

Redoxsysteme und Elektrochemie

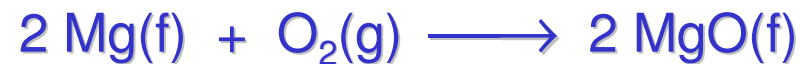
A. Definitionen Oxidation und Reduktion

- Alte Definition nach Lavoisier:

Oxidation: Aufnahme von Sauerstoff

Reduktion: Abgabe von Sauerstoff

- Moderne, elektronische Deutung:



Teilschritte:



Schritt a) Oxidation: Abgabe von Elektronen (e^-);
Erhöhung der Oxidationsstufe.

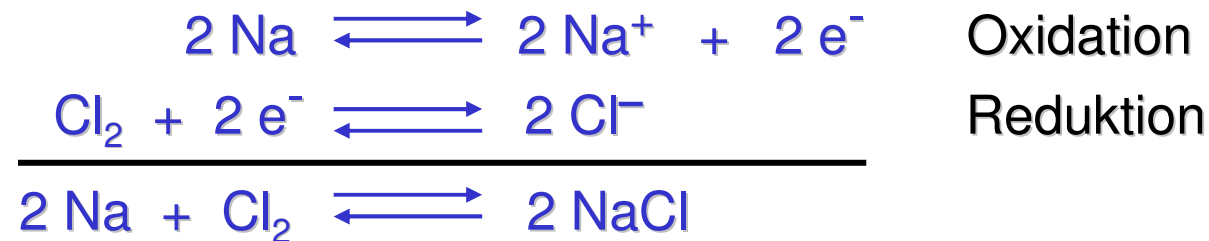
Schritt b) Reduktion: Aufnahme von Elektronen (e^-);
Erniedrigung der Oxidationsstufe.

Redoxsysteme und Elektrochemie

A. Definitionen Oxidation und Reduktion

➤ Redox-Reaktionen

Beispiel:



Hier (Redox-Reaktion):

Na: Elektronen-Donator, wird oxidiert, ist Reduktionsmittel.

Cl: Elektronen-Acceptor, wird reduziert, ist Oxidationsmittel.

Allgemein:



Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen

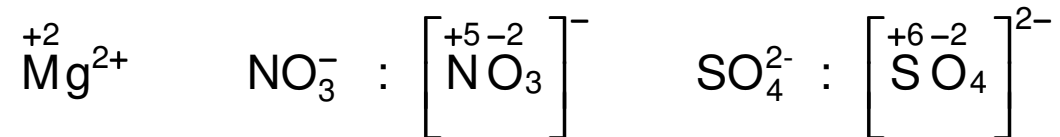
➤ Oxidationszahl

- Die **Oxidationszahl** gibt die **formale Ladung** eines Atoms in einer Verbindung an. Oxidationszahlen sind also Ladungen oder (meist) **fiktive Ionenladungen** eines Atoms. Diese Ladungen werden nach bestimmten Regeln zugewiesen. Hierbei sind die Elektronegativitäten ausschlaggebend.
- Regeln:
 - Ungebundene Atome, (molekulare) Elemente: Oxidationszahl = 0
 - Einatomige Ionen: Oxidationszahl = Ladung
 - Mehratomige Ionen: Summe der Oxidationszahlen = Ladung
 - Fluor (in **allen** Verbindungen): Oxidationszahl = -1
 - Sauerstoff (meist): Oxidationszahl = -2
Ausnahmen, u.a.: Peroxide: -1; OF_2 : +2
 - Wasserstoff: Verbindungen mit Nichtmetallen (\triangleq elektro-negative Partner): Oxidationszahl = +1.
Verbindungen mit Metallen (\triangleq elektropositive Partner): Oxidationszahl = -1.

Redoxsysteme und Elektrochemie

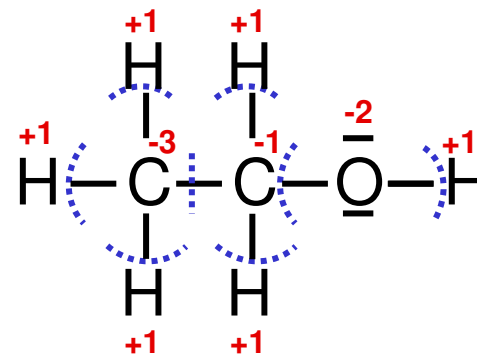
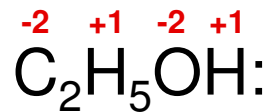
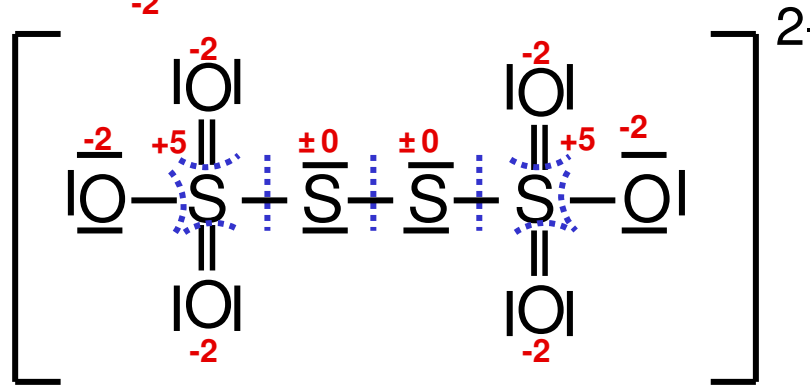
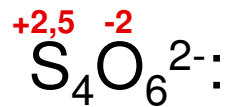
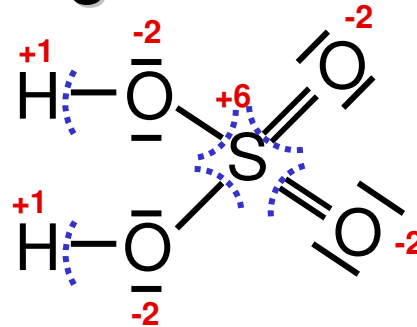
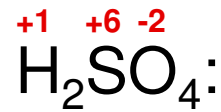
B. Redoxgleichungen

