

---

# Elektrochemie

Jonathan Pagelsdorf



# Inhaltsübersicht

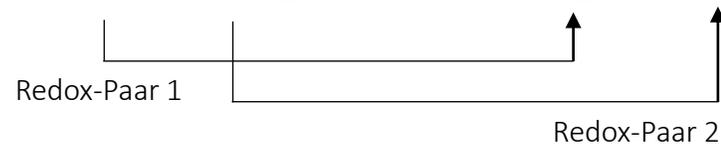
1. Redoxreaktionen
2. Elektrodenpotential
3. Galvanische Zelle
4. Berechnung der Zellspannung
5. Elektrolyse
6. Korrosion & Korrosionsschutz
7. Batterien & Akkumulatoren
8. Klausuraufgabe



# 1. Redoxreaktionen

Redox-Reaktionen sind Elektronenübergangsreaktionen

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



Teilchenpaare bezeichnet man als **Redoxpaar**

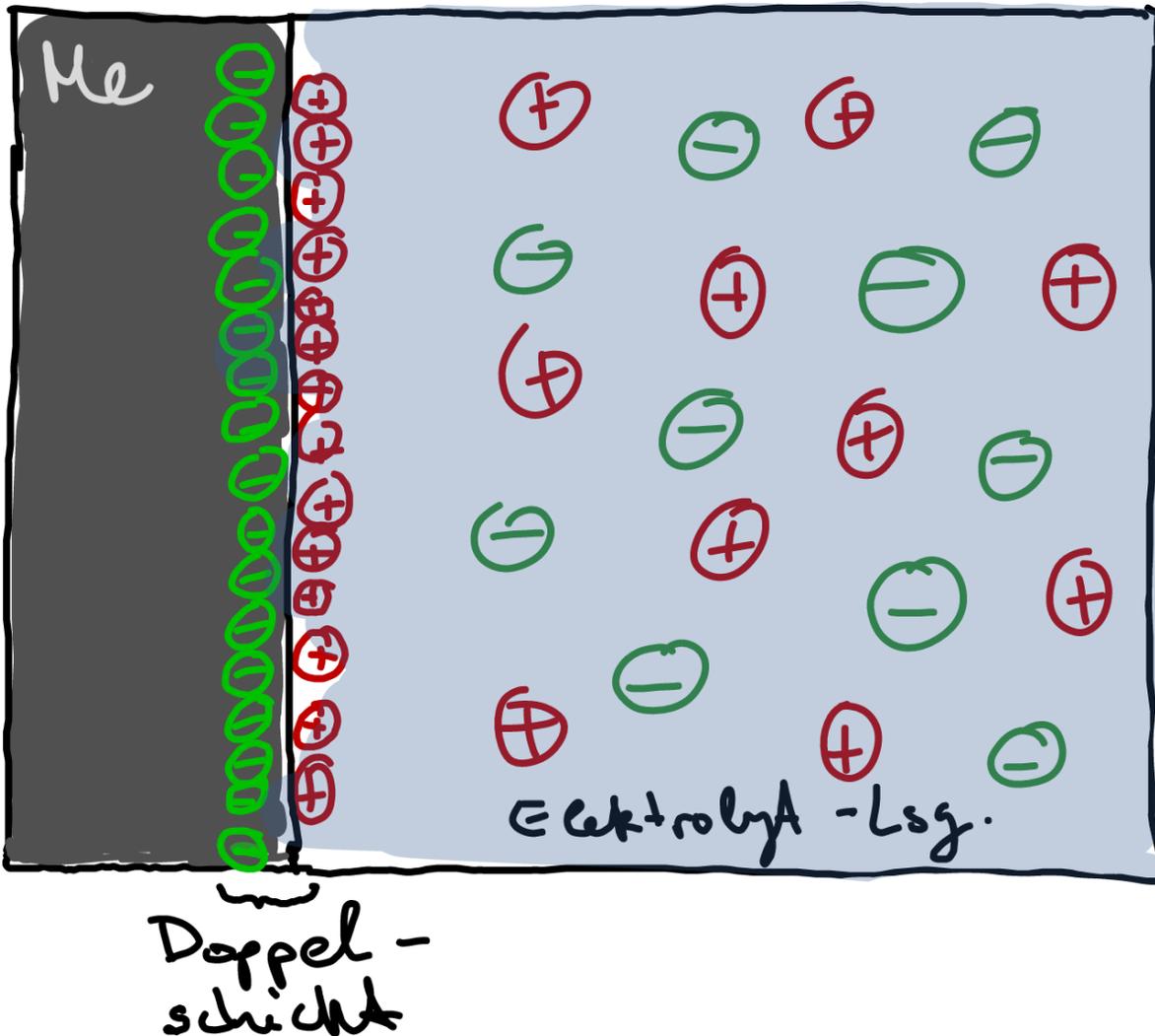


# 1. Redoxreaktionen - Donator-Akzeptor-Prinzip

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 <sub>s</sub> - Wert	Quantitative Beschreibung	Potential $E$ bzw. $E^0$



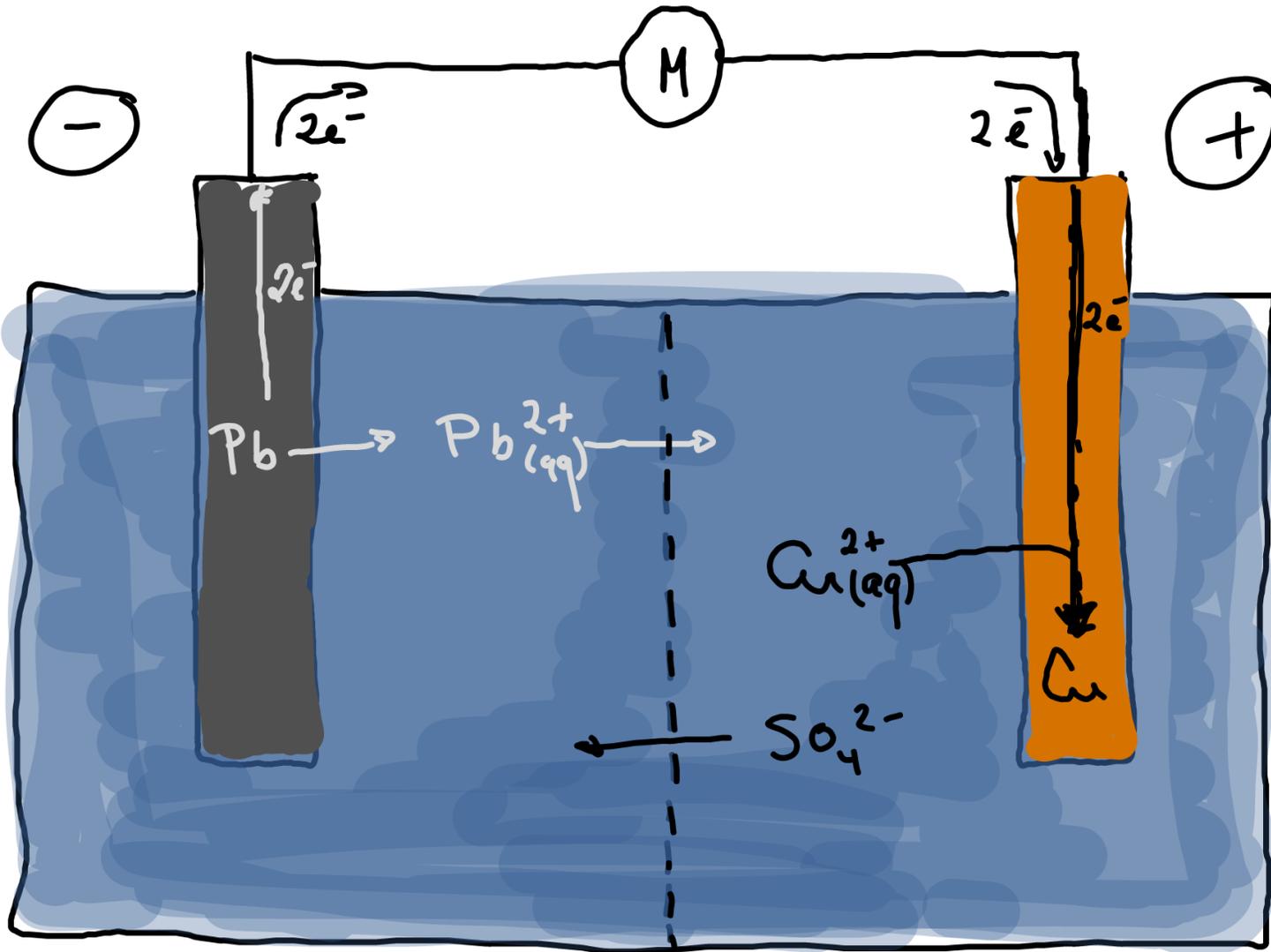
## 2. Elektrodenpotential



- 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  $\text{Me}^+$ - 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.



