
Elektrochemie

Jonathan Pagelsdorf



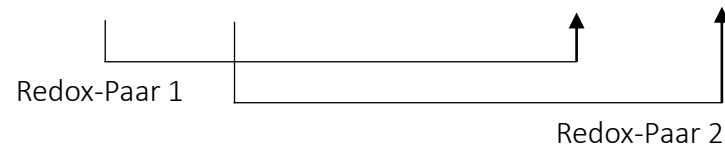
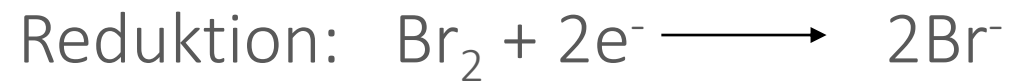
1. Redoxreaktionen
2. Elektrodenpotential
3. Galvanische Zelle
4. Berechnung der Zellspannung
5. Batterien & Akkumulatoren
6. Elektrolyse



1. Redoxreaktionen

Redox-Reaktionen sind Elektronenübergangsreaktionen

Ein Teilchen kann nur ein Elektron abgeben, wenn ein anderes Teilchen dieses aufnimmt.



Teilchenpaare bezeichnet man als **Redoxpaar**



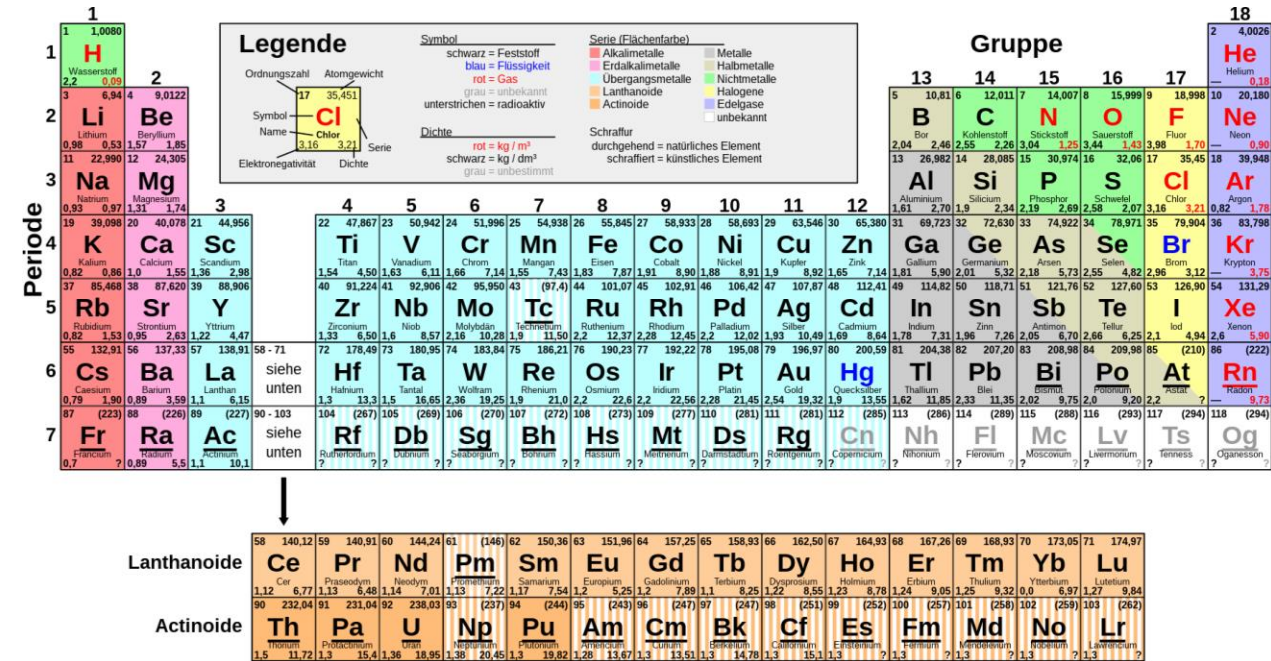
1. Redoxreaktionen - Donator-Akzeptor-Prinzip

Säure/Base-Reaktion		Redoxreaktion
Protonen	Art der Übertragenen Teilchen	Elektronen
Säure-Base-Paare $HA/A^- ; B/HB^+$	korrespondierende Paare	Redoxpaare $Ox_1/Red_1 ; Ox_2/Red_2$
Säure(HA) Protonenabgabe $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	Donator Teilreaktion: Donatorreaktion	Reduktionsmittel (Red) Elektronenabgabe (Oxidation) $Red \rightleftharpoons Ox + z e^-$ $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$
Base(B) Protonenaufnahme $B + H^+ \rightleftharpoons HB^+$	Akzeptor Teilreaktion: Akzeptorreaktion	Oxidationsmittel (Ox) Elektronenaufnahme $Ox + z e^- \rightleftharpoons Red$ $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$
Säure-Base-Gleichgewicht $HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$	Donator-Akzeptor- Reaktion	Redoxgleichgewicht $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$ $Ag + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ag^+ + Fe^{2+}$
Autoprotolyse $2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$	Donator-Akzeptor- Reaktion zwischen gleichen Teilchen	Disproportionierung $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$
pH- bzw. pK _s - Wert	Quantitative Beschreibung	Potential E bzw. E^0



