

Grundlagen der Chemie

Elektrochemie Teil 2

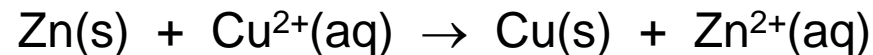
Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Die von einer galvanischen Zelle abgegebene elektrische Energie errechnet sich aus der EMK der Zelle mal der abgegebenen Elektrizitätsmenge. Bei dem Daniell-Element z.B. werden Cu^{2+} -Ionen durch die zwei abgegebenen Elektronen von Zink zu Kupfermetall reduziert. Wenn ein Mol Zink und ein Mol Cu(II) -Ionen reagieren, wird eine Elektrizitätsmenge von zwei Mol Elektronen übertragen:



- Allgemein für eine Anzahl Mol Elektronen n gilt:

$$\begin{aligned} \text{Elektrizitätsmenge} &= n * NA * e = n * 6,023 * 10^{23} * 1,6021 * 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{mol}} \\ &= n * 96524 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

mit 96524 C/mol ($\approx 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$) = 1 Faraday (1 F).

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Die erzeugte elektrische Energie W für das Daniell-Element beträgt:

$$\begin{aligned}W &= 2F * \Delta E = 2 * 96500 \frac{C}{mol} * 1,10 V \\ &= 212 * 10^3 CV/mol \\ &= 212 kJ/mol\end{aligned}$$

- Hier wurde die reversible EMK ΔE^0 des Standard-Daniell-Elements verwendet und der errechnete Wert von 212 kJ/mol ist die **maximale** Arbeit, die mit einer Zelle dieser Art geleistet werden kann.
- Die maximale Arbeit, die mit einer chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck geleistet werden kann, entspricht der **Abnahme** der freien Enthalpie des Systems.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

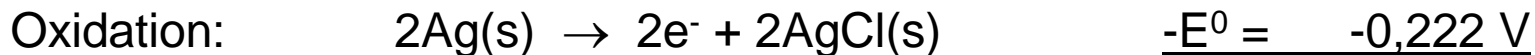
- Eine chemische Reaktion läuft freiwillig ab, wenn die Änderung der freien Enthalpie negativ ist: $\Delta G < 0$. Für das Standard-Daniell-Element ist somit $\Delta G = -212 \text{ kJ/mol}$. Allgemein gilt:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

- Wenn die Reaktionsenthalpie mit einer Standard-EMK ΔE^0 berechnet wird, erhält sie das Symbol ΔG^0 .
- Eine Reaktion läuft nur freiwillig ab, wenn $\Delta G < 0$, d.h. wenn $\Delta E > 0$ (positiv) ist.
- Mit Hilfe von Normalpotentialen kann man ΔG^0 - und ΔS^0 -Werte berechnen (ΔH^0 -Werte sind messbar).

Beispiel 1

- Wie groß ist ΔG^0 und ΔS^0 für die Reaktion:



$$\text{EMK} = +1,137 \text{ V}$$

$$\text{EMK} = \Delta E^0 = E^0(\text{Reduktion/Kathode}) + E^0(\text{Oxidation/Anode})$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$= -2 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} * 1,137 \text{ V}$$

$$= -219,4 \text{ kJ/mol}$$

(n = 2, es werden 2 mol Elektronen übertragen)

Beispiel 1

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{-254,0 \text{ kJ/mol} + 219,4 \text{ kJ/mol}}{298\text{K}}$$

$$= -0,116 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} = -116 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

- Da ΔS^0 negativ ist, nimmt die Ordnung im System zu. Dies ist verständlich, da ein Gas verbraucht wird und ein Feststoff entsteht.

Beispiel 2

- Wie groß ist E^0 für die Halbreaktion $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$?
- Das Normalpotential ergibt sich **nicht** aus der Summe der Normalpotentiale von



- sondern aus den freien Reaktionsenthalpien:

		$\Delta G^0 = -nFE^0$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$E^0 = -0,440 \text{ V}$	$\Delta G^0 = 2 * 0,440 * F$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^0 = +0,771 \text{ V}$	$\Delta G^0 = -1 * 0,771 * F$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$		$\Delta G^0 = 0,109 * F$

$$E^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}) = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{-0,109 F}{3F} = -0,036 \text{ V}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernstsche Gleichung

- Normalpotentiale können auch zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten dienen.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

- Wenn wir von natürlichen auf dekadische Logarithmen umrechnen, gilt:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -2,303 RT \log_{10} K$$

$$\Delta E^0 = \frac{2,303 RT \log_{10} K}{nF}$$

- Mit den Zahlenwerten für R und F bei einer Temperatur von 298 K ergibt sich:

$$\Delta E^0 = \frac{0,05916}{n} \log_{10} K \text{ Volt}$$

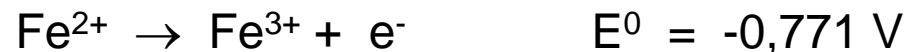
Beispiel 3

- Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion bei 298 K?