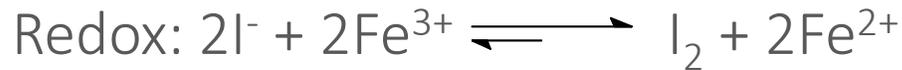
## 4. Berechnung der Zellspannung

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:  $c(Me) = \text{const.} = 1$

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



## 4. Berechnung der Zellspannung

Bsp.: Konzentrationszelle

geg.:  $c_1(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$c_2(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$U_H^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$$

---

Zell diagramm:



$$c_1: U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = U_H^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg(c(\text{Ag}^+))$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + \left( \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg(10^{-3}) \right)$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + (0,059 \text{ V} \cdot (-3))$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V} + (-0,177 \text{ V})$$

$$U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \underline{\underline{0,623 \text{ V}}}$$

$$c_2: U_H(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \underline{\underline{0,741 \text{ V}}}$$

Zellspannung:

$$U = U_H(\text{Akk.}) - U_H(\text{Don.})$$

$$U = 0,741 \text{ V} - 0,623 \text{ V}$$

$$U = 0,118 \text{ V}$$



## 4. Berechnung der Zellspannung

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

Akzeptor  
Donor

$$E = 0 + \left( \frac{0,059V}{1} \log \left( \frac{c(0,1)}{c(0,001)} \right) \right)$$

$$E = \left( \frac{0,059V}{1} \log(100) \right)$$

$$E = \left( \frac{0,059V}{1} * 2 \right)$$



## 5. Elektrolyse

Die Elektrolyse ist die Umkehrung einer galvanischen Zelle.

Um die Elektrolyse zu starten, muss man die Zellspannung ( $U$ ) überschreiten.

Die anzulegende Mindestspannung, um die Elektrolyse zu starten, nennt man **Zersetzungsspannung** ( $U_Z$ ).

$$\text{Überspannung: } U^* = U_Z - U$$

Bei der Abscheidung von Gasen treten häufig Überspannungen auf.



# 5. Elektrolyse

## Abiturprüfung 2019

### Chemie, Leistungskurs

#### Aufgabenstellung:

##### Von der Chlorgewinnung zum Herbizid

1. Skizzieren Sie eine elektrochemische Zelle, wie sie beim Diaphragma-Verfahren zum Einsatz kommt. Erläutern Sie unter Angabe von Reaktionsgleichungen die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden. Erläutern Sie, welcher Stoff sich aufgrund der Standardpotenziale theoretisch abscheiden sollte, und entwickeln Sie eine Hypothese, warum sich Chlor abscheidet. *(18 Punkte)*
2. Berechnen Sie, welches Volumen an Chlorgas und welche Masse an Natriumhydroxid unter Standardbedingungen bei der Elektrolyse in 24 Stunden an den Elektroden entstehen, wenn mit einer Stromstärke von 450.000 Ampere gearbeitet wird. Begründen Sie anhand des Faraday-Gesetzes, welchen Vorteil die Elektrolyse mit hohen Stromstärken hat. *(14 Punkte)*

#### Fachspezifische Vorgaben:

Das für die Synthese von 2,4-D benötigte Chlor kann elektrolytisch mithilfe des Diaphragma-Verfahrens hergestellt werden:

Beim Diaphragma-Verfahren wird eine Kathode aus Stahl verwendet. Die Anode besteht aus Titan. Die beiden Halbzellen sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Auf der Anodenseite wird eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung eingeleitet. Hier entsteht bei der Elektrolyse Chlorgas. Die nun schwächer konzentrierte Lösung tritt durch das Diaphragma in den Kathodenraum über. Hier entstehen an der Kathode Wasserstoff und Natronlauge. Auf der Kathodenseite wird die alkalische Lösung abgeleitet. Bei diesem Verfahren wird mit Stromstärken bis zu 450.000 Ampere gearbeitet.