1. Redoxreaktionen

1. Elemente immer OZ = 0
2. Metalle haben eine positive OZ
3. Wasserstoff hat die OZ +I (außer in Metallhydriden -I)
4. Sauerstoff hat die OZ +II (außer in Peroxiden und in OF_2)
5. Bei Verbindungen ist die Summe der OZ aller Atome = 0
6. Bei Ionen ist die Summe der OZ aller Atome = Ionenladung



https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem#/media/Datei:Periodensystem_Einfach.svg



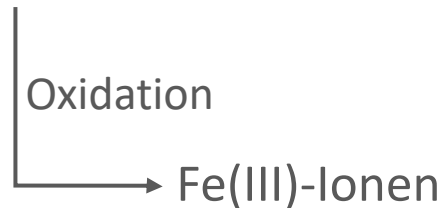
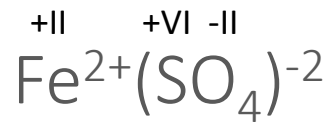
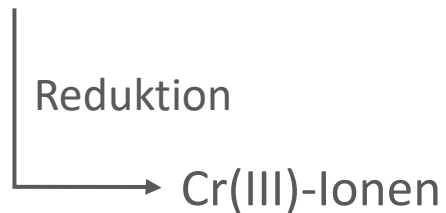
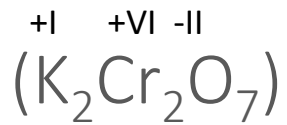
1. Redoxreaktionen – Beispiel 1

Vermischt man eine angesäuerte Eisen(II)-sulfat-Lsg. mit einer Lsg. orangenem Kaliumdichromats ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), entsteht bei Erhitzen eine grüne Lsg. mit Cr(III)-Ionen, außerdem sind Fe(III)-Ionen nachweisbar. Stelle für die Reaktion eine Reaktionsgleichung auf.



1. Redoxreaktionen – Beispiel 1

Vermischt man eine **angesäuerte** Eisen(II)-sulfat-Lsg. mit einer Lsg. orangenem **Kaliumdichromats** ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), entsteht bei Erhitzen eine grüne Lsg. mit **Cr(III)-Ionen**, außerdem sind Fe(III)-Ionen nachweisbar. Stelle für die Reaktion eine Reaktionsgleichung auf.



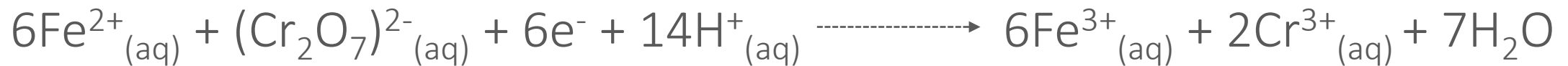


1. Redoxreaktionen – Beispiel 1





1. Redoxreaktionen – Beispiel 1





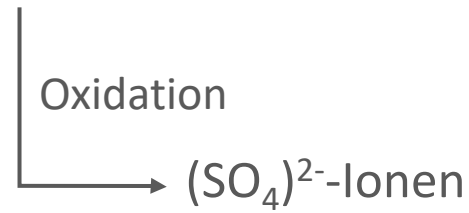
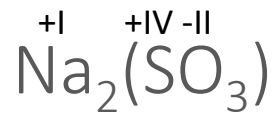
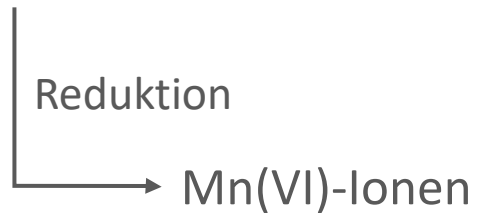
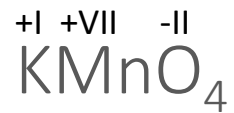
1. Redoxreaktionen – Beispiel 2

Zu einer violetten Kaliumpermanganat-Lsg. wird eine alkalische Natriumsulfit-Lsg. gegeben. Man beobachtet eine farbliche Änderung zu einer grünen Lsg., es lassen sich Manganat(VI)-und Sulfat-Ionen nachweisen. Stelle für die Reaktion eine Reaktionsgleichung auf.



1. Redoxreaktionen – Beispiel 2

Zu einer violetten Kaliumpermanganat-Lsg. wird eine **alkalische** Natriumsulfit-Lsg. gegeben. Man beobachtet eine farbliche Änderung zu einer grünen Lsg., es lassen sich Manganat(VI)-und Sulfat-Ionen nachweisen. Stelle für die Reaktion eine Reaktionsgleichung auf.





