

Grundlagen der Chemie

Elektrochemie

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elektrischer Strom

- Ein elektrischer Strom ist ein Fluß von elektrischer Ladung: z.B. in Metallen sind Elektronen die Träger des elektrischen Stromes. Werden an einem Ende eines Metalldrahtes Elektronen hineingedrückt, so schieben diese die Elektronen im Draht vor sich her und am anderen Ende des Drahtes treten Elektronen aus – elektrische Neutralität bleibt gewahrt (die Zahl der pro Zeiteinheit eintretenden und austretenden Elektronen ist gleich).
- Der Elektronenfluss ist ähnlich einer Strömung einer Flüssigkeit.
- Der Druck mit dem die Elektronen in den Draht gezwungen werden, wird elektrische Spannung oder **elektrisches Potential** genannt.
- **Elektrisches Potential** wird in **Volt V** gemessen

Elektrischer Strom

- Die Einheit für die **elektrische Ladung** (Ladungsmenge) ist das **Coulomb C**.
- Die **Stromstärke** wird in **Ampere A** gemessen. 1 Ampere entspricht dem Fluß von 1 Coulomb pro Sekunde.
- Um eine Ladung von 1 Coulomb gegen ein Potential von 1 Volt zu bewegen, muß eine Energie von 1 Joule aufgebracht werden.

$$1 J = 1 V * C$$

Elektrolyse

- Metalle setzen dem Stromfluß einen Widerstand entgegen, der mit den Schwingungen der Metall-Ionen um ihre Gitterpunkte zusammenhängt; die schwingenden Ionen behindern die Elektronen in ihrer Bewegung.
- Bei Steigender Temperatur nimmt die thermische Schwingung zu und mit ihr der elektrische Widerstand. Je größer der Widerstand, desto höher ist das benötigte Potential, um eine bestimmte Stromstärke aufrechtzuerhalten. Nach dem Ohmschen Gesetz für ein Potential E , einen Widerstand R und eine Stromstärke I :

$$E = R * I$$

- Der **Widerstand** wird in **Ohm** Ω gemessen.

$$1 \Omega = 1 V/A$$

- Die **Leitfähigkeit** ist der Kehrwert des Widerstands. Sie wird in **Siemens** S gemessen.

$$1 S = 1 \Omega^{-1}$$

Elektrolytische Leitung

- Beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte wird die Ladung durch Ionen getragen. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können. Die **elektrolytische Leitung** erfolgt deshalb in **Lösungen von Elektrolyten** oder in **geschmolzenen Salzen**.

- *Dabei treten chemische Veränderungen der beteiligten Ionen auf.*

Beispiel - Elektrolyse einer Schmelze von Natriumchlorid

- In die Schmelze tauchen zwei inerte Elektroden. Eine Spannungsquelle drückt Elektronen in die linke Elektrode, die deshalb als negativ geladen angesehen werden kann. Die Elektrode wird die Kathode genannt. Aus der rechten, positiven Elektrode, die Anode, werden Elektronen abgezogen.
- Im elektrischen Feld zwischen den Elektroden werden die positiven Na^+ -Ionen (Kationen) von der negativ geladenen Kathode angezogen und die negativen
- Cl^- -Ionen (Anionen) werden von der positiv geladenen Anode angezogen.
- Die **Kationen** wandern zur **Kathode**.
- Die **Anionen** wandern zur **Anode**.

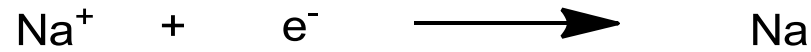
Elektrolyse

- Damit der Ladungstransport über die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt erfolgen kann, muss eine chemische Spezies im Elektrolyten Elektronen aus der Kathode übernehmen und somit reduziert werden.
- An der Anode muss eine andere Spezies Elektronen abgeben und somit oxidiert werden.

Elektrodenprozesse am Beispiel NaCl

■ Kathoden-Prozess

Die Na^+ -Ionen nehmen an der Kathode Elektronen auf und werden zu Na-Atomen **reduziert**.



■ Anoden-Prozess

Chlorid-Ionen werden an der Anode zu Cl-Atomen **oxidiert**. Die bilden dann Cl_2 -Molekülen.



■ Gesamtvorgang



■ Der Gesamtvorgang wird **Elektrolyse** genannt.

Konventionen zu Elektrodenprozessen

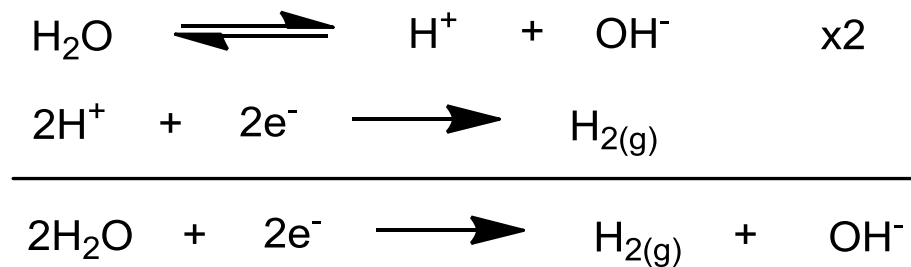
	Kathode	Anode
angezogene Ionen	Kationen	Anionen
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktion	Reduktion	Oxidation
Pole bei Elektrolyse	–	+
Pole bei galvanischer Zelle	+	–

Elektrolyse

- Durch Elektrolyse von geschmolzenem NaCl werden metallisches Natrium und Chlorgas technisch hergestellt. Auf die gleiche Art werden andere reaktionsfähige Metalle wie K und Ca hergestellt. ***Diese Metalle kann man nicht durch Elektrolyse von Salzen in wässriger Lösung erhalten:*** Wasser ist an den Elektrodenprozessen beteiligt.

1. Elektrolyse einer NaCl-Lösung

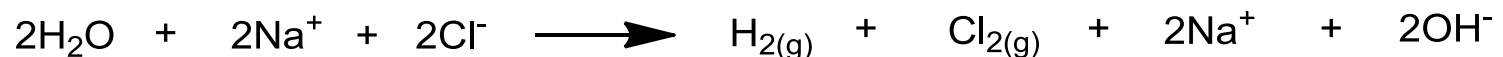
- ***Kathoden-Prozess:***



- ***Anoden-Prozess:***



- ***Gesamtreaktion:***



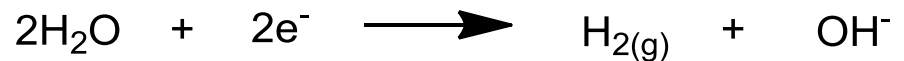
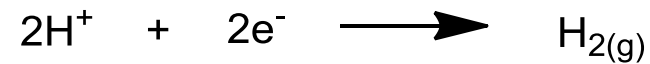
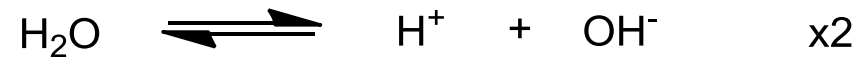
Elektrolyse

- Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl wird das Anion des Elektrolyten entladen, das Kation jedoch nicht.
- An der Kathode werden H^+ -Ionen entladen, Wasserstoff wird abgeschieden und außerdem bilden sich OH^- -Ionen.
- An der Anode werden die Cl^- -Ionen entladen und Chlorgas scheidet sich ab.
- Die Na^+ -Ionen bleiben unverändert in der Lösung. In dem Maß, wie Cl^- -Ionen aus der Lösung entfernt werden, bilden sich die OH^- -Ionen, und am Schluss enthält die Lösung nur noch Na^+ - und OH^- -Ionen. Durch Eindampfen der Lösung wird festes NaOH erhalten. Der Prozess dient zur technischen Herstellung von Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxid.

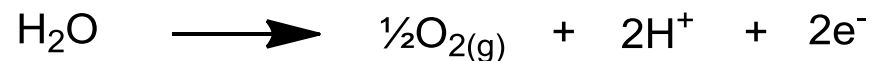
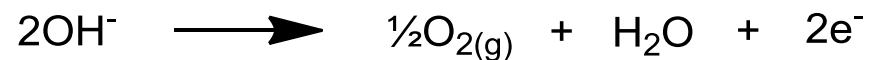
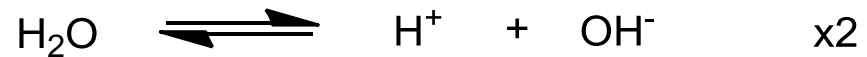
Elektrolyse