#### Zusatzinformationen:

Tabelle: Elektrodenpotenziale (bei 25 °C und 101,3 kPa)

Stoff	Reaktionsgleichung	Elektrodenpotenzial
Wasserstoff (pH = 14)	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	- 0,83 V
Sauerstoff (pH = 7)	$4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,81 V
Chlor	$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1,36 V

#### Faraday-Gesetz:

$$I \cdot t = n \cdot F \cdot z$$

#### Faraday-Konstante:

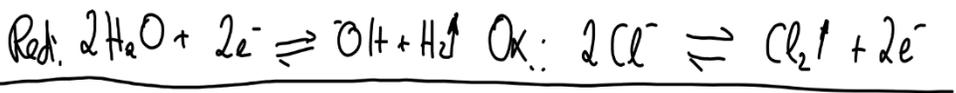
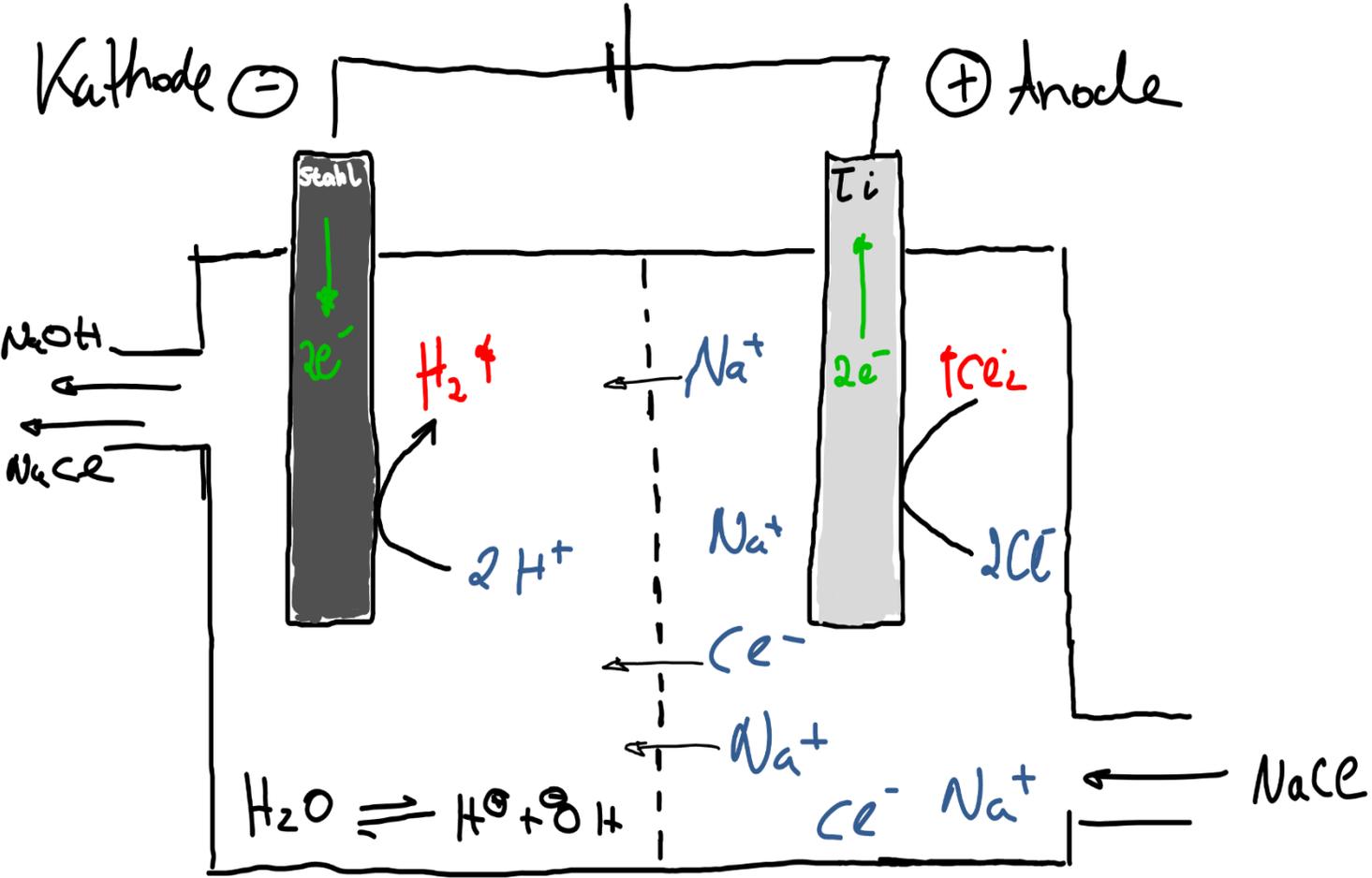
$$F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Ein Mol eines Gases nimmt bei 25 °C und 101,3 kPa Druck (Standardbedingungen) ein Volumen von 24,465 Litern ein.