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^{+}]}$$

- Halbreaktionen:



$$\Delta E^0 = +0,028 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = \frac{0,05916}{n} \log_{10} K \text{ Volt}$$

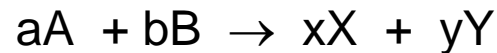
$$\log_{10} K = \frac{0,028 \text{ V}}{0,0592 \text{ V}} = 0,47 \rightarrow K = 3,0$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernstsche Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\text{für } Q = \frac{a^x(X) * a^y(Y)}{a^a(A) * a^b(B)}$$

für die Reaktion



- Der Reaktionsquotient Q enthält die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Substanzen in der Formulierungsweise wie im Massenwirkungsgesetz (MWG). Der Standardzustand eines Gases oder eines gelösten Stoffes ist ein definierter Zustand mit einer Aktivität von 1. Abweichungen vom idealen Verhalten aufgrund von intermolekularen oder interionischen Wechselwirkungen werden durch Korrekturfaktoren, den Aktivitätskoeffizienten f berücksichtigt.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

■ Aktivität eines gelösten Stoffes:

$$a = f * c \quad c \text{ in mol/l} \quad f \leq 1 \quad \text{für verdünnte Lösungen } f \approx 1$$

■ Aktivität eines Gases mit Partialdruck p:

$$a = \frac{f}{101,3 \text{ kPa}} * p \quad p \text{ in kPa} \quad \text{für ideale Gase } f = 1$$

- Für einen gelösten Stoff werden wir annehmen, dass seine Aktivität dem Zahlenwert seiner Stoffmengenkonzentration in mol/l entspricht.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

■ Mit $\Delta G = -nF\Delta E$ und $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$

Erhalten wir aus

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Umrechnung auf dekadische Logarithmen:

Gleichung 1
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log_{10} Q$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

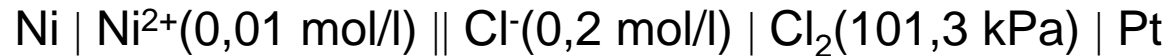
Umsetzung mit den Zahlenwerten für R, F und T (298K):

Gleichung 2
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

- Gleichungen 1 und 2 sind zwei Formen der Nernstschen-Gleichung (Walther Nernst 1889).
- Wenn alle beteiligten Stoffe mit Aktivität gleich 1 vorliegen (Standardzustand), dann ist $\log_{10} Q = 0$ und $\Delta E = \Delta E^0$.
- Mit der Nernst'schen-Gleichung kann die EMK einer beliebigen Zelle berechnet werden, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzustände vorliegen.

Beispiel 1

- Welche EMK hat die Zelle



Reduktion:	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	$E^0 = 1,36 \text{ V}$
Oxidation:	$\text{Ni}(\text{s}) \rightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$-E^0 = -0,25 \text{ V}$
Gesamt:	$\text{Ni}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$\Delta E^0 = +1,61 \text{ V}$

$$n = 2; a(\text{Cl}_2) = \frac{p(\text{Cl}_2)}{101,3 \text{ kPa}} = 1$$

Nach Gleichung 2:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{a(\text{Ni}^{2+}) * a^2(\text{Cl}^{-})}{a(\text{Cl}_2)} = 1,61 - \frac{0,0592}{1} \log_{10} \frac{0,01 * 0,2^2}{1} \text{ V}$$

$$\Delta E = 1,71 \text{ V}$$

Beispiel 2

- Welche EMK hat die Zelle



Reduktion:	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	$E^0 = 0,136 \text{ V}$
Oxidation:	$\text{Sn} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Sn}^{2+}$	$-E^0 = -0,126 \text{ V}$
Gesamt:	$\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$	$\Delta E^0 = +0,010 \text{ V}$

Nach Gleichung 2:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,010 - \frac{0,0592}{2} \log_{10} \frac{1,00}{0,001} \text{ V}$$

$$\Delta E = -0,079 \text{ V}$$

- Ein negativer Wert für ΔE zeigt, daß die Reaktion nicht abläuft. Dieses zeigt wie Konzentrationseffekte manchmal die Polung der Zelle gegenüber der Zelle unter Standardbedingungen umkehren können.