1. Redoxreaktionen – Beispiel 2



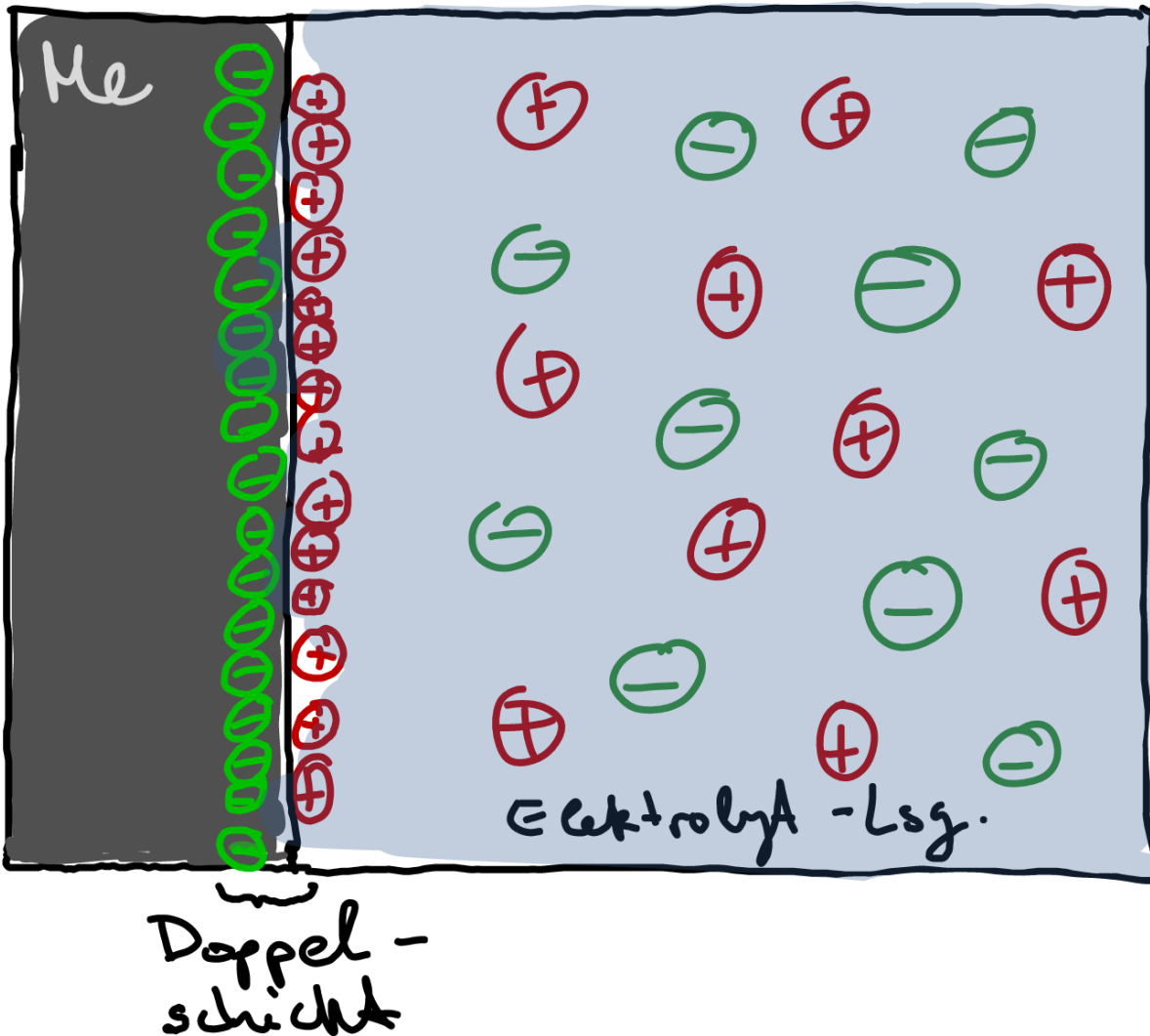


1. Redoxreaktionen – Beispiel 2





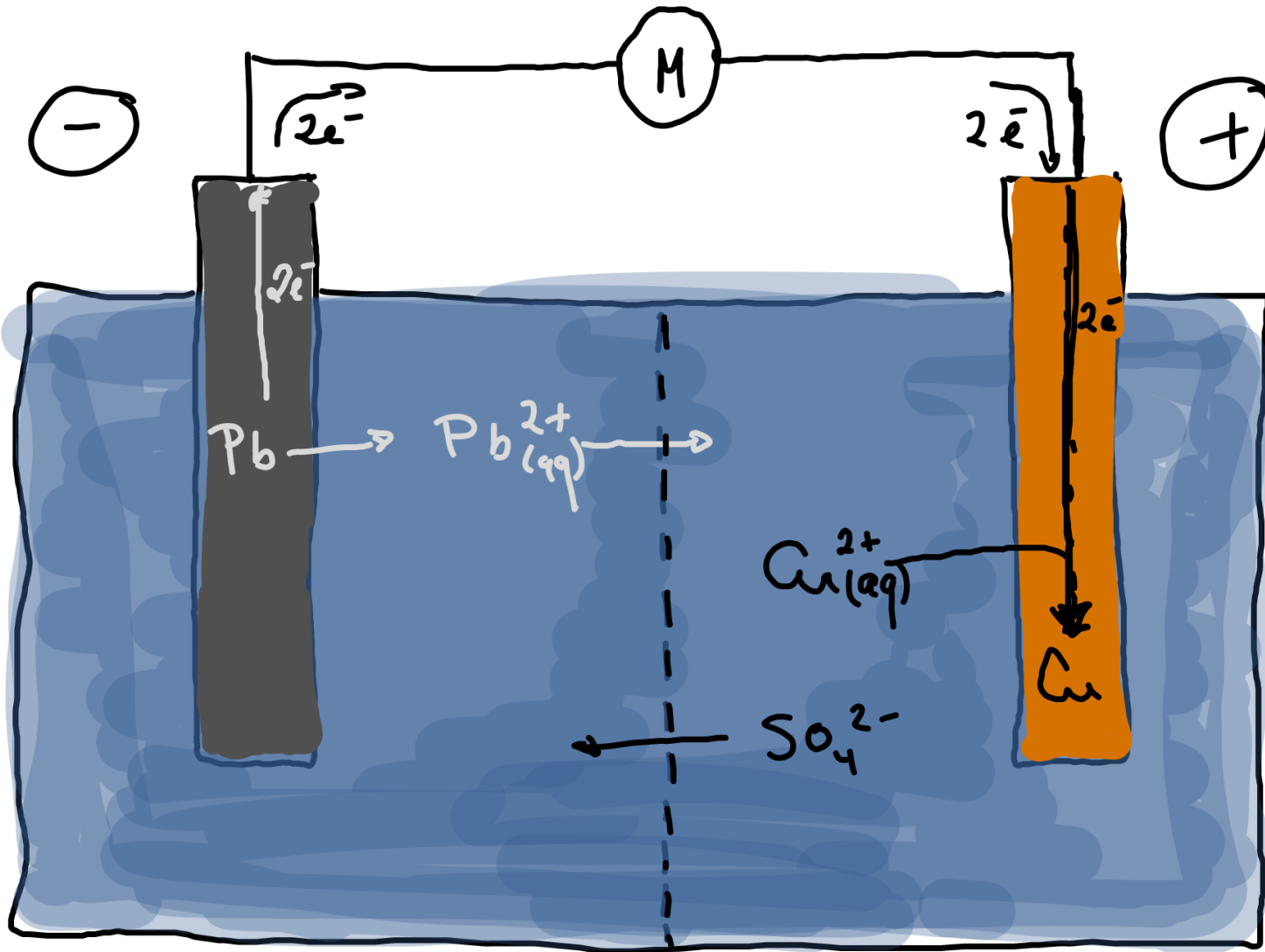
2. Elektrodenpotential



- Metalle haben das Bestreben in Lösung zu gehen, dieses nennt man **Lösungstension**.
- Metallkationen gehen in Lösung und Elektronen bleiben an der Elektrode zurück.
→ elektrochemische **Doppelschicht** entsteht.
- Gleichzeitig nehmen Me^+ - Ionen aus der Lösung e^- auf.
→ **elektrochemisches Gleichgewicht**
$$\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}^0$$
- Die Lage des Gleichgewichts ist nicht nur abhängig vom Metall, sondern auch von der Ionenkonzentration und der Temperatur. (Le-Chatelier)