- Moleküle, molekulare Einheiten, mehratomige Ionen:
„**kovalente**“ Bindungen zwischen Atomen.
Zwei Fälle: a) Elemente mit (stark) unterschiedlicher
Elektronegativität: Bindungselektronen
werden ganz dem elektronegativeren Partner
zugeordnet.
b) Elemente mit (etwa) gleicher Elektronegativität:
Bindungselektronen werden zu gleichen Teilen
zwischen den Atomen aufgeteilt.
- Die Summe der Oxidationszahlen eines Moleküls (elektrisch
neutrales, mehratomiges Teilchen) ist Null.
- Beispiele:



Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen



Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen

- Oxidationszahlen werden benötigt, um Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen abzugleichen.
- Beispiele für Reaktionsgleichungen
- a) Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) (d.h. Fe²⁺ zu Fe³⁺) mit Kaliumpermanganat (KMnO₄) in saurer Lösung.

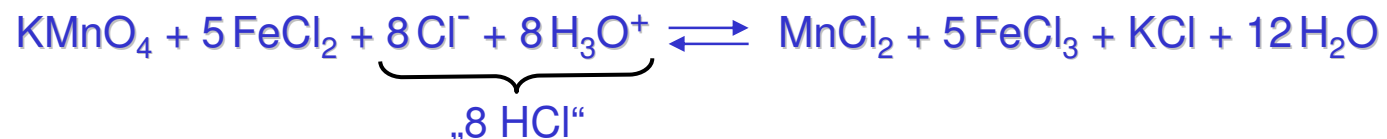
Reaktanden: FeCl₂, KMnO₄, HCl



Ein Mol KMnO₄ kann 5 Mol Fe(II) zu 5 Mol Fe(III) oxidieren.

Also: Multiplikation der ersten Gleichung mit 5 und dann Addition.

Ergebnis:



Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen

b) Oxidation von H_2SO_3 mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Gleichung (2) benötigt 6e^- , also Gleichung (1) x 3 und Addition.

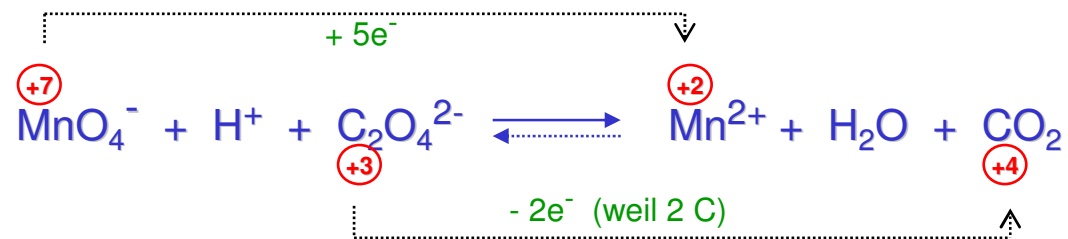
Ergebnis:



Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen

c) Abgleichen der folgenden Reaktionsgleichung



„Oben“ werden fünf e⁻ ausgetauscht, „unten“ zwei e⁻. Um auf ein gemeinsames Vielfache (10) zu kommen muss also der obere Wert mit **2**, der untere mit **5** multipliziert werden und man erhält:



Ergänzung der Molzahlen von H₂O und H⁺ ergibt:



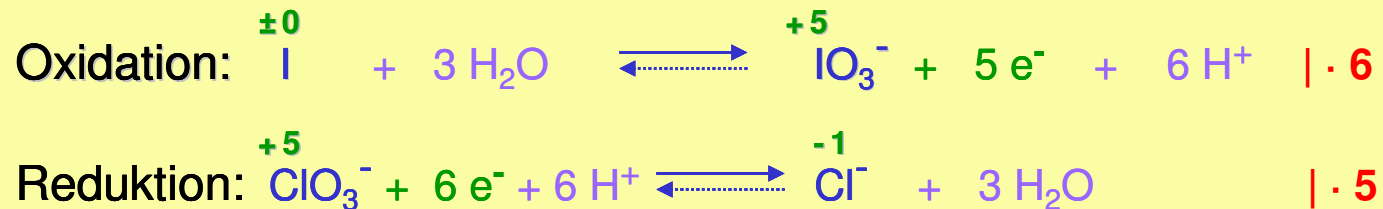
Redoxsysteme und Elektrochemie

B. Redoxgleichungen

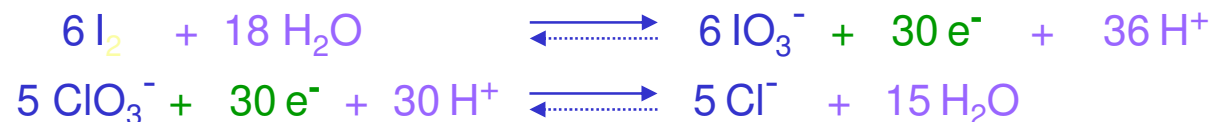
- d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Jod mit Kaliumchlorat in saurer Lösung; es entsteht Jodat und Chlorid.