Das Reduktionspotential einer Halbreaktion

- Das Reduktionspotential einer Halbreaktion ergibt sich, wenn die Aktivitäten der beteiligten Spezies und E anstelle von ΔE in die Nernstsche-Gleichung eingesetzt werden. Für:



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{1}{a(M^{n+})} V$$

$$E \approx E^0 + \frac{0,0592}{n} \log_{10} [M^{n+}] V$$

Beispiel 3

- Wie groß ist das Elektrodenpotential einer $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ -Elektrode bei 298 K, wenn $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$?

$$E \approx E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] \text{ V} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,0592}{n} \log_{10} 0,1 \text{ V} = -0,79 \text{ V}$$

Wichtig!

Bei der Berechnung des Reduktionspotentials für eine Halbreaktion mit Hilfe von Gleichung 1 oder 2 ist auf das Vorzeichen vor dem Logarithmischen Teil zu beachten.

- Das negative Vorzeichen gilt, wenn in der Halbreaktionsgleichung die **reduzierte** Spezies auf der **rechten** Seite steht und das Produkt der Aktivitäten der Stoffe auf dieser Seite der Gleichung somit im **Zähler** des Reaktionsquotienten Q steht.

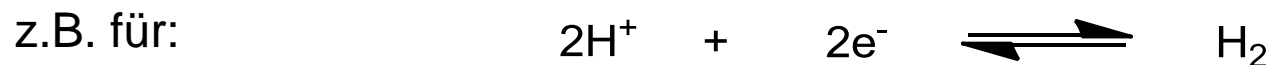
Das Reduktionspotential einer Halbreaktion

- Häufig findet man die Nernstsche-Gleichung mit positiven Vorzeichen vor dem logarithmischen Glied und dem Kehrwert für Q:

Gleichung 3

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ Volt}$$

- [Ox] und [Red] stehen für die Produkte aus den Aktivitäten der Stoffe auf der Seite der Halbreaktionsgleichung mit der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.



ist H^+ die oxidierte und H_2 die reduzierte Spezies und Gleichung 3 lautet:

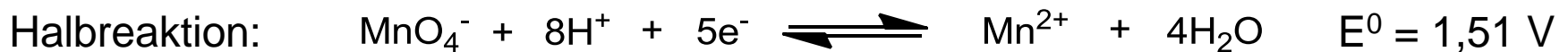
$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \frac{a^2(\text{H}^+)}{a(\text{H}_2)} \text{ Volt}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Wenn an einer Halbreaktion H^+ - oder OH^- -Ionen beteiligt sind, ist das Reduktionspotential pH-abhängig. Oft aber nicht immer sind Oxidationsmittel in saurer, Reduktionsmittel in basischer Lösung stärker wirksam.

Beispiel

- Wie groß ist das Reduktionspotential einer Permanganat-Lösung mit $[MnO_4^-] = 0,1 \text{ mol/l}$, die Mn^{2+} -Ionen mit $[Mn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ enthält bei $pH = 1$ und bei $pH = 5$



Nach Gleichung 3 (mit Aktivitäten gleich Stoffmengenkonzentrationen)

$$E = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \log_{10} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \text{ V}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

Bei $pH = 1$, $[H^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$:

$$E = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \log_{10} \frac{10^{-1} * 10^{-8}}{10^{-3}} \text{ V} = 1,44 \text{ V}$$

Bei $pH = 5$, $[H^+] = 10^{-5} \text{ mol/l}$:

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

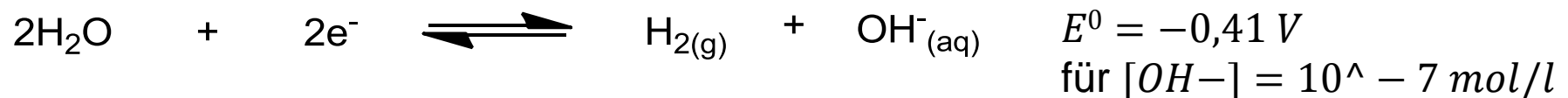
Weil in der Reaktion 8 H^+ -Ionen auf der Seite der oxidierten Spezies stehen, ist das Potential in starkem Maße pH-abhängig.. z.B. Cl^- -Ionen können bei $pH = 1$ durch MnO_4^- leicht oxidiert werden aber nicht bei $pH = 5$ ($E^0(Cl_2|Cl) = 1,36 \text{ V}$).

Elektrodenpotentiale und Elektrolyse

- Die berechnete EMK einer galvanischen Zelle entspricht dem maximalen Potential dieser Zelle. Bei der Elektrolyse läuft der umgekehrte chemische Prozeß ab. Es muß dem Potential der Zelle ein äußeres Potential entgegengesetzt werden, das mindestens so groß wie die EMK der Zelle ist. Diese entspricht der **Zersetzungsspannung**.