3. Galvanische Zelle



- Eine galvanische Zelle besteht aus 2 Halbzellen mit unterschiedl. Redoxpaaren.
- Zwischen den Halbezellen lässt sich eine Spannung messen, man nennt diese **Zellspannung**
- Minuspol: Elektronendonator (Anode)
- Pluspol: Elektronenakzeptor (Kathode)
- Durch das **Diaphragma** wird das Durchmischen der Lösungen in den Halbzellen verhindert.



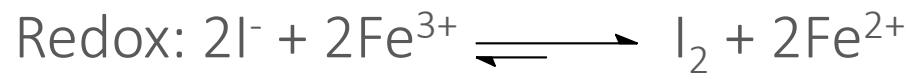
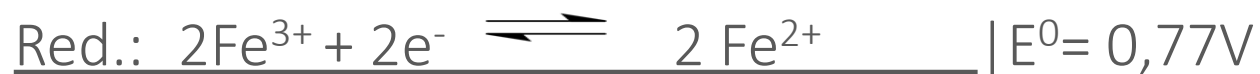
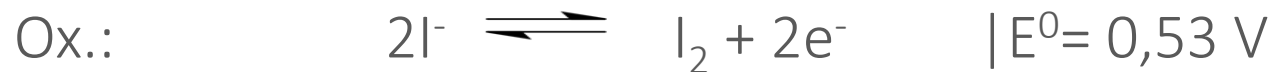
4. Berechnung der Zellspannung

Potential einer Elektrode ist nicht messbar, aber die Spannung (U) zwischen 2 Elektroden \triangleq **Potentialdifferenz**.