Vorgehen: Bestimmen der Redoxpaare, der Ladungsbilanz, der Stoffbilanz, des kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Elektronen.



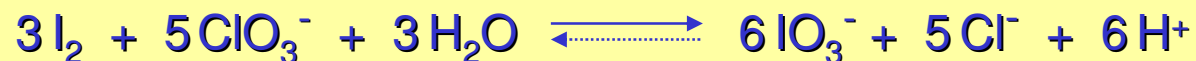
Somit:



Addition der Teilgleichungen:



Bereinigen:



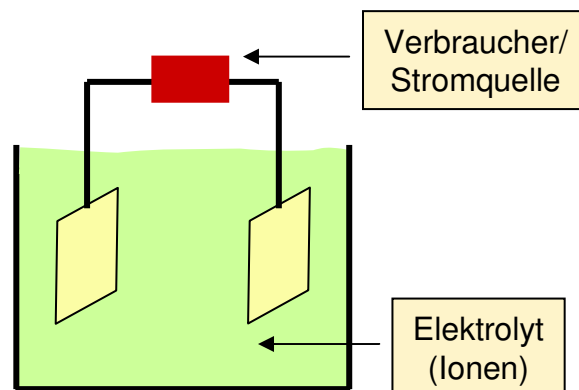
Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

➤ Allgemeines

Bei Redoxreaktionen finden eine Übertragung von Elektronen zwischen zwei „Systemen“ statt. Sorgt man dafür, dass die Oxidation und die Reduktion an zwei voneinander entfernten Orten stattfinden, so kann man den hier fließenden Elektronen-**Strom** als elektrische Energie direkt nutzen oder mit dessen Hilfe chemische Reaktionen ausführen.

Galvanische Zellen sind eine Möglichkeit, dies praktisch zu realisieren:



Ladungstransport (= elektrischer Strom):

In der Zelle: Ionen des Elektrolyten

In den Zuleitungen: Elektronen in den metallischen Leitungen

Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

➤ Thermodynamik und Elektrochemie

Die Ursache für den Ablauf chemischer Reaktionen ist, allgemein gesehen, die Änderung der **freien Reaktionsenthalpie ΔG** :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs – Helmholtz – Gleichung})$$

ΔH : Reaktionsenthalpie (Wärmetönung)

ΔS : Reaktionsentropie

T : Temperatur in Kelvin

Für $p = \text{const.}$ Und $T = \text{const.}$ gilt:

$\Delta G < 0$: Die Reaktion läuft freiwillig ab.

$\Delta G = 0$: Das System ist im Gleichgewicht.

$\Delta G > 0$: Die Reaktion läuft **nicht** freiwillig ab.

Vorzeichenkonvention: negativ (–) Energie wird abgegeben
positiv (+) Energie

wird aufgenommen

Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

- „Freiwilligkeit“ bei chemischen Reaktionen:
 - a) Ein System strebt bei der chemischen Reaktion ein Energieminimum an. Energie wird an die Umgebung abgegeben, ΔH ist negativ.
 - b) Bei einer chemischen Reaktion wird ein Maximum der Entropie („Unordnung“) angestrebt. ΔS steht für die Zunahme an Entropie, über $-T \cdot \Delta S$ trägt das zu einem negativen Wert von ΔG bei.
- Freie Standard-Reaktionsenthalpie ΔG°
 - Für Normaldruck $p = 101,3 \text{ kPa}$ (1 atm), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Alle Reaktanden im Standardzustand.(Entsprechendes gilt für ΔH° und ΔS°)
- Zusammenhang zwischen ΔG und Massenwirkungsgesetz bzw der Gleichgewichtskonstanten K :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$$

Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

- In der Elektrochemie (galvanische Zelle, Elektrolysezelle) kann man die freie Reaktionsenthalpie als Funktion der elektrischen Energie der Zelle ausdrücken.

Es gilt: $\Delta G = \Delta E \cdot I$ bzw. $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$

I : elektrischer Strom

n : Molzahl (umgesetzter) Elektronen

F : Faraday-Konstante (F=96500 C/mol)

ΔE : Zellspannung (in Volt),
elektromotorische Kraft, Potential

Ebenso für den Standardzustand:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

(Alle Stoffe im Standardzustand,
Lösungen bzw Gase mit der Aktivität $a = 1$,
d.h. näherungsweise: $c=1 \text{ mol/L}$, $p=1 \text{ bar}$)

Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

- Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung



$$Q = \frac{ca^b(B) \cdot ca^d(D)}{ca^a(A) \cdot ca^e(E)}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

ΔG : freie Reaktionsenthalpie

ΔG° : freie Standard-Reaktionsenthalpie

R : Gaskonstante ($F=96500$ C/mol)

T : absolute Temperatur

Q : Reaktionsquotient

ca(A) : aktuelle Konzentration von A (usw.)
bzw. Aktivität (hier: Konz. \approx Aktivität)

Mit $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ und $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ folgt:

$$-n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln Q$$

Redoxsysteme und Elektrochemie

C. Elektrochemie

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Bzw.:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q$$

Mit $T = 298,15 \text{ K}$; $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log Q$$

ΔE in Volt (V)