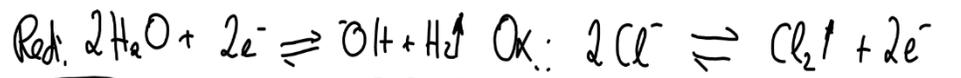
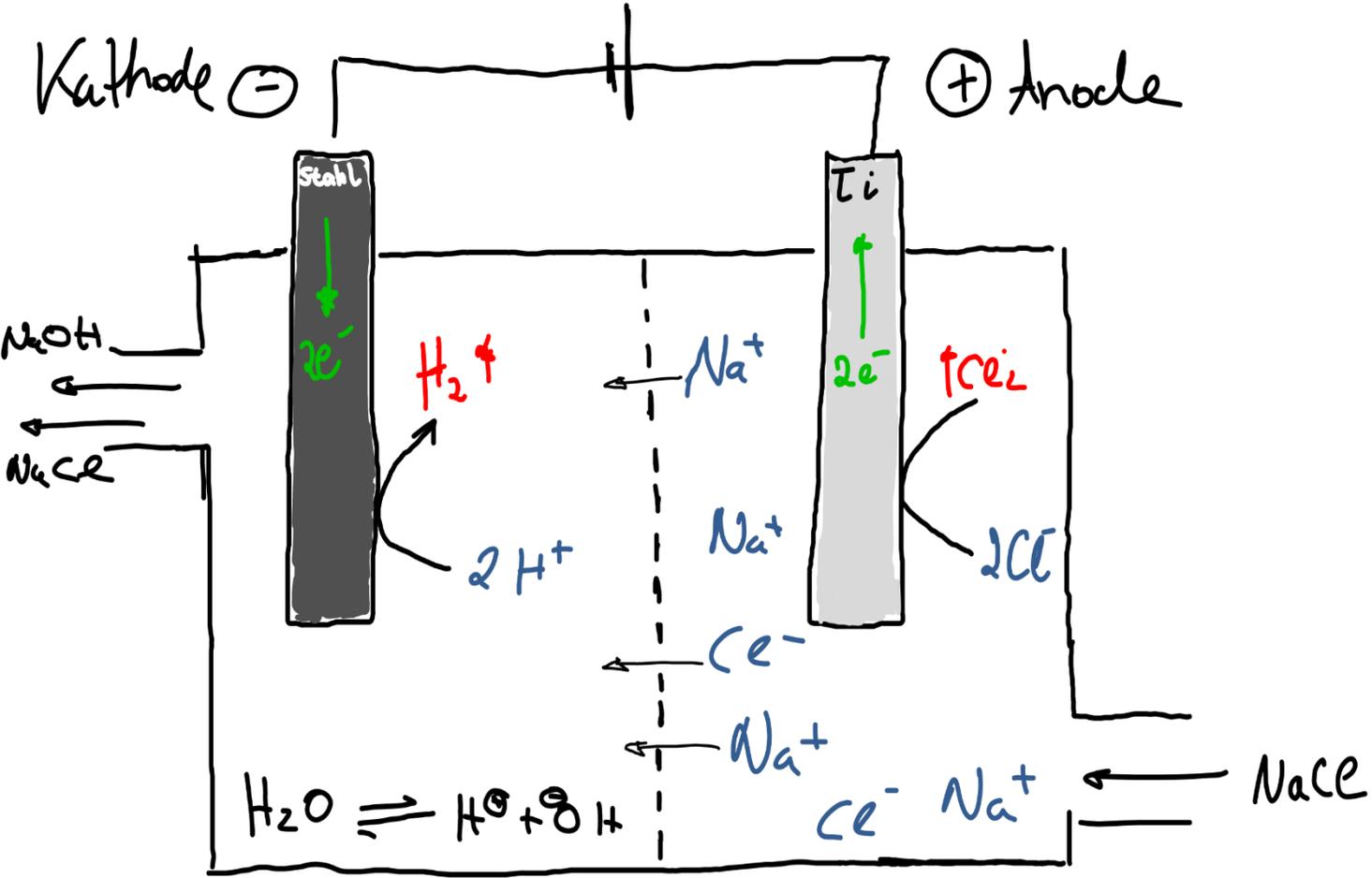
# 5. Elektrolyse