Standard-Wasserstoff-Halbzelle ist die Bezugsgröße (U_H^0):

Ordnet man die gemessenen Potentiale d. Halbzellen im Vgl. zur Standard-Wasserstoff-Halbzelle \rightarrow **elektrochemische Spannungsreihe**

Durch die E^0 lässt sich die Lage des Gleichgewichts vorhersagen.



$$\text{Zellspannung: } U = \Delta E = E^0(\text{Akzeptor}) - E^0(\text{Donator})$$

Redoxpaar ox. Form \rightleftharpoons red. Form	E^0 in V
$\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^-$	0,62
$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1,36



4. Berechnung der Zellspannung - NERNSTsche Gleichung

Das Elektronenpotenzial ist auch von der Konzentration abhängig.

Den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotenzial und Ionenkonzentration einer Halbzelle:

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059V}{z} \log \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \right)$$

Bei Metallhalbzellen ist die Konzentration des Metalls in der Elektrode konstant: $c(Me) = \text{const.} = 1$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059V}{z} \log(c(Me^{z+})) \right)$$

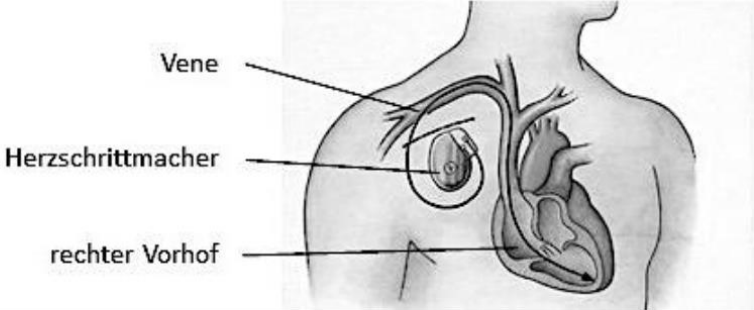



5. Batterien & Akkumulatoren

Aufgabe 1: Herzschrittmacher

1.1 Skizzieren Sie einen beschrifteten Aufbau einer Lithium-Iod-Batterie inklusive der ablaufenden Prozesse während des Entladevorgangs.

Stellen Sie die Teilgleichungen an den Elektroden sowie die Gesamtgleichung auf (M1). (10 BE)

M1: Lithium-Iod-Batterie im Herzschrittmacher	
Ein Herzschrittmacher ist ein elektronisches Gerät, welches eine stabile Herzfrequenz bei Patienten mit zu langsamen Herzschlägen gewährleistet. Er besteht aus einem Impulsgeber, der mit einem Stromstoß mit voreingestellter Frequenz den Herzmuskel reizt. Zurzeit werden am häufigsten Lithium-Iod-Batterien zum Betrieb des Impulsgebers eingesetzt.	
	 <p>Herzschrittmacher</p>
Die Lithium-Iod-Batterie ist eine nicht wieder aufladbare Feststoffbatterie mit Lithium, welches sich durch eine hohe Reaktivität auszeichnet, als Anode und im Wesentlichen Iod als Kathode. Als fester Elektrolyt dient Lithiumiodid. An der Anode entstehen Lithium-Ionen, die vom Elektrolyten aufgenommen und zur Kathode geleitet werden. An der Kathode reagiert elementares Iod. Die experimentell ermittelte Zellspannung beträgt ca. 2,8 V.	

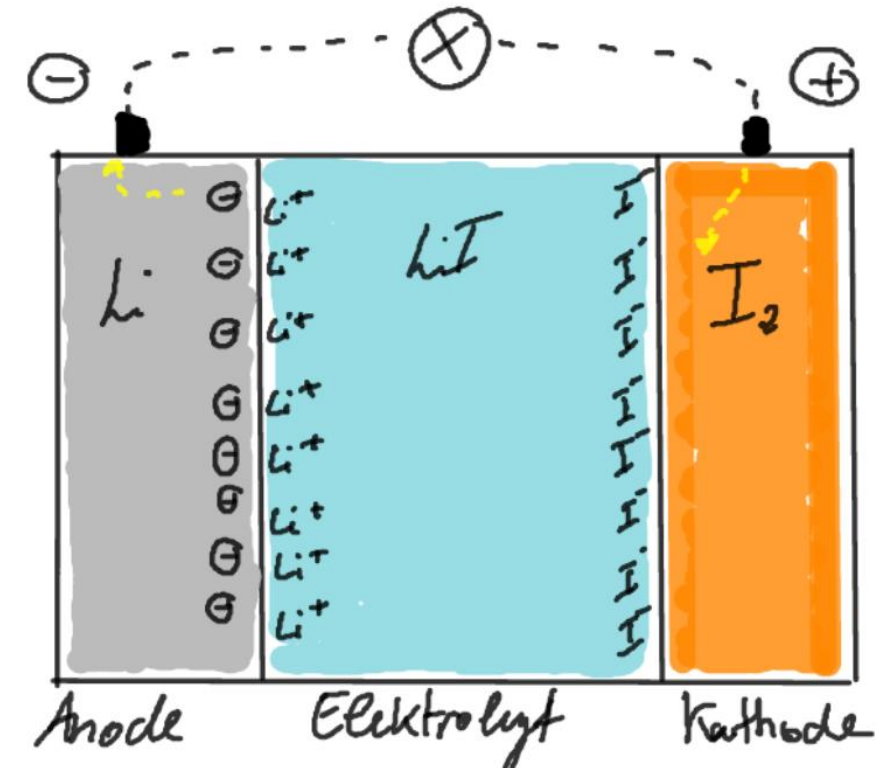


5. Batterien & Akkumulatoren

Anode: $2 \text{Li} \rightarrow 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$