2. Elektrolyse einer Na₂SO₄-Lösung

■ *Kathoden-Prozess:*

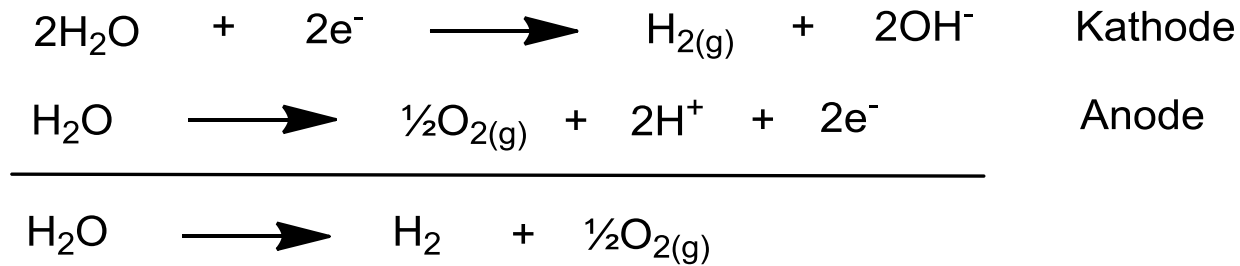


■ *Anoden-Prozess:*



Elektrolyse

- **Gesamtreaktion an Kathode und Anode:**



- Insgesamt wird Wasser in seine Elemente zerlegt.

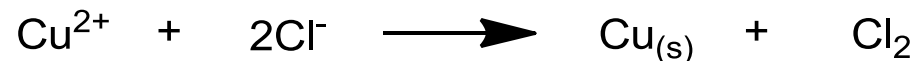
Elektrolyse

3. Elektrolyse einer CuSO_4 -Lösung und einer CuCl_2 -Lösung

- Bei der Elektrolyse einer wässrigen CuSO_4 -Lösung zwischen inerten Elektroden erfolgt der Ladungstransport in der Lösung durch Cu^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen, von denen nur die Cu^{2+} -Kationen entladen werden. Der Anodenprozess ist der gleiche wie bei der Natriumsulfat-Lösung.



- Bei der Elektrolyse einer CuCl_2 -Lösung werden sowohl die Kationen wie die Anionen des Kupferchlorids entladen. Es wird Kupfermetall und Chlorgas abgeschieden.



Elektrochemie - Versuche

- Galvanische Elemente
- Daniell-Element
 - Normalpotential, die Spannungsreihe
- Passivierung
- Lokalelement/Korrosion

Galvanische Elemente

- Ein galvanisches Element dient als eine elektrische Stromquelle.
- Die Reaktion von Zink-Metall mit Cu(II)-Ionen in wässriger Lösung ist eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden. Wie üblich kann man sich die Reaktion in zwei Halbreaktionen zerlegt denken. Man kann aber auch die Halbreaktionen tatsächlich räumlich getrennt an den Elektroden einer galvanischen Zelle ablaufen lassen.
- **Daniell-Element**

Die Halbzelle auf der linken Seite besteht aus einer Zn-Elektrode, die in eine ZnSO ₄ -Lösung taucht.	Die Halbzelle auf der rechten Seite besteht aus einer Cu-Elektrode, die in eine CuSO ₄ -Lösung taucht.
Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Kathode: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Galvanische Elemente

- Die beiden Halbzellen sind durch eine poröse Wand getrennt, die eine Vermischung der Lösungen verhindert aber den Durchtritt von Ionen gestattet.
- Wenn die beiden Elektroden über einen Draht elektrisch leitend miteinander verbunden werden, fließen Elektronen von der Zn-Elektrode zur Cu-Elektrode.
- An der Zn-Elektrode wird Zink-Metall zu Zn(II)-Ionen **oxidiert**. Die entstehenden Elektronen verlassen das Daniell-Element durch diese Elektrode und diese wird Minuspol genannt. Da eine Oxidation stattfindet, ist diese auch die Anode (vgl. Tabelle oben) der Zelle.
- Die Elektronen fließen durch den Draht zur Cu-Elektrode, wo sie die Reduktion von Cu(II)-Ionen zu Kupfer-Metall bewirken. Kupfer scheidet sich auf dieser Elektrode ab. Die Elektronen fließen in die Zelle ein - die Elektrode wird der Pluspol oder Kathode genannt.

Galvanische Elemente

- Außerhalb der Zelle fließen die Elektronen vom Minus- zum Pluspol. Innerhalb der Zelle erfolgt der Stromfluss durch Ionenbewegung. Die Anionen müssen von der Kathode zur Anode und die Kationen in umgekehrter Richtung wandern.
- Von der Anode werden Zn(II) -Ionen an die Lösung abgegeben.
- An der Kathode werden Cu(II) -Ionen aus der Lösung entfernt.
- Die poröse Trennwand verhindert die mechanische Vermischung der Lösungen. Wenn die Cu(II) -Ionen in Kontakt mit der Zn-Elektrode kämen, käme es zur direkten Übertragung von Elektronen und kein Strom würde durch den Draht fließen.

Galvanische Elemente

- Die ohne Stromfluss gemessene Spannung des galvanischen Elementes ist die **Elektromotorische Kraft** EMK der Zelle. Aufgrund dieser Potentialdifferenz kann die galvanische Zelle Arbeit leisten.
- Die Zelle wird auch funktionieren, wenn im Anodenraum ein anderer Elektrolyt als ZnSO_4 und wenn ein anderes Metall als Kupfer als Kathode dienen wurde.
- Es ist auch möglich ein galvanisches Element aus Halbzellen, in denen Redoxpartner von Nichtmetallen beteiligt sind herzustellen.

Die elektromotorische Kraft

- Je größer die Tendenz zum ablaufen der chemischen Reaktion in der Zelle ist, desto größer ist ihre EMK. **Sie hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und von der Temperatur ab.**
- Die Standard-EMK ΔE^0 bezieht sich auf die EMK einer Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen und wird auch für 25 °C angegeben.
- Bei dem Daniell-Element ist das Zink oxidiert worden und das Kupfer reduziert. Warum?
- Die Spannungsreihe

Elektrodenpotentiale

- Die gemessene EMK einer Zelle ist die Differenz der Potentiale der beiden Halbzellen ΔE^0 . Um Potentialdifferenzen zwischen beliebigen Kombinationen zweier Halbzellen berechnen zu können, wurde eine Standard-Halbzelle definiert und deren Potential zu 0 V festgelegt. Als Standard-Zelle wurde die **Normalwasserstoffelektrode NWE** eingeführt.
- In dieser Halbzelle wird eine platierte Platinelektrode in eine Lösung von H_3O^+ -Ionen getaucht und mit H_2 -Gas umspült. Es wird unter Standardbedingungen gemessen.
- ***Das Normalpotential E^0 einer Halbzelle ist die EMK der galvanischen Zelle, die sich bei der Kombination dieser Halbzelle mit der NWE ergibt.***
- z.B. Das Wasserstoff-Zink-Element

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Für die NWE hat man willkürlich das Elektrodenpotential $E^0 = 0,00 \text{ V}$ festgelegt.
- Wenn das Normalpotential einer gegebenen Halbzelle mit einem positiven Vorzeichen angegeben wird, heißt es, dass die Elektrode der Pluspol (Kathode) im Vergleich zur NWE ist. Ein positives Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur NWE eine Reduktion freiwillig abläuft:



- Die Reaktion läuft freiwillig von **links** nach **rechts**.

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Wenn das Normalpotential einer gegebenen Halbzelle mit einem negativen Vorzeichen angegeben wird, heißt es, daß die Elektrode der Minuspol (Anode) im Vergleich zur NWE ist. Ein negatives Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur NWE eine Oxidation freiwillig abläuft:



- Die Reaktion läuft freiwillig von **rechts** nach **links**.

Beachte:

Das Vorzeichen für das Normalpotential bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess. Man spricht deshalb von **Reduktionspotentialen**.

Normalpotential, die Spannungsreihe

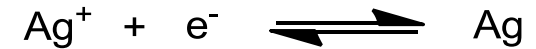
- Die gemessenen Normalpotentialen werden nach zunehmenden positiven Elektrodenpotential geordnet und so ergibt sich die **Spannungsreihe**.
- Die Spannungsreihe kann auch schematisch dargestellt werden, wobei die EMK einer beliebigen galvanischen Zelle aus zwei Standard-Elektroden abgelesen werden kann.
- z.B. für das Daniell-Element:

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

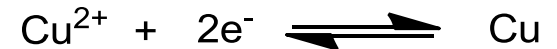
Schematische Darstellung der Spannungsreihe für einige Standard-Elektroden

↑ E^0/V

+0,80



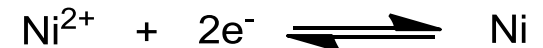
+0,34



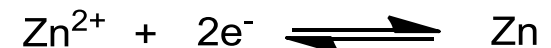
0,00



0,25

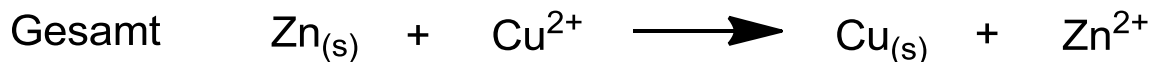


-0,76



Normalpotential, die Spannungsreihe

- In einer galvanischen Zelle läuft immer ein **Redoxprozess** ab. Will man die Reaktionsgleichung der Gesamtreaktion als Summe zweier Halbreaktionen formulieren, so ist die an der Anode ablaufende Halbreaktion in umgekehrter Reihenfolge anzugeben. Das zugehörige Normalpotential wird mit umgekehrten Vorzeichen berücksichtigt ($-E^0$, Anode). Addition der Werte ergibt dann die EMK, z.B. bei dem Daniell-Element:



$$\text{EMK} = E^0 = E^0_{(\text{Kathode})} + (-E^0_{(\text{Anode})}) = 1,10 \text{ V}$$

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Mit Hilfe von Normalpotentialen kann man Aussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen auch außerhalb von elektrochemischen Zellen machen.
- Ein **Oxidationsmittel** nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert.
- **Je positiver das Normalpotential ist, desto stärker oxidierend wirkt es.**
- Beispiele: F_2 , MnO_4^- , Cl_2 , $Cr_2O_7^{2-}$
- Ein **Reduktionsmittel** gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert.
- **Je negativer das Normalpotential ist, desto stärker reduzierend wirkt es.**

Normalpotential, die Spannungsreihe

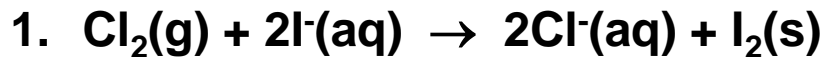
- Beispiele: Li, Na, K, Ca, Ba
- Wenn alle beteiligten Substanzen einer Reaktion mit der Aktivität 1 anwesend sind, zeigen die Normalpotentiale an, ob die Reaktion ablaufen wird. Wenn die EMK der Gesamtreaktion positiv ist, kommt es zur Reaktion.
- ***Das Normalpotential, das zum Oxidationsmittel gehört, muss positiver sein als dasjenige, das zum Reduktionsmittel gehört.***
- Die H⁺ -Ionen einer Säure (mit Ionenaktivität von 1) können nur solchen Metalle oxidieren, deren Normalpotential negativ ist. Die werden ***unedle Metalle*** genannt. Die ***edlen Metalle*** mit positiven Normalpotentialen werden von Säuren nicht angegriffen.

Edle Metalle $E^0 > 0$

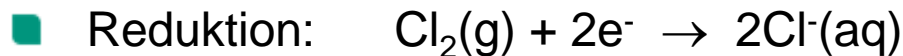
Unedle Metalle $E^0 < 0$

Beispiele

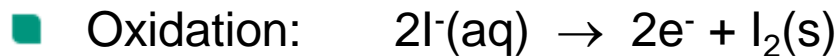
- Werden folgende Reaktionen freiwillig ablaufen?



- Halbreaktionen:



$$E^0 = +1,36 \text{ V}$$

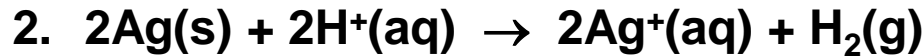


$$\underline{-E^0 = -0,54 \text{ V}}$$

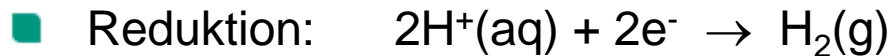
$$\mathbf{EMK = +0,82 \text{ V}}$$

- Die EMK ist positiv, die Reaktion läuft ab. $E^0(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) > E^0(\text{I}_2|\text{I}^-)$, Chlor ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Iod.

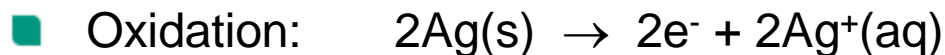
Beispiele



■ Halbreaktionen:



$$E^0 = 0,00 \text{ V}$$



$$\underline{-E^0 = -0,80 \text{ V}}$$

$$\mathbf{EMK = -0,80 \text{ V}}$$

■ Die EMK ist negativ, die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Die entgegengesetzte Reaktion (Reduktion von Ag^+ mit H_2) würde ablaufen.