Nernst'sche Gleichung

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

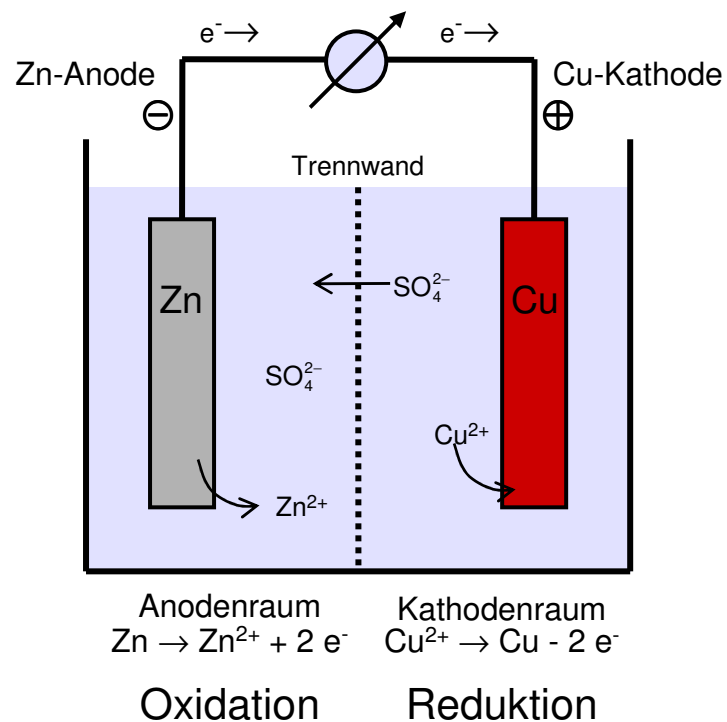
- Galvanische Zellen dienen als elektrische Stromquellen
- Funktionsprinzip:

Umwandlung der bei spontanen (d.h. freiwillig ablaufenden) Redox-Reaktionen freiwerdenden Energie direkt in elektrischen Strom.
- Beispiel: **Daniell-Zelle** (Cu-Zn-Zelle)
 - Aufbau: Je eine **Kupfer-** und eine **Zinkelektrode** tauchen in eine Kupfer- bzw. Zinksulfatlösung.
 - Die beiden Elektroden sind außerhalb des Elektrolyten mit einem elektrisch leitenden Draht (über einen „Verbraucher“) verbunden.
 - Die Zinkelektrode geht in Lösung, an der Kupferelektrode scheidet sich elementares Kupfer ab.
 - Die an der Auflösung des Zinks bzw. zur Abscheidung des Kupfers beteiligten Elektronen fließen über den äußeren Leiter.

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

■ Skizze:



- ZnSO_4 und CuSO_4 Lösung
- Trennwand (halbdurchlässig) verhindert die Vermischung

- Ionenwanderung:
Anion zur Anode
Kation zur Kathode

- Das elektrische Potential:
EMK
Elektromotorische Kraft
Zellspannung

■ Kurzbezeichnung: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

- Triebkraft für den Stromfluss in dieser Zelle ist die freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion:



- Im Bild der Galvanischen Zelle ist das die Differenz im „Lösungsdruck“ für die Reaktionen

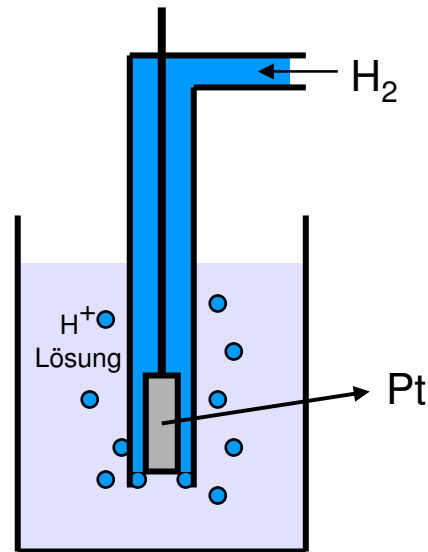


- Unterbricht man den Stromfluss, so misst man zwischen den beiden Elektroden eine entsprechende Potentialdifferenz, d. h. eine elektrische Spannung.
- Da immer nur Elektroden-Paare gegeneinander gemessen werden können, wird mit der sog. **Normal-Wasserstoff-Elektrode** ein Nullpunkt für die Skala der Elektrodenpotentiale willkürlich festgelegt.

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

- Die **Normal-Wasserstoff-Elektrode** (Referenzelektrode)



Reduktion:



Per Definition: $E^\circ_{\text{red}} = 0,0 \text{ V}$

Für den Standardzustand mit:

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

$$\text{Aktivitäten } (\text{H}_2 \text{ und } \text{H}^+) = 1$$

- Die **Standard-Halbzellenpotentiale** aller anderen Elektrodenmaterialien werden durch Messen gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode bestimmt. (unter Standardbedingungen!)

Redoxsysteme und Elektrochemie

➤ Die Elektrochemische Spannungsreihe (25 °C, Normalpotentiale):

Halbreaktion	E° / Volt
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,045
$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,925
$2 e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$	-2,906
$2 e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,866
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,714
$2 e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$	-1,662
$3 e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$	-2,906
$2 e^- + 2 H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$	-2,82806
$2 e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	-0,7628
$3 e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$	-0,744
$2 e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,4402
$2 e^- + Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd$	-0,4029
$2 e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$	-0,250
$2 e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$2 e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2$	0
$2 e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$2 e^- + I_2 \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,5355
$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,7991
$2 e^- + Br_2 \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,0652
$4 e^- + 4 H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,229
$6 e^- + 14 H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+1,33
$2 e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,3595
$5 e^- + 8 H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,51
$e^- + Au^+ \rightleftharpoons Au$	+1,691
$2 e^- + F_2 \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,87

