 20.10; Werte zur Titration Tab. 20.3.

- AgCl fällt allmählich aus, wodurch $c(\text{Ag}^+)$ abnimmt.

- am Äquivalentpunkt gilt: _____

Fällungsreaktion fast abgeschlossen → aus Stoffmenge an bisher zugegebenen Cl^- -Ionen berechnet sich $c_0(\text{Ag}^+)$ der Probelösung

Aufgabe:

Berechnen Sie das Potential E am Anfang, nach Zugabe von 100 mL und nach Zugabe von 200 mL Clorid-Lösung mit $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$! Die Anfangskonzentration von Ag^+ ist $0,1 \text{ mol/L}$, das Anfangsvolumen ist 100 mL.

Klausurrelevante Aufgaben aus Mortimer: Chemie, 6. Auflage:

Beispiele im Text Kapitel 20.1 bis 20.7 und 20.9

Übungsaufgaben 20.1 bis 20.5; 20.11 a), b); 20.12 a),b); 20.13; 20.15, 20.17a) bis e)