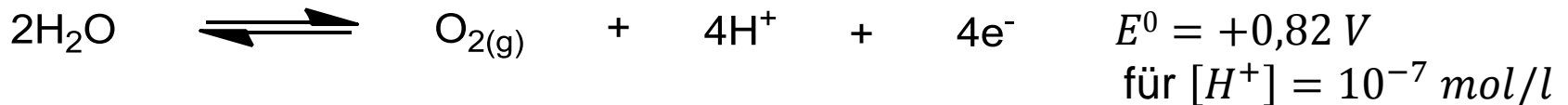
Überspannung - Beispiel

- Elektrolyse einer wässrigen CuCl_2 -Lösung.
- An der Kathode (Reduktion) sind 2 Reaktionen möglich:



Überspannung - Beispiel

- Unter Berücksichtigung der OH^- -Ionenkonzentration von 10^{-7} mol/l ergibt sich mit der Nernstschen-Gleichung der nebenstehende E-Wert für die Wasserstoff-Abscheidung.
- Das positivere Reduktionspotential für die Kupfer-Halbreaktion zeigt, daß Cu^{2+} leichter als Wasser reduzierbar ist. An der Kathode scheidet sich Kupfer ab.
- An der Anode (Oxidation) sind auch 2 Reaktionen möglich:



- Da die Spezies mit dem negativeren Potential leichter oxidierbar ist, sollte sich Sauerstoff abscheiden. Tatsächlich wird jedoch Chlor abgeschieden!

Zersetzungsspannung, Überspannung

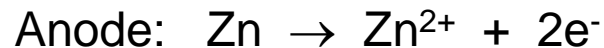
- Wenn zur Elektrolyse ein höheres Potential als aus den Reduktionspotentialen berechnet benötigt wird, spricht man von einer **Überspannung**.
- Es gilt: Zersetzungsspannung = ΔE für die Elektrolyse + Überspannung
- Der Betrag der Überspannung hängt ab von:
 - a) dem Elektrodenmaterial
 - b) der Oberflächenbeschaffenheit
 - c) der Stromdichte an der Elektrode.

Zersetzungsspannung, Überspannung

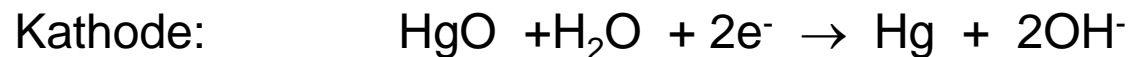
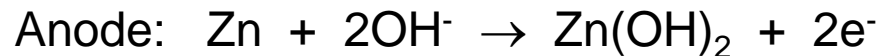
- Bei der Abscheidung von Metallen sind die Überspannungen meist gering, aber zur Abscheidung von Wasserstoff- oder Sauerstoffgas sind sie oft erheblich.
- Bei Veränderung der Konzentrationen in der Lösung können unterschiedliche Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse auftreten.
- Eine besonders hohe Überspannung wird für Wasserstoff an Zink-, Blei- und Quecksilber-Elektroden gefunden, während bei einer Platin-Elektrode ist die Wasserstoff-Überspannung 0 V.

Elektrochemische Spannungsquellen

■ Leclanché-Element

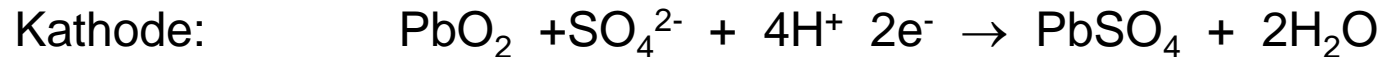
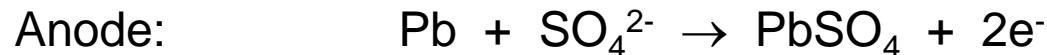


■ Zn-HgO-Zelle



Elektrochemische Spannungsquellen

■ Blei-Akkumulator



■ Ni-Cd-Zelle



Lokalelement/Korrosion

Bei der Korrosion von Metallen spielt die Bildung kleiner galvanischer Elemente an der Oberfläche von Metallen eine wichtige Rolle, also die 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. Ein Beispiel ist Zink, das sich trotz seines negativen Normalpotentials nicht in schwach saurer Lösung gemäß



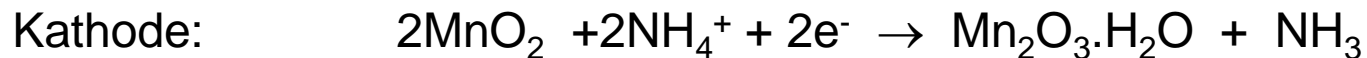
löst, da das Metall eine hohe Überspannung für Wasserstoff besitzt. Die Überspannung für Wasserstoff ist an Platin sehr viel kleiner. Berührt man nun das in Säure eintauchende Zink-Stück mit einem Platindraht, so setzt sofort Wasserstoffentwicklung am Platindraht ein, da die von Zink abgegebenen Elektronen in den Pt-Draht fließen und dort ohne kinetische Hemmung auf H_3O^+ -Ionen übertragen werden. (z.B. Versuch mit Pt/Zn-Lokalelement)

Trockenelemente

- Als Taschenlampenbatterien benutzt man Trockenelemente.