Abnehmende

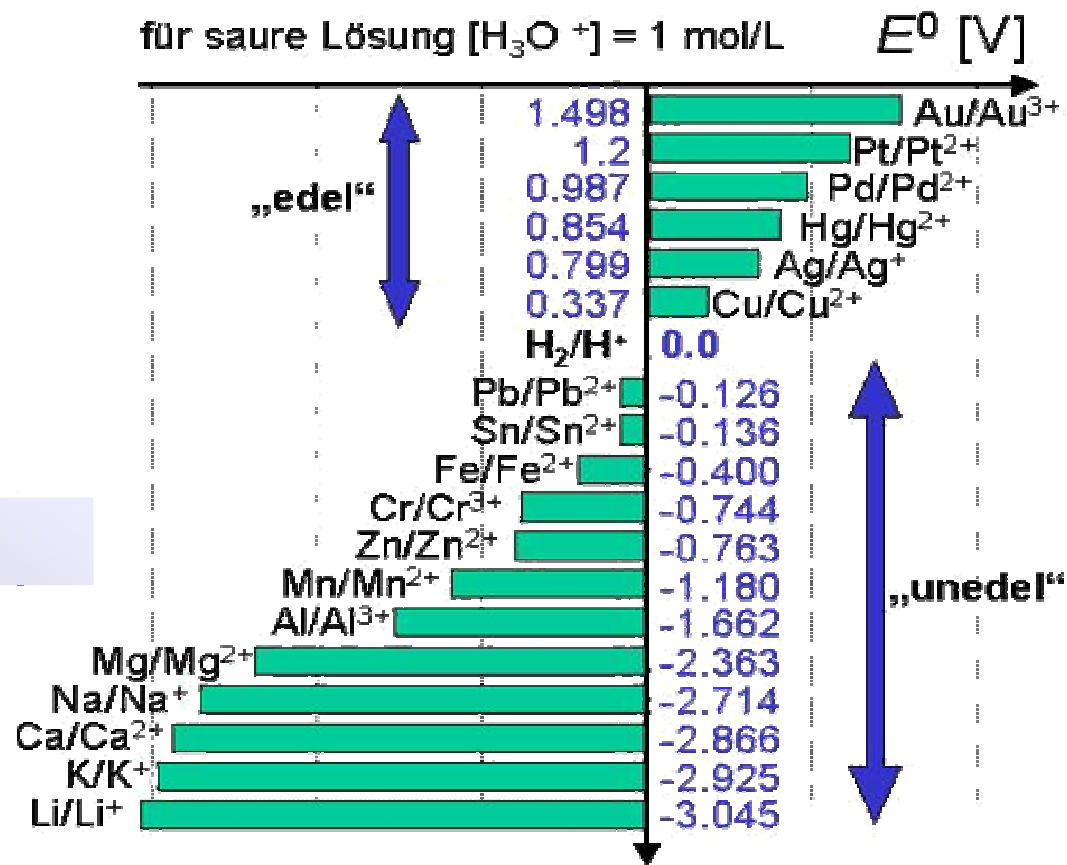
Reduktionswirkung

(Bspl.: Li ist ein sehr starkes, Au ein äußerst schwaches Reduktionsmittel)

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

- Andere Darstellung der Elektrochemischen Spannungsreihe (Metalle):



Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

- Die Zellspannung (EMK) erhält man aus der Summe der jeweiligen Halbzellenpotentiale:

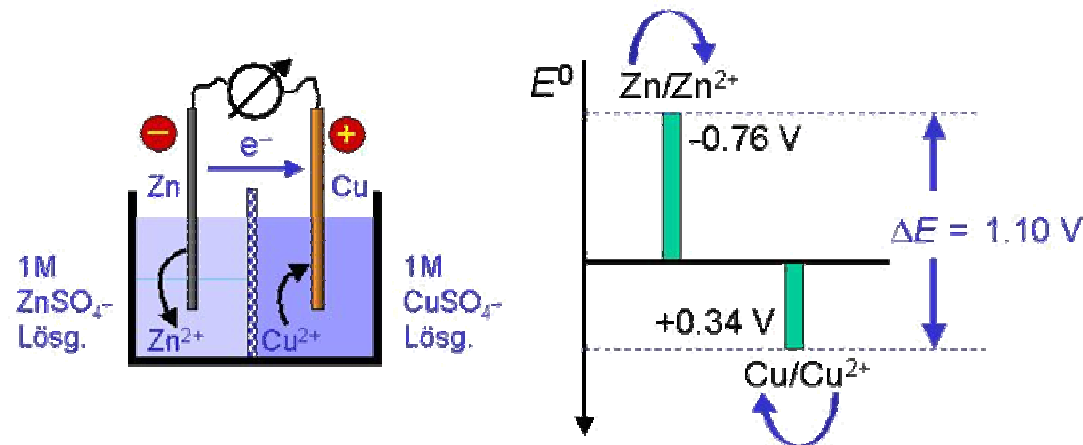
$$E^{\circ}_{\text{Zelle}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} \quad E^{\circ}_{\text{ox}}, E^{\circ}_{\text{red}}: \text{Halbzellenpotentiale}$$

Dabei sind die Vorzeichen für die Halbzellenpotentiale bzw. die Richtung der Reaktion zu beachten!