Kathode: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$

Gesamtgleichung: $2 \text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{LiI}$



Gefragt bei Skizzen sind i.d.R.:

- Polung
- Elektrolyt
- Elektroden
- Ionenwanderung
- Separator



5. Batterien & Akkumulatoren

1.2 Berechnen Sie die Zellspannung einer Lithium-Iod-Batterie unter Standardbedingungen.

Erläutern Sie die Abweichung zwischen berechneter Zellspannung und tatsächlicher experimentell ermittelter Zellspannung und dass gerade Lithium als ideales Elektrodenmaterial für Batterien gilt (**M1**, **M2**). (10 BE)

M2: Lithium-Batterien

Die Entwicklung von Lithium-Batterien begann bereits in den 1960er Jahren, sodass es mittlerweile eine Reihe unterschiedlicher Batterietypen, wie z. B. die Lithium-Braunstein- oder die Lithium-Graphitfluorid-Batterie, gibt. Da die Anode bei allen Typen aus Lithium besteht, werden ausschließlich Feststoffelektrolyte (siehe **M1**) oder nichtwässrige Elektrolytlösungen verwendet. Als Elektrolyt dient meistens Lithiumperchlorat ($Li^+ ClO_4^-$) in einem organischen Lösungsmittel, häufig Propylencarbonat.



5. Batterien & Akkumulatoren

$$U = E_0(A) - E_0(D) = 0,54 \text{ V} - (-3,04 \text{ V}) = 3,58 \text{ V}$$

→ reale Spannung mit $2,8 \text{ V} < 3,58 \text{ V}$ berechnet

- Keine Standardbedingungen:
 - Standardpotentiale gelten für wässrige Lösungen, hier organisches Lösungsmittel;
 - für $25 \text{ }^\circ\text{C}$, hier Körpertemperatur von ca. $36,5 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - für Elektrolyte mit $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- Lithium gutes Elektrodenmaterial da
 - Li/Li^+ hat kleinstes Standard-Elektrodenpotential;
→ hohe Spannungen mit Lithiumelektroden als Minuspol



4. Berechnung der Zellspannung – Temperatur abhängig

$$E = E^0 + \left(\frac{R \times T}{z \times F} \ln \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \right)$$

$$E = E^0 + \left(\frac{8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298,15K}{z \times 96500C \cdot mol^{-1}} \times \ln \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \right)$$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,0257V}{z} \ln \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \right)$$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059V}{z} \log \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \right)$$

(Vereinfachung für Temp. $\sim 25^\circ\text{C}$)

R = Universelle Gaskonstante

T = absolute Temperatur (in Kelvin)

F = FARADAY-Konstante

z = übertragenen Elektronen



6. Elektrolyse

2. Berechnen Sie die Masse und Stoffmenge des abgeschiedenen Goldes sowie die Dauer des Galvanisierungsprozesses zur Fälschung eines Goldbarrens unter der Annahme einer gleichmäßigen Goldabscheidung, der Vernachlässigung von Nebenreaktionen, einer Stromstärke von 10 A und eines Goldelektrolyten mit Dicyanoaurat(I)-Ionen als Goldquelle. Begründen Sie den Einfluss der Elektrolyte A und B durch den Vergleich der abgeschiedenen Stoffmengen an Gold bei gleichen Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten. (18 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:

Immer wieder werden Goldbarren gefunden, die manipuliert wurden. Die Fälscher gehen dabei mit technischem und chemischem Fachwissen vor. Der gefälschte Goldbarren muss den gebräuchlichen Prüfungen standhalten und darf nicht direkt auffallen. Ganz ohne den Einsatz von Gold geht das aber nicht. Als Kern wird z. B. ein Metallbarren in Form eines Quaders der Größe 24,3 cm x 6,7 cm x 3,4 cm eingesetzt. Dieser Barren wird mithilfe galvanischer Verfahren mit einer Goldschicht überzogen, sodass ein Barren mit den Maßen 24,7 cm x 7,1 cm x 3,7 cm entsteht. Prinzipiell bieten sich hierfür unterschiedliche Verfahren an, die auf verschiedenen Goldelektrolyten basieren. Man unterscheidet dabei folgende Elektrolyte:

- Elektrolyt A: Saure Goldelektrolyte enthalten Dicyanoaurat(I)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) als Goldquelle. Sie haben einen pH-Wert von 3 und weisen keine freien Cyanid-Ionen auf. Als Anode wird z. B. eine Kohlenstoffelektrode eingesetzt.
- Elektrolyt B: Stark saure Goldelektrolyte enthalten Tetracyanoaurat(III)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_4^-$) als Goldquelle. Sie weisen einen pH-Wert von 1 auf und enthalten keine freien Cyanid-Ionen. Als Anode wird z. B. eine Kohlenstoffelektrode eingesetzt.
- Elektrolyt C: Alkalische cyanidische Goldelektrolyte gehören zu den ältesten bekannten Goldelektrolyten. Das Gold ist hier in Form von Dicyanoaurat(I)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) enthalten. Diese Elektrolyte weisen aber freie Cyanid-Ionen auf. Somit müssen besondere Anforderungen an die Arbeitssicherheit und die Entsorgung der Abwässer gestellt werden. Als Anodenmaterial wird Gold eingesetzt.

Eigenschaften und Daten ausgewählter Metalle

	Gold	Blei	Zink	Wolfram
Chemisches Zeichen	Au	Pb	Zn	W
Dichte in g/cm³	$\rho_{(\text{Au})} = 19,32$	$\rho_{(\text{Pb})} = 11,34$	$\rho_{(\text{Zn})} = 7,14$	$\rho_{(\text{W})} = 19,25$
Redoxpotential unter Standardbedingungen	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,53 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{W}^{3+}/\text{W}) = -0,10 \text{ V}$
Molare Masse in g/mol	196,97	207,20	65,38	183,85
Preis (Februar/2015)	4031,05 US Dollar/ 100 g Barren	1835 US Dollar/t	2152 US Dollar/t	305 US Dollar/t



6. Elektrolyse

$$V_{\text{Au}} = V_{\text{falsch Goldbarren}} - V_{\text{Grund}}$$

$$V_{\text{Au}} = 24,7 \text{ cm} \cdot 7,1 \text{ cm} \cdot 3,7 \text{ cm} - 24,3 \text{ cm} \cdot 6,7 \text{ cm} \cdot 3,4 \text{ cm} \approx 95,3 \text{ cm}^3$$

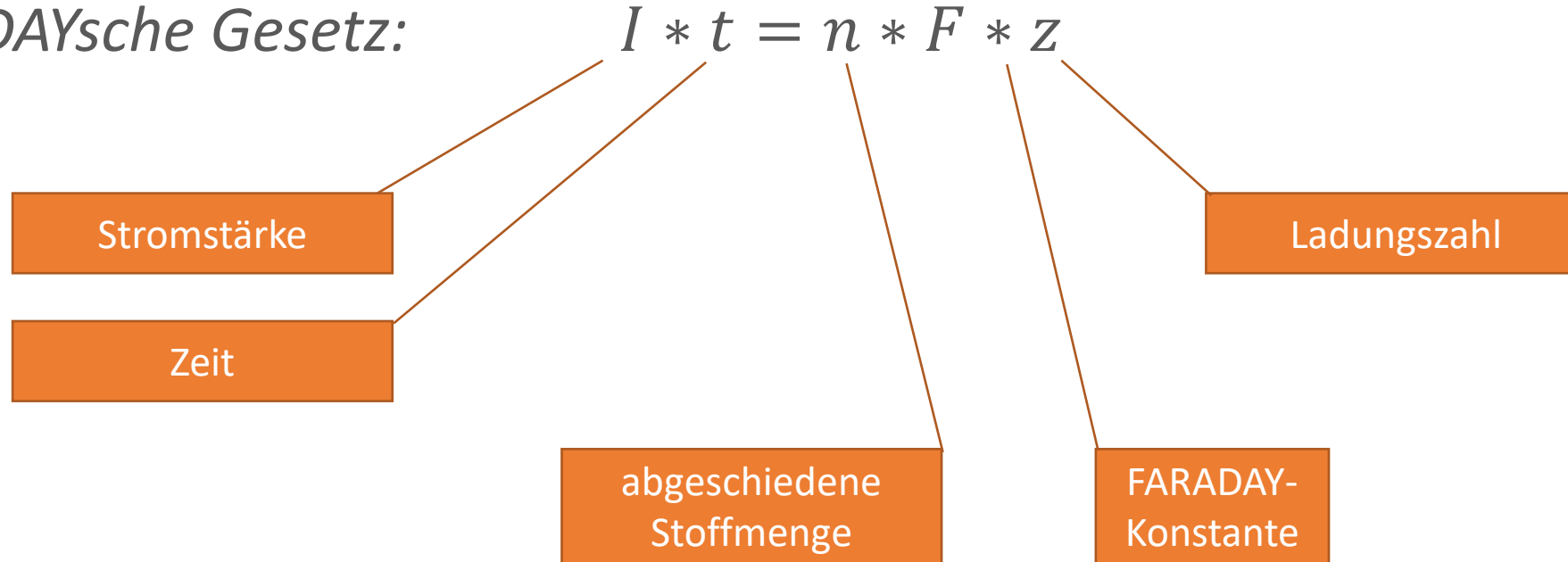
$$\rho_{\text{Au}} = 19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$m_{\text{Au}} = 19,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 95,3 \text{ cm}^3 \approx 1841,2 \text{ g}$$



6. Elektrolyse – FARADAYsche Gesetz

FARADAYsche Gesetz:



FARADAYsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsmenge und der Stoffmenge.