1. Leclanché-Element

- Das Leclanché-Element besteht aus einem als Anode wirkenden Zinkbehälter, der mit einer feuchten Paste aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid (als Elektrolyt) gefüllt ist. Ein Graphitstab mit MnO_2 umhüllt dient als Kathode. Die Elektrodenvorgänge sind kompliziert, können aber wie folgend etwa erfaßt werden:

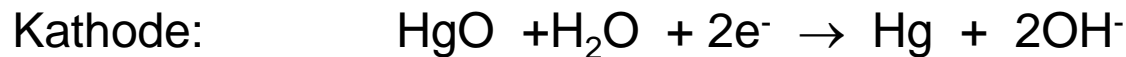


- Das Element liefert eine Spannung von 1,25 bis 1,50 V.

Trockenelemente

2. Zn-HgO-Zelle

- Für kleine Apparate dient ein Trockenelement, das aus einem Zinkbehälter als Anode, einem Graphitstab als Kathode und einer feuchten Mischung von Quecksilber(II)-oxid und Kaliumhydroxid als Elektrolyten besteht. Ein poröses Papier trennt das HgO von der Zink-Anode. Das Potential liegt bei 1,35 V.



Akkumulatoren

- Akkumulatoren sind wiederaufladbare galvanische Elemente, bei denen sich die bei der Stromentnahme (Entladen) ablaufenden Reaktionen durch Zufuhr elektrischer Energie (Laden) wieder umkehren lassen. Akkus besitzen einen Wirkungsgrad von $\approx 90\%$ (vgl. Wärmekraftmaschinen mit maximal 35 %).

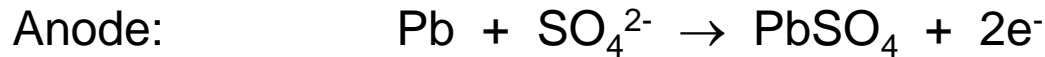
1. Blei-Akkumulator

- Dieser Akku besteht aus einer Blei-Anode und als Kathode wirkt Gitter aus Blei, das mit Blei(IV)-oxid geschichtet ist. Als Elektrolyt dient 20 %ige Schwefelsäure. Der zugrunde liegende Redox-Vorgang ist:



- Beim Entladen des Akkus verläuft die Reaktion von links nach rechts, beim Aufladen in umgekehrter Richtung.

Akkumulatoren



- Die Spannung des Bleiakkus beträgt 2,04 V. Vgl. 1,53 V als Differenz der entsprechenden Normalpotentiale; die größere gemessene Spannung ergibt sich aus der Nernstschen-Gleichung, wenn die gegenüber den Standardkonzentrationen veränderten Werte berücksichtigt werden. Die $[\text{Pb}^{2+}]$ ist durch Bildung des schwerlöslichen PbSO_4 auf $\approx 0,0001 \text{ mol/l}$ verringert, die $[\text{H}^+]$ ist in der 20 %igen Säure erhöht; beachte hierbei, daß die $[\text{H}^+]$ in das Potential der PbO_2 –Reduktion eingeht mit einer 4. Potenz.
- Die Gleichung zeigt, daß mit zunehmender Entladung des Akkus die Schwefelsäure-Konzentration abnimmt. Der Ladungszustand läßt sich daher durch Messen der Säurekonzentration bzw. der Säuredichte überprüfen.

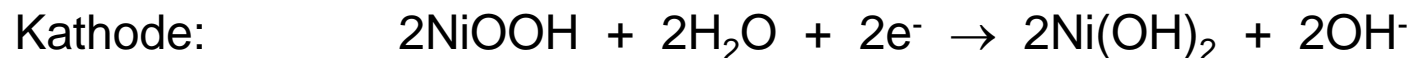
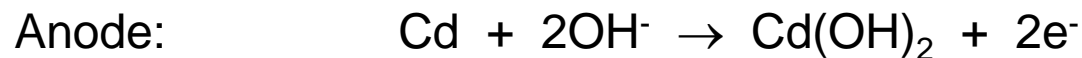
Akkumulatoren

- Der Ladungsvorgang ist eine Elektrolyse. Der Lage der Normalpotentiale nach sollte an der Anode nicht Blei, sondern der edlere Wasserstoff abgeschieden werden ($E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$), was durch die hohe Überspannung von Wasserstoff am Elektrodenmaterial Blei nicht geschieht. Die notwendige Überspannung setzt saubere Elektroden voraus. Nach einer Verunreinigung des Elektrolyten ist ein Bleiakku nicht wieder aufladbar. Bleiakkus werden als Autobatterien verwendet, in denen meist sechs Zellen in Serie geschaltet sind, um eine Spannung von 12 V zu liefern.