Für die Daniell-Zelle:

$$\text{EMK} \triangleq E^{\circ}_{\text{Zelle}} = E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\text{EMK} \triangleq E^{\circ}_{\text{Zelle}} = 0,76 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$



Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

➤ Allgemein:

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

Halbreaktion mit $+E^{\circ}$ -Wert (e⁻-Aufnahme) Halbreaktion mit $-E^{\circ}$ -Wert (e⁻-Abgabe)

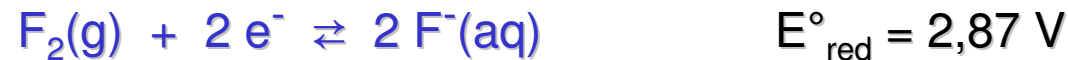
Ist $\Delta E_{\text{Zelle}}^{\circ} > 0$ so verlaufen Redoxreaktionen **freiwillig**.

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

➤ Erläuterungen zu den Halbzellenpotentialen

- Je größer E°_{red} um so leichter erfolgt die Reduktion:



~ Halbreaktion mit dem **größten Elektrodenpotential**,
 F_2 ist **leicht** zu reduzieren.

~ Fluor ist das **stärkste Oxidationsmittel**, somit das
schwächste Reduktionsmittel.

- Stoffe mit negativem E°_{red} sind schwerer als H^+ zu reduzieren:



~ Halbreaktion mit dem **kleinsten Elektrodenpotential**,
 Li^+ ist **schwer** zu reduzieren.

~ Lithium ist das schwächste Oxidationsmittel, somit das
stärkste Reduktionsmittel.

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

➤ Nernst'sche Gleichung und Halbzellenpotentiale

- Es gilt:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Nernst'sche Gleichung

Bzw.:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \cdot \log Q$$

Für: $T = 298,15 \text{ K}$
 $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Für die Halbzellenreaktion



Folgt somit:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

(+ weil die Standardpotentiale
in der Tabelle für die Reaktion
 $\text{Ox} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Red}$
aufgelistet sind)

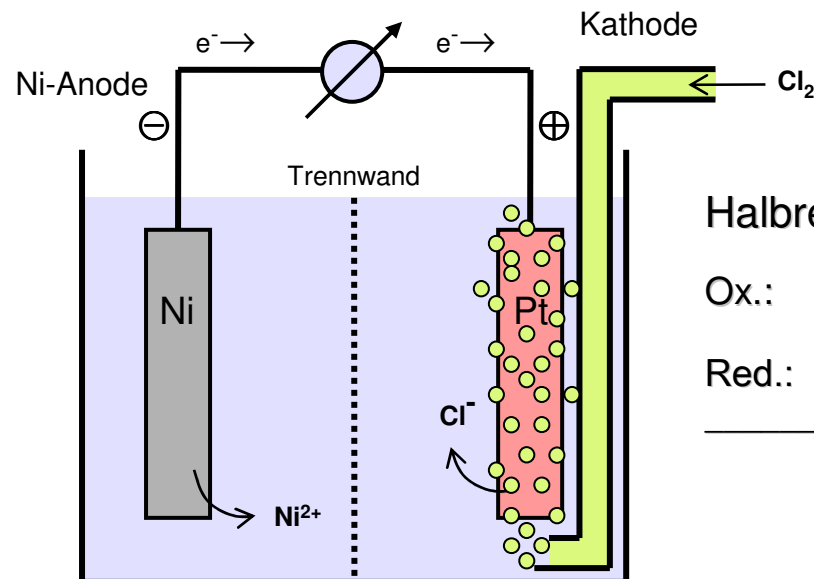
Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

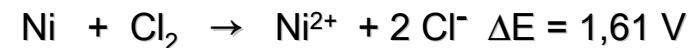
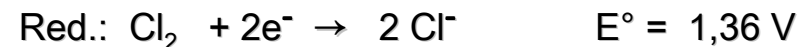
➤ Beispiele

- a) Welche Zellspannung (EMK) hat die Zelle
 $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} (0,01 \text{ mol/L}) \parallel \text{Cl}^- (0,2 \text{ mol/L}) \mid \text{Cl}_2 (101,3 \text{ kPa}) \mid \text{Pt} ?$
($\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} : E^\circ = -0,25 \text{ V}$; $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- : E^\circ = +1,36 \text{ V}$)

Aufbau der Zelle:



Halbreaktionen:



$$n = 2$$

$$a(\text{Cl}_2) = p(\text{Cl}_2) = 101,3 \text{ kPa} \triangleq 1 \text{ bar}$$

(Standardzustand)

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

$$\text{Reaktionsquotient: } Q = \frac{a(\text{Ni}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}_2)} \cong \frac{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,05916}{n} \cdot \log Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$\Delta E = 1,61 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log \frac{0,01 \cdot 0,2^2}{1} = 1,71 \text{ V}$$

