



SCHOOL-SCOUT.DE

Unterrichtsmaterialien in digitaler und in gedruckter Form

Auszug aus:

Elektrochemie - Merksätze und -regeln

Das komplette Material finden Sie hier:

[Download bei School-Scout.de](https://www.school-scout.de)



Tabelle: Wichtige galvanische Elemente:

Name	Anordnung	Entdeckung
Volta-Element	Zn / H ₂ SO ₄ verdünnt / Cu	1793/1800, Alessandro Volta
Daniell-Element	Zn / ZnSO ₄ // CuSO ₄ / Cu	1836, John Frederic Daniell, ca. 1,1V
Leclanché-Element	Zn / NH ₄ Cl – Gel / MnO ₂ / Graphit, ggf. mit KOH als Elektrolyt	Auch „Trockenelement“, Zink-Kohle-Batterie, 1,3-1,6V
Knopfzelle	Zn / KOH / Ag ₂ O	Auch „Zn-Ag ₂ O-Zelle“, 1,5-1,8V
Lithiumzelle	Li / LiClO ₄ in Propylencarbonat / Ag ₂ CrO ₄	3,2-3,3V (z.B. in Herzschrittmachern)
Brennstoffzelle	z.B. H ₂ / KOH / O ₂ oder auch H ₂ / H ₃ PO ₄ / O ₂	Auch mit Hydrazin, Methanol und Methanal oder Wasserstoffperoxid, Salpetersäure und Halogenen

1.3 Korrosion

Elektrochemische **Korrosion** tritt auf, wenn sich galvanische Elemente bilden (**Elektrolytlösung** gelangt an die Kontaktstelle **zwischen zwei verschiedenen Metallen**).

Das unedlere Metall wird dabei oxidativ zerstört.

Korrosion kann verhindert werden, indem man:

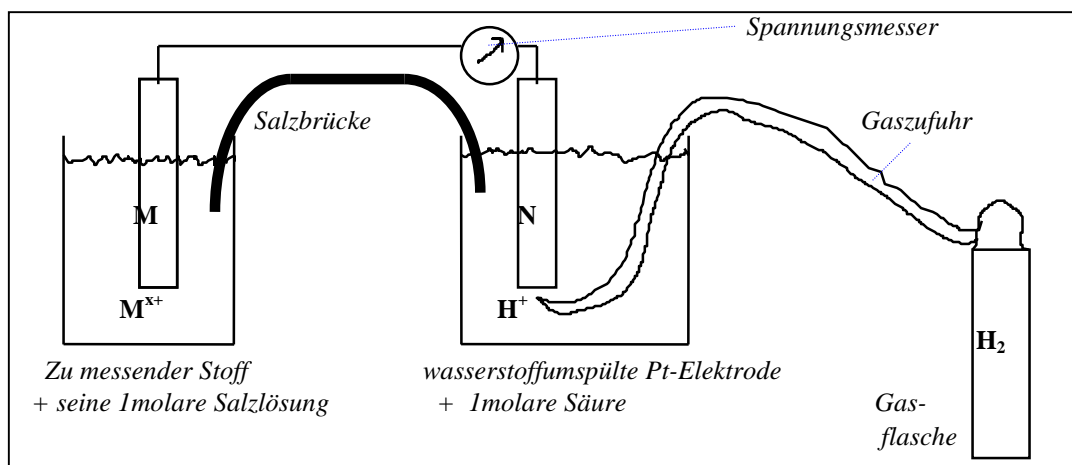
- Nur gleiche Metalle miteinander verbunden werden,
- Elektrolytlösungen von der Kontaktstelle zweier unterschiedlicher Metalle ferngehalten werden (**Lackierung**, metallische Überzüge),
- **Opferanoden** zugeschaltet werden (um das unedlere Metall durch ein noch weniger edles Metall zu schützen) oder Fremdstrom angelegt wird.