Akkumulatoren

2. Ni-Cd-Zelle

- Die Nickel-Cadmium-Zelle („NiCad-Zelle“) kann ebenfalls wieder geladen werden. Sie hat eine größere Lebensdauer als ein Blei-Akku, ist aber teurer in der Herstellung. Sie hat ein Potential von etwa 1,4 V.



Potentiometrische Titration

- Die pH-Abhängigkeit von Reduktionspotentialen, an denen H^+ -Ionen mitwirken, kann zur elektrochemischen pH-Wertmessung ausgenutzt werden. Hier wird eine Bezugselektrode benötigt, deren Potential unabhängig von den Bedingungen in der Lösung ist, sowie eine Elektrode, deren Potential pH-abhängig ist. Als pH-abhängige Elektrode kann die Wasserstoffelektrode dienen, meistens wird jedoch die bequemer handzuhabende Glaselektrode verwendet.
- Eine Glaselektrode besteht aus einer kleinen, dünnwandigen Glaskugel, in der sich eine Pufferlösung mit einem bestimmten pH-Wert befindet. Die H^+ -Ionen dieser Lösung diffundieren in eine Oberflächenschicht auf der Innenseite der Glaskugel ein. Wenn man die Glaselektrode in die zu messende Lösung eintaucht, diffundieren H^+ -Ionen auch in die Außenseite der Glaskugel ein und zwar in einem Maße, das von der $[H^+]$ abhängt. Dadurch baut sich zwischen den beiden Seiten der Glasmembran ein pH-abhängiges Potential auf. Das gemessene Potential hängt von der Konstruktion der Glaselektrode und vom Potential der Bezugselektrode ab. In der Regel zeigt die Skala des Geräts pH-Einheiten an Stelle von Volt an. Zur Eichung dienen Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert.

pH-Messung mit einer Glaselektrode und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode

- Eine Bezugselektrode mit definiertem, konstantem Potential ist z.B. die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Sie besteht aus einem Silberdraht, der in eine KCl-Lösung mit $[KCl] = 0,1 \text{ mol/l}$ taucht; außerdem ist festes Silberchlorid anwesend. Über das Löslichkeitsprodukt des AgCl und die definierte Chlorid-Konzentration der KCl-Lösung stellt sich eine definierte Ag^+ -Konzentration ein, so daß ein definiertes Elektrodenpotential von $E(Ag^+ | Ag) = 0,2814 \text{ V}$ resultiert.

Potentiometrische Titration

- Bei einer potentiometrischen Titration dient eine elektrochemische Potentialmessung zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes. Ein Beispiel ist eine Säure-Base-Titration, bei welcher der pH-Wert mit einem pH-Meter verfolgt wird.
- Mit geeigneten Elektroden kann man auch die Konzentrationen anderer Ionensorten in der Lösung verfolgen. z.B. die quantitative Bestimmung von Ag^+ -Ionen durch Titration mit einer Cl^- -Lösung bekannter Konzentration. z.B. Eine Ag^+ -Lösung enthält 10,0 mmol Ag^+ in 100 ml Lösung und wird mit einer Cl^- -Lösung einer Konzentration 0,1 mol/l titriert. In dem Maße wie AgCl ausfällt, verringert sich die Ag^+ -Konzentration und damit das Potential an einer Elektrode aus Ag-Metall. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, d.h. die zugegebene Cl^- -Menge genau der Ag^+ -Menge entspricht, ist $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ und $[\text{Ag}^+]$ ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von AgCl . Mit überschüssigen Cl^- -Ionen nimmt $[\text{Ag}^+]$ weiter ab. Bei der Messung wird noch eine Bezugselektrode benötigt.

Potentiometrische Titration

Volumen zugegebene Cl ⁻ Lösung /ml	Lösungs-Volumen V/ml	n(Cl ⁻) /mmol	[Cl ⁻] /mmol/ml	n(Ag ⁺) /mmol	[Ag ⁺] /mmol/ml	E = 0,80 + 0,0592 · log [Ag ⁺]
0	100	-	-	10,0	0,1	0,74
50	150	-	-	5,0	0,033	0,71
90	190	-	-	1,0	5,3 · 10 ⁻³	0,67
99	199	-	-	0,1	5,0 · 10 ⁻⁴	0,61
100	200	-	1,3 · 10 ⁻⁵	-	1,3 · 10 ⁻⁵	0,51
101	201	0,1	5,0 · 10 ⁻⁴	-	3,4 · 10 ⁻⁷	0,42
110	210	1,0	4,8 · 10 ⁻³	-	3,6 · 10 ⁻⁸	0,36
200	300	10,0	3,3 · 10 ⁻²	-	5,1 · 10 ⁻⁹	0,31

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

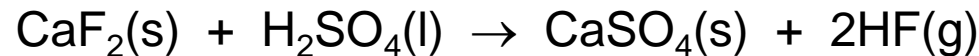
- Die Halogene Fluor und Chlor können mittels Elektrolyse aus Salzen gewonnen werden.