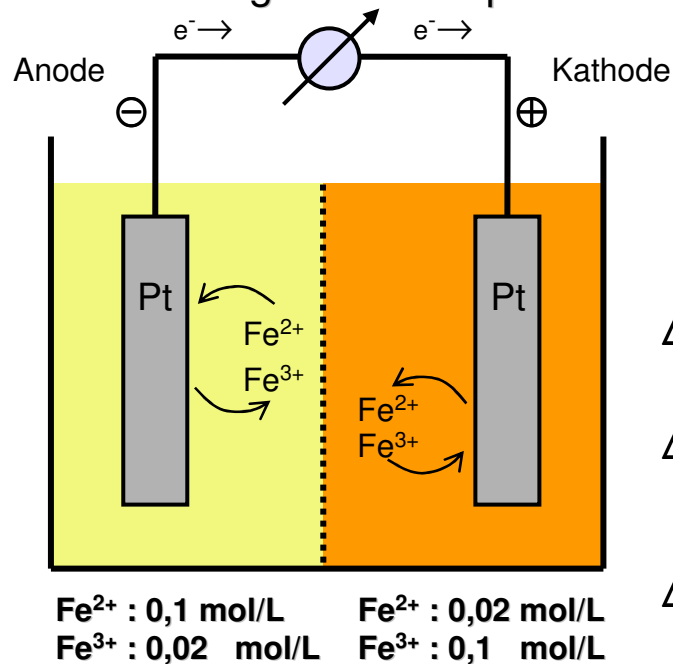
- ΔE ist positiv, d.h. die Reaktion läuft so (freiwillig) ab, Energie wird vom System abgegeben.
- Ni wird oxidiert; die Ni-Elektrode ist Anode und Minuspol. Cl_2 wird reduziert; die Pt-Elektrode ist Kathode und Pluspol.
- Pt nimmt an der Reaktion *nicht* teil.

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

b) Konzentrationskette

Redoxpotentiale sind von den Konzentrationen (Aktivitäten) der beteiligten Stoffe abhängig. Im Extremfall liegen die gleichen Stoffe in unterschiedlichen Konzentrationen in den beiden Halbzellen vor, wie im folgenden Beispiel:



Halbzellenpotentiale:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Delta E_{\text{Zelle}} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$$

$$\Delta E_{\text{Zelle}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,02} - \left(E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,02}{0,1} \right)$$

$$\Delta E_{\text{Zelle}} = \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,02} - \left(\frac{0,059}{1} \log \frac{0,02}{0,1} \right)$$

$$\Delta E_{\text{Zelle}} = 0,0412 - (-0,0412) = 0,0825 \text{ V}$$

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

- c) pH-Abhängigkeit des Halbzellenpotentials (Redoxpotential)

Falls die Redoxreaktionen mit Protolysevorgängen verknüpft sind, hängt das Redoxpotential auch von der H^+ -Ionenkonzentration ab:

Wie groß ist das Redoxpotential einer Permanganatlösung mit $c(MnO_4^-) = 0,1 \text{ mol/L}$, die Mn^{2+} -Ionen mit $c(Mn^{2+}) = 0,001 \text{ mol/L}$ enthält? Berechnen Sie die Werte für $pH = 1$ und $pH = 5$.
(MnO_4^-/Mn^{2+} : $E^\circ = 1,51 \text{ V}$)



$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = 1,51 + \frac{0,05916}{5} \cdot \log \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}{c(Mn^{2+})}$$

Für $pH = 1$: $c(H^+) = 0,1 \text{ mol/L}$

$$E = 1,51 + \frac{0,05916}{5} \cdot \log \frac{0,1 \cdot (0,1)^8}{10^{-3}} = 1,44 \text{ V}$$

Für $pH = 5$: $c(H^+) = 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$E = 1,51 + \frac{0,05916}{5} \cdot \log \frac{10^1 \cdot (10^{-5})^8}{10^{-3}} = 1,06 \text{ V}$$

Redoxsysteme und Elektrochemie

D. Galvanische Zellen

Die pH-Abhängigkeit des Halbzellenpotentials (Redoxpotential) ist hier außerordentlich groß: 8 H⁺-Ionen auf Seiten der oxidierten Spezies. Somit können z.B. Cl⁻-Ionen ($E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$) bei pH = 1 von MnO₄⁻ zu Cl₂ oxidiert werden, bei pH = 5 jedoch nicht.

➤ Chemisches Potential und Gleichgewicht

Für die allgemeine Reaktion $aA + eE \rightleftharpoons bB + dD$

Gilt für den Reaktionsquotienten Q:
$$Q = \frac{ca^b(B) \cdot ca^d(D)}{ca^a(A) \cdot ca^e(E)}$$

Q wird gleich der Gleichgewichtskonstanten K, wenn die Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht hat. Im Gleichgewicht ist $\Delta G = 0$ und somit auch $\Delta E = 0$:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K = 0 \quad \text{somit:} \quad \Delta E^\circ = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K$$

D.h. aus den **Standard-Elektrodenpotentialen** kann die **Gleichgewichtskonstante K** einer Reaktion bestimmt werden.