6. Elektrolyse

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{Au} = \frac{1841,2 \text{ g}}{196,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 9,35 \text{ mol}$$

$$I \times t = n \times F \times z \Leftrightarrow t = \frac{n \times F \times z}{I}$$

$$t = \frac{9,35 \text{ mol} \times 96485 \frac{\text{A} \times \text{s}}{\text{mol}} \times 1}{10 \text{ A}} \approx 90213,5 \text{ s}$$

$$\frac{90213,5 \text{ s}}{3600} \approx 25,06 \text{ h}$$



6. Elektrolyse

Laut Faraday-Gesetz gilt für Stoffmengen von Portionen unterschiedlicher Elektrolyseprodukte, die durch die *gleiche elektrische* Ladung abgeschieden werden:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1}$$

$$z_{(\text{Au}(\text{CN})_2^-)} = 1$$

$$z_{(\text{Au}(\text{CN})_4^-)} = 3$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} &= \frac{z_2}{9,35 \text{ mol}} \\ \Leftrightarrow 9,35 \text{ mol} \times \frac{1}{3} &= \mathbf{3,12 \text{ mol}} \end{aligned}$$

die abgeschiedene Stoffmenge an Gold variiert je nach Ladung der beteiligten Ionen



6. Elektrolyse

3. Erläutern Sie die Reaktionen und Folgen, die bei der Vorbehandlung der Metallbarren mit Salzsäure ablaufen können. Erläutern Sie mithilfe der Nernst-Gleichung für die pH-Werte 1 und 3, welchen Einfluss der pH-Wert der verwendeten Salzsäure auf die Gasbildung bei der Vorbehandlung der Metalle hat (gehen Sie bei den Metallen vereinfacht von Standardbedingungen aus). Ermitteln Sie begründet, welches der drei angegebenen Metalle, Zink, Blei oder Wolfram, von Goldfälschern sinnvoll verwendet werden könnte. (18 Punkte)

Eigenschaften und Daten ausgewählter Metalle

	Gold	Blei	Zink	Wolfram
Chemisches Zeichen	Au	Pb	Zn	W
Dichte in g/cm³	$\rho_{\text{Au}} = 19,32$	$\rho_{\text{Pb}} = 11,34$	$\rho_{\text{Zn}} = 7,14$	$\rho_{\text{W}} = 19,25$
Redoxpotential unter Standardbedingungen	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,53 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{W}^{3+}/\text{W}) = -0,10 \text{ V}$
Molare Masse in g/mol	196,97	207,20	65,38	183,85
Preis (Februar/2015)	4031,05 US Dollar/ 100 g Barren	1835 US Dollar/t	2152 US Dollar/t	305 US Dollar/t

- Elektrolyt A: Saure Goldelektrolyte enthalten Dicyanoaurat(I)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) als Goldquelle. Sie haben einen pH-Wert von 3 und weisen keine freien Cyanid-Ionen auf. Als Anode wird z. B. eine Kohlenstoffelektrode eingesetzt.
- Elektrolyt B: Stark saure Goldelektrolyte enthalten Tetracyanoaurat(III)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_4^-$) als Goldquelle. Sie weisen einen pH-Wert von 1 auf und enthalten keine freien Cyanid-Ionen. Als Anode wird z. B. eine Kohlenstoffelektrode eingesetzt.
- Elektrolyt C: Alkalische cyanidische Goldelektrolyte gehören zu den ältesten bekannten Goldelektrolyten. Das Gold ist hier in Form von Dicyanoaurat(I)-Ionen ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) enthalten. Diese Elektrolyte weisen aber freie Cyanid-Ionen auf. Somit müssen besondere Anforderungen an die Arbeitssicherheit und die Entsorgung der Abwässer gestellt werden. Als Anodenmaterial wird Gold eingesetzt.



6. Elektrolyse

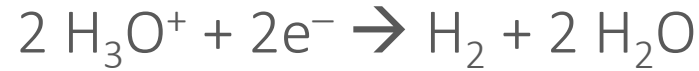
Bei der evtl. einsetzenden Gasentwicklung handelt es sich um die Bildung von Wasserstoffgas:



Bei einsetzender Gasentwicklung wird der Metallbarren oxidiert, das Sauerstoffatom wird reduziert.



6. Elektrolyse



$$E_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)} = E^\circ_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \times \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\begin{aligned} E_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)} &= 0,059 \text{ V} \times \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= -0,059 \text{ V} \times \text{pH} \end{aligned}$$

für pH = 1: $E_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot 1 = -0,059 \text{ V}$

für pH = 3: $E_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot 3 = -0,177 \text{ V}$

Das Redoxpotential $E_{(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)}$ ist vom pH-Wert abhängig.

pH = 1: reagieren die drei Metalle alle mit der Säure unter Gasentwicklung.

pH = 3: reagiert bei der Vorbehandlung der Metallbarren nur Zink



6. Elektrolyse

Wolfram wäre die beste Option als Metallbarren, da:

- Die Dichte von W nahezu gleich zu Au → Fälschung fällt nicht sofort auf
- Ist das preisgünstigste Material



Fragen ?

Viel Erfolg

&

Danke fürs Zuhören