Fluor

- Da es kein chemisches Oxidationsmittel gibt, das stark genug wirkt, um Fluorid-Ionen zu Fluor zu oxidieren, muß ein elektrochemisches Verfahren angewendet werden. Da Wasser leichter als das Fluorid-Ion oxidierbar ist, kommt nur die Elektrolyse in wasserfreiem Medium in Betracht.
- Die Elektrolyse erfolgt mit einer Lösung von Kaliumfluorid in wasserfreiem, flüssigen Fluorwasserstoff. Reiner Fluorwasserstoff leitet den elektrischen Strom nicht gut genug aber bei der Auflösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff entstehen HF_2^- -Ionen, die zusammen mit den K^+ -Ionen als Ladungsträger dienen.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

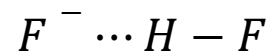
- Der benötigte Fluorwasserstoff wird aus Flussspat CaF_2 und Schwefelsäure hergestellt:



- Elektrolyse von HF mit KF anwesend:

Kathode:	$2\text{HF} + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{HF}_2^-$
Anode:	$\text{HF}_2^- \rightarrow 1/2\text{F}_2 + \text{HF} + \text{e}^-$
	$\text{HF} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{F}_2$

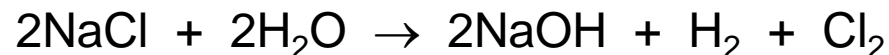
- Im Hydrogendifluorid-Ion ist ein F^- -Ion über eine Wasserstoff-Brücke an ein HF-Molekül gebunden:



- Diese ist eine relativ starke Bindung. Je nach Menge des gelösten KF sind auch noch höher aggregierte Hydrogenfluoride anwesend (H_2F_3^- usw.)

Chlor

- Chlor wird großtechnisch durch Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung hergestellt, wobei als weitere Produkte Natriumhydroxid und Wasserstoff anfallen.



- In einer wässrigen NaCl-Lösung liegen die Ionen Na^+ und Cl^- neben einer geringen Menge H_3O^+ - und OH^- -Ionen vor.
- Für die Elektrolyse sind die folgenden Halbreaktionen zu berücksichtigen:

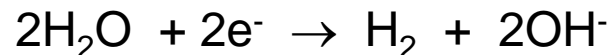
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	$E^0 = -2,714 \text{ V}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = 0,000 \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +1,229 \text{ V}$
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}$	$E^0 = +1,3595 \text{ V}$

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Aus den entsprechenden Normalpotentialen wird man erwarten, daß an der Kathode Wasser zu Wasserstoff reduziert wird und an der Anode zu Sauerstoff oxidiert wird.



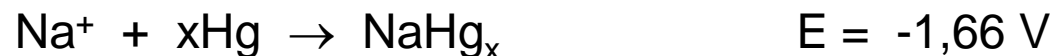
- Daher werden Elektrodenmaterialien verwendet, die einen anderen Ablauf der Reaktion ermöglichen.
- Die Chloralkali-Elektrolyse erfolgt nach dem Diaphragma-, Membran- oder Amalgam-Verfahren. Die ersten beiden sind fast gleich. An der Stahl-Kathode entsteht Wasserstoff und OH⁻ Ionen, laut



- Die Anoden- und Kathodenraum sind durch ein poröses Diaphragma getrennt. Die Trennung ist notwendig, damit das an der Anode gebildete Chlor nicht mit dem Wasserstoff und den OH⁻ -Ionen in Kontakt kommt.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Beim Amalgam-Verfahren wird eine Quecksilber-Kathode eingesetzt, die eine hohe Überspannung für Wasserstoff aufweist, so daß es nicht zur Abscheidung von H₂ kommt. An der Kathode werden Na⁺ -Ionen zu Natrium reduziert, das sich im Quecksilber auflöst (Amalgam von Na):



- Das gegenüber dem Normalpotential deutlich höhere Potential des Redoxpaares lässt sich qualitativ mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung deuten.

$$E = E^0 + 0,0592 * \log_{10} \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Na}]}$$

- Durch die Bildung der Natrium-Quecksilber-Legierung (Amalgam) gilt die Annahme [Na] = 1 **nicht** mehr.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

Die Konzentration von elementarem Natrium in der Lösung darf nicht mehr als unverändert gegenüber der Messung unter Standardbedingungen angenommen werden.