Standardelektrodenpotenziale und Zellspannungen

Die Spannung zwischen der Standard- bzw. Normalwasserstoffelektrode und einer Halbzelle Metall/Salzlösung unter Standardbedingungen (25°C, 1013hPa, 1 mol/L) wird als **Standardelektrodenpotenzial** bezeichnet.

Die Stärke eines Oxidationsmittels wird also als elektrochemisches Potenzial in galvanischen Elementen im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode (NWE) gemessen.

Ein **galvanisches Element** mit **Normalwasserstoffelektrode NWE** sieht folgendermaßen aus:



Hier tauchen zwei Metallstücke M+N ("**Elektroden**") in einmolare Elektrolytlösungen. Die Metallstücke werden über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden, die Lösungen über ein ebenfalls mit Salzlösung gefülltes Glasrohr ("**Salzbrücke**"). Somit schließt sich ein Stromkreis und an der oben mit "sm" gekennzeichneten Stelle läßt sich über einen Spannungsmesser ablesen, daß hier eine elektr. Spannung abgreifbar wird - eine "Batterie" ist entstanden, in der nun der Strom über den elektr. Leiter von einer Halbzelle zur anderen fließt.

Die **Normalwasserstoffelektrode (NWE)** besteht - anstelle von "metallischem" Wasserstoff in 1molarer Salzsäure - aus einem Platinblech, welches von unten mit Wasserstoffgas umspült wird. Dieses kann vom Platin aufgesaugt werden. Die gasumspülte Pt-Elektrode N verhält sich nun so wie "metallischer" Wasserstoff.

Jedes Element (z.B. Zn in ZnSO₄-Lösung, 1molar) baut im Vergleich zur NWE eine ganz charakteristische Spannung auf, die als "**Redoxpotential**" bezeichnet wird. Im galvanischen Element Zn/Zn²⁺//H⁺/H₂ würde ja die Säure das Metall Zink nach der Gleichung $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ anätzen (Redoxreaktion). Daher gibt hier das Zink seine Elektronen über den Metalldraht an das Platinblech ab. An dessen Oberfläche reagieren die Protonen der Säure mit diesen Elektronen zu Wasserstoffgas. Zum Ladungsausgleich wandern gleichzeitig die Anionen der Säure über die Salzbrücke in die Zink-Halbzelle. So lange Strom fließt, wird also die Konzentration des Zinksalzes zunehmen, die der Säure abnehmen - ganz so, als ob man Zink direkt in die Säure gegeben hätte. Nur, daß hier Reduktion und Oxidation räumlich voneinander getrennt worden sind.

Über die aus den Normalpotenzialen erstellbare "**Spannungsreihe der Metalle**" läßt sich nun sagen, welche Metalle das jeweils stärkere Reduktionsmittel darstellen - eine Reihe, die etwa folgendermaßen aussieht: **K Ca Na Mg Al Mn Cr Zn Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Pt Au**. Entsprechendes läßt sich auch für Nichtmetalle ermitteln: **S J Br Cl F** - Fluor ist also das stärkste aller Oxidationsmittel.

Als **Zellspannung** U bezeichnet man die Spannung eines galvanischen Elementes im stromlosen Zustand.

Als **Klemmspannung** U_K bezeichnet man die Spannung eines galvanischen Elementes bei angeklemmtem Voltmeter. Sie ist infolge des inneren Widerstandes R_i des galvanischen Elementes geringer als die Zellspannung (je nach Stromstärke I entsteht ein bestimmter Spannungsabfall $R_i \cdot I$): $U = U_K + R_i \cdot I$.

Die **Standardzellspannung** U° einer galvanischen Zelle ist gleich der Differenz zwischen dem Standardelektrodenpotenzial (Redoxpotenzial) der Katode (Pluspol) und dem der Anode (Minuspol): $U^\circ = E^\circ_{\text{Pluspol, Katode}} - E^\circ_{\text{Minuspol, Anode}}$

Die **Standardelektrodenpotenziale** E° beziehen sich auf galvanische Halbzellen unter Normalbedingungen ($T=+25^\circ\text{C}$, $p=1013\text{hPa}$, $c=1\text{ mol/L}$ bzw. Aktivität $a=1$) in Kontakt mit der Normalwasserstoffelektrode.

Redoxpaare mit **niedrigem** Redoxpotenzial reagieren vorrangig unter Elektronenabgabe (Oxidation, gute Reduktionsmittel).

Redoxpaare mit **hohem** Redoxpotenzial reagieren vorrangig unter Elektronenaufnahme (Reduktion, gute Oxidationsmittel).

Beispiele: Tabelle: Redox-Normal-Potentiale ΔU°_H in Volt (oxidierte Form + $n e^- \leftrightarrow$ red. Form)

$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	- 3,04 V	$\text{Cs}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Cs}$	- 2,92 V
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{K}$	- 2,92 V	$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	- 2,71 V
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	- 2,36 V	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	- 1,66 V
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	- 1,18 V	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,76 V
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,74 V	$\text{S}(\text{fest}) + 2e^- \leftrightarrow \text{S}^{2-}$	- 0,48 V
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,44 V	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41 V
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25 V	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14 V
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0,13 V	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2 \uparrow$	$\pm 0,00\text{V}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	-0,15 V	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	-0,35 V
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	- 0,40 V	$\text{I}_2(\text{fest}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	- 0,54 V
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	- 0,62 V	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-0,77 V
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	-0,80 V	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	-0,85 V
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,96 V	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	-1,07 V
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Pt}$	-1,20 V	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+ + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	-1,33V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	-1,36V	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}$	-1,41V
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,51V	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	-1,61V
$\text{Au}^+(\text{aq}) + e^- \leftrightarrow \text{Au}$	-1,68V	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-1,77V
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-2,01V	$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	-2,85V

(nach: M.Wächter, Stoffe – Teilchen – Reaktionen, Basiswissen Chemie., Hamburg 2000, mit frdl. Genehmigung des Verlages Handwerk und Technik ©)

Redoxreaktionen sind wie Säure-Base-Reaktionen Reaktionen, bei denen Teilchen übertragen werden:

Vergleichs-Aspekt	Redox-Reaktion	Säure-Base-Reaktion
Übertragenes Teilchen	Elektron (e^-)	Proton (H^+)
Abgebendes Teilchen	Reduktionsmittel (gibt Elektronen ab)	Säure (Protonendonator)
Aufnehmendes Teilchen	Oxidationsmittel (nimmt Elektronen auf)	Base (Protonenakzeptor)

1.4 Die Nernstsche Gleichung

Die realen Elektrodenpotenziale E sind aus Standardelektrodenpotenzialen E° berechenbar:

$$E = E^\circ + [(R \cdot T) / (z \cdot F)] \cdot \ln c (\text{Me}^{z+}) \quad (\text{Nernstsche Gleichung})$$

Übliche Symbole:

U° = Standardpotenzial zur NWE (auch: E°)

Ox = oxidierte Form

Red = reduzierte Form

R = allg. Gaskonstante 8,314 J/K mol

T = Temperatur (in Kelvin)

n = Anzahl ausgetauschter Elektronen pro Formelumsatz (FU; auch: z)

F = Faraday-Constante 96500 C/mol (Es gilt auch: $\Delta_R G = -U \cdot z \cdot F$)

\ln = natürl. Logarithmus ($\ln x = 2,303 \lg x$)

Bei +25°C gilt daher: $E = E^\circ + (0,059\text{V}) / (z) \cdot \lg c (\text{Me}^{z+})$ bzw.

$$U (\text{Me}/\text{Me}^{n+} \text{ } c = x \text{ mol/L}) = U^\circ (\text{Me}/\text{Me}^{n+} \text{ } c = 1 \text{ mol/L}) + 0,059\text{V} / z \cdot \lg c (\text{Me}^{n+}).$$

Beispiele:

a) Konzentrationszellen:

$$\Delta U = U_{\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ } c=1 \text{ mol/L}} - U_{\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ } c=1 \text{ mol/L}} = 0 \text{ V}$$

$$\Delta U = U_{\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ } c=0,1 \text{ mol/L}} - U_{\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{ } c=1 \text{ mol/L}} = U_{\text{Akzeptor}} - U_{\text{Donator}} = 0,059 \text{ V}$$

Bei zweiwertigen Metallen kommt die Wertigkeit z (alternatives Symbol oft: n) ins Spiel: Befindet sich in Halbzelle A eine 0,1 molare $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, in B jedoch eine 1,0 molare Bleisalzlösung, so baut sich bei 25°C eine Spannung ΔU von $0,059 : 2 = 0,0245 \text{ V}$ auf. Die Zelle A mit der geringeren Konzentration wird zur Donator-halbzelle (Minuspol), ihre Bleielektrode geht in Lösung: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^-$, gleichzeitig wird aus der Elektrolytlösung in B Blei abgeschieden. Zelle B hat zur NWE ein Potential von $U^\circ_{\text{B}} = -0,13 \text{ V}$ - gegenüber der NWE würde in Zelle B also Blei in Lösung gehen (B wäre Elektronenakzeptor). U_{A} berechnet sich nach Nernst aus: $U^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + 0,059\text{V}/2 \cdot \lg c(\text{Pb}^{2+})$, beträgt also $-0,13 \text{ V} + 0,0245 \cdot (-1) = 0,1545 \text{ Volt}$.

b) Nickel-Cadmium-Batterie:

Wird eine Nickel-Konzentrationszelle ($c = 0,01 \text{ mol Ni}^{2+}/\text{L}$; Standard(redox)potential im Vgl. zur NWE: $U^\circ_1 = -0,25 \text{ V}$) an eine Cadmium-Halbzelle ($c = 1 \text{ mol Cd}^{2+}/\text{L}$; Standardpotential $U^\circ_2 = -0,40 \text{ V}$) geschaltet, so entspricht die Spannung der so aufgebauten **Nickel-Cadmium-Batterie** nicht einfach der Differenz der Standardpotentiale $\Delta U^\circ = U^\circ_1 - U^\circ_2 = 0,20 \text{ V}$, sondern nach der Nernstschen Gleichung. Es ergibt sich für U_1 (Ni/Ni^{2+} , $c = 0,01 \text{ mol/L}$): $U_1 = U^\circ_1 (\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}, c = 1 \text{ mol/L}) + 0,059\text{V}/2 \cdot \lg 0,01$
 $= -0,25 \text{ V} + 0,0295 \cdot -2 = -0,25 \cdot -0,059 = +0,0147 \text{ V}$.

Das heißt, dass die verdünnte Ni-Halbzelle im Vergleich zur NWE zur Elektronenakzeptorhalbzelle würde, obgleich Nickel aufgrund seines negativen Standardpotentials in Säure löslich ist. Für die Cadmiumhalbzelle ergibt sich ein negatives Potential U_2 (Cd/Cd^{2+} $c = 1 \text{ mol/L}$) - sie wäre für die NWE Donatorhalbzelle: $U_2 = U^\circ_2 (\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} \text{ } c = 1 \text{ mol/L}) + 0,059 \text{ V}/2 \cdot \lg 1,0$ $U_2 = -0,40 \text{ V} + 0,0295 \cdot 0$
 $= -0,3705 \text{ V}$. Diese Nickel-Cadmium-Batterie hätte also eine Potenzialdifferenz bzw. Spannung von $\Delta U = U_1 - U_2 = -0,3705 - (+0,0147) = 0,356 \text{ V}$.



SCHOOL-SCOUT.DE

Unterrichtsmaterialien in digitaler und in gedruckter Form

Auszug aus:

Elektrochemie - Merksätze und -regeln

Das komplette Material finden Sie hier:

[Download bei School-Scout.de](https://www.school-scout.de)