Redoxsysteme und Elektrochemie

E. Elektrolyse – Zellen

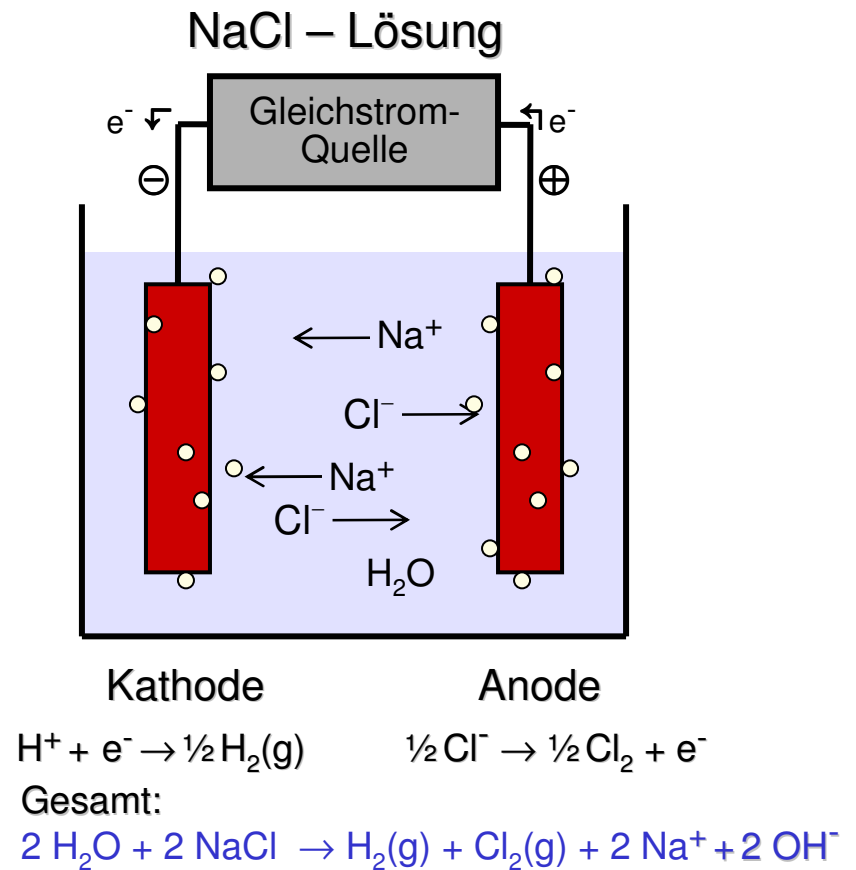
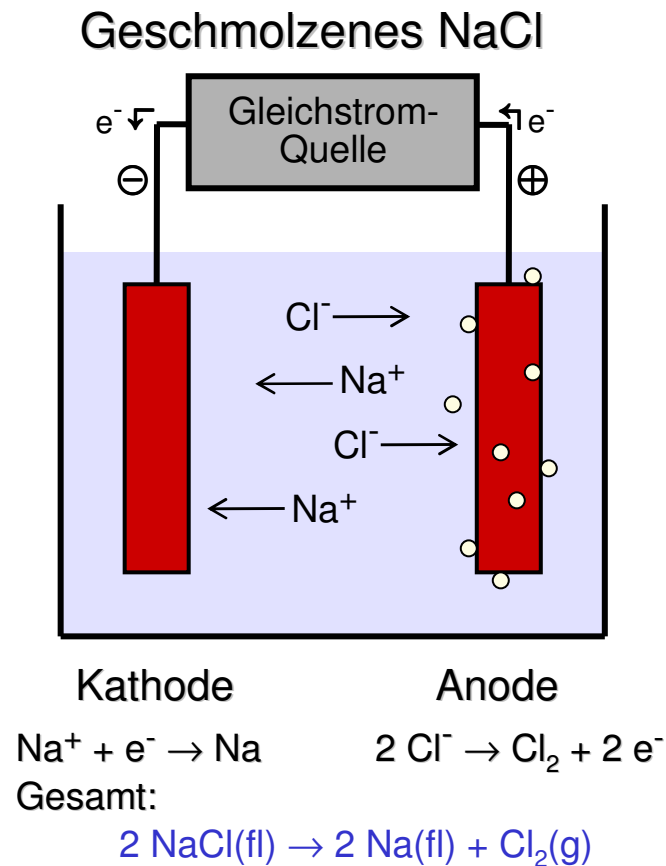
- Elektrolyse:
 - Chemische Umwandlung mit Hilfe von elektrischer Energie.
 - Basis: Redox-Vorgänge
 - Elektrischer Stromfluss durch Elektrolyte, verursacht durch eine äußere Spannungsquelle (Energiequelle).
 - Die Ladung wird im Elektrolyten durch Ionen getragen.

Redoxsysteme und Elektrochemie

E. Elektrolyse – Zellen

➤ Beispiele

Elektrolyse



Redoxsysteme und Elektrochemie

E. Elektrolyse – Zellen

- Anmerkungen zur Elektrolyse der wässrigen NaCl – Lösung:

Kathodenprozess: Reduktion von H^+ , *nicht* Na^+



H_2O ist leichter zu reduzieren als Na^+ :



Anodenprozess: Oxidation von Cl^-

Cl^- wird oxidiert, obwohl nach den thermodynamischen Daten (Potentiale) die Oxidation von H_2O leichter erfolgen sollte.

Grund: Sog. *Kinetische Hemmung*, Überspannung.

Abschätzen der benötigten Spannung:

$$E^\circ_{Zelle} = E^\circ_{Ox}(Cl^-) + E^\circ_{Red}(H_2O) = -1,36 + (-0,83) \text{ V} = -2,19 \text{ V}$$

Redoxsysteme und Elektrochemie

F. Elektrochemische Zellen: Konventionen

➤ Konventionen zu Elektrodenprozessen

Festlegen von Anode/Kathode Pluspol/Minuspole bei elektrochemischen Zellen.

Sachverhalt	Kathode	Anode
„angezogene“ Ionen	Kationen (Ladung +)	Anionen (Ladung -)
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Polung bei der Elektrolyse	- Pol	+ Pol
Polung der galvanischen Zelle	+ Pol	- Pol

Redoxsysteme und Elektrochemie

G. Technisch wichtige elektrochemische Prozesse

- Galvanische Zellen
 - Blei-Akkumulator (Kraftfahrzeuge)
 - Zink-Kohle Batterie (Le Clanché-Element)
 - Nickel-Cadmium Akku
- Elektrolyse - Verfahren
 - Chlor-Alkali-Elektrolyse
 - Aluminiumdarstellung durch Schmelzflusselektrolyse
 - Kupfer-Raffination (ebenso: Gold)
 - Schmelzflusselektrolyse: Alkalimetalle