Warum bildet sich kein  $\text{O}_2$ , obwohl es das kleinere SEP hat als  $\text{Cl}_2$ ?



# 5. Elektrolyse



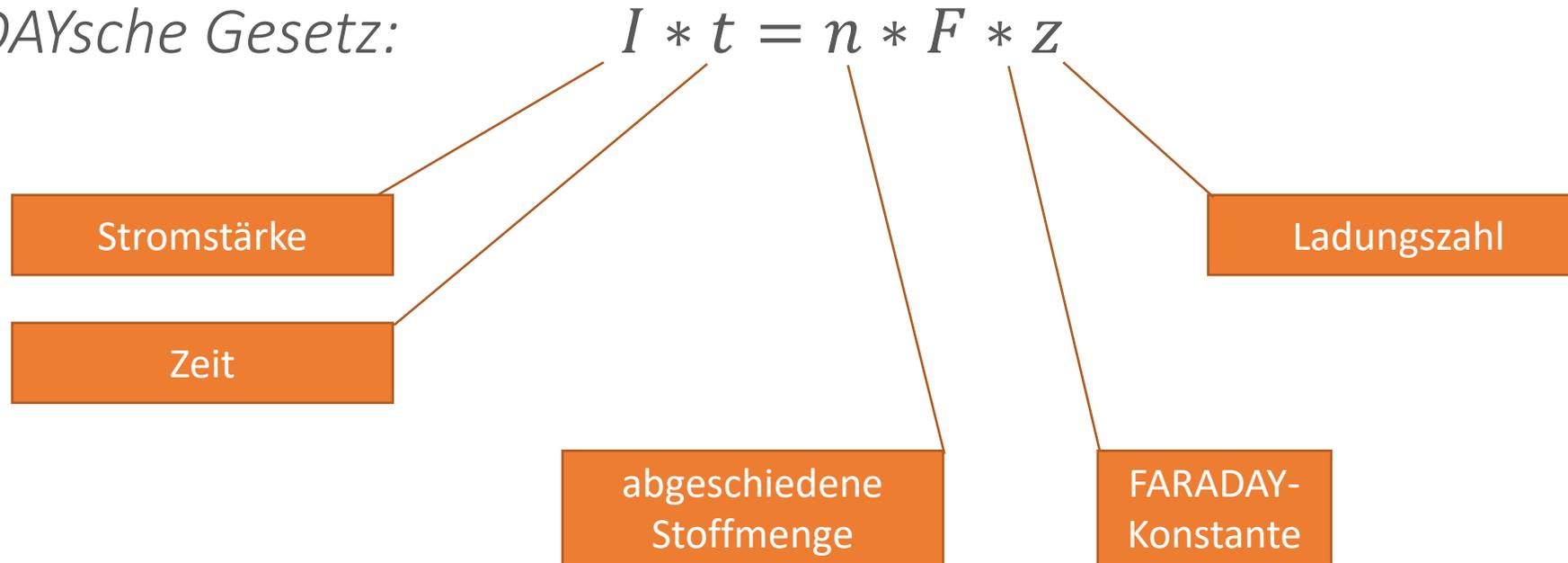
Warum bildet sich kein  $O_2$ , obwohl es das kleinere SEP hat als  $Cl_2$ ?

- $U_{O_2}^* \gg U_{Cl_2}^*$



## 5. Elektrolyse – FARADAYsche Gesetz

*FARADAYsche Gesetz:*