- Durch die Bildung der Lösung in Quecksilber wird $[Na]$ eher kleiner sein, $[Na^+]/[Na]$ also größer und damit $0,0592 * \log_{10} [Na^+]/[Na]$ positiv, so dass der negative Wert für E^0 einen kleineren Betrag erhält.
- Das gebildete Natrium-Amalgam wird anschließend außerhalb der Elektrolysezelle in einer Graphit-katalysierten Reaktion mit Wasser umgesetzt, wobei die gewünschten Produkte der Reduktion entstehen:



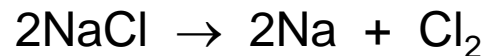
Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Das zurückerhaltene Quecksilber wird erneut als Kathodenmaterial eingesetzt. Die Anode besteht aus Graphit oder aus beschichtetem Titan. Beide Materialien haben eine so viel höhere Überspannung für Sauerstoff im Vergleich zu Chlor, daß als Anodereaktion hauptsächlich die Oxidation von Chlorid auftritt. Durch die räumliche Trennung der NaOH- von der Cl₂ – Entstehung wird die Bildung von Hypochlorit, OCl⁻, verhindert.

Elektrolytische Verfahren zur Metallgewinnung

- Schmelzflusselektrolyse

- Unedle Elemente wie Na, Mg oder Al sind durch ihre negativen Normalpotentiale charakterisiert (-2,71, -2,36, -1,66). In wässrigen Lösungen von Salzen dieser Kationen werden an der Kathode daher H⁺-Ionen reduziert. Die elektrochemische Reduktion gelingt erst in Abwesenheit von leichter reduzierbaren Ionen, also in der Schmelze eines entsprechenden Salzes.
- Die Elektrolyse einer Schmelze von NaCl wurde bereits besprochen:

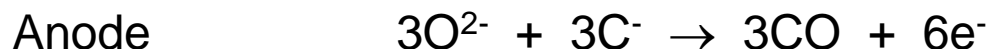


- Die Schmelzflusselektrolyse wird auch zur Gewinnung von anderen Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet.

Elektrolytische Verfahren zur Metallgewinnung

- Schmelzflusselektrolyse

- Aluminium ist das mengenmäßig bedeutendste Metall, das durch Schmelzflußelektrolyse gewonnen wird. Ausgangsstoffe für die Elektrolyse sind die Bauxite, die als Hauptbestandteil AlOOH oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ (wasserhaltige Formen von Al_2O_3) enthalten. Anders als im Fall des NaCl ist bei den Bauxiten eine elektrolysierbare Schmelze nicht durch einfaches Erhitzen zugänglich, da der hohe Schmelzpunkt von Aluminiumoxid ($> 2000\text{ °C}$) dies unmöglich macht.
- Als ein Lösungsmittel für Aluminiumoxid wird daher eine Schmelze von Kryolith, Na_3AlF_6 verwendet. Eine Lösung von etwa 10 % Aluminiumoxid in Kryolith schmilzt bei $\approx 960\text{ °C}$. In der Praxis kann man den Schmelzpunkt durch Zusatz von Lithiumfluorid weiter senken.
- Die Elektrolyse, bezogen auf Al_2O_3 läuft wie folgend ab:



Raffination von Kupfer

- Während sich unedle Metalle aus wässriger Lösung nicht abscheiden lassen, können Metalle, die gegenüber Wasserstoff hinreichen edle sind, aus den Lösungen ihrer Salze in Wasser gewonnen werden. Die Raffination von Kupfer ist ein besonderes Beispiel hierfür, da die benötigte Kupfersalz-Lösung erst im Verlauf der Elektrolyse entsteht.
- Wird zwischen zwei Kupfer-Elektroden, die in eine leitende Lösung eintauchen, eine Spannung angelegt, so finden folgende Reaktionen statt:



- Die notwendige Spannung ist klein, da keine Zellspannung kompensiert, sondern lediglich der Widerstand des Elektrolyten überwunden werden muss.

Raffination von Kupfer

- Besteht die Anode aus Rohkupfer und die Kathode aus Reinkupfer, so findet eine Reinigung des Kupfers statt. Unedle Verunreinigungen (Eisen, Zink) gehen mit in Lösung, scheiden sich aber bei der geringen Zellspannung nicht wieder ab. Edlere Verunreinigung (Silber, Platin, Gold) werden durch die nicht hinreichend aufgeladene Anode nicht oxidiert und sammeln sich im Anodenschlamm, aus dem sie gewonnen werden können. Das gewonnene Kupfer hat eine Reinheit von 99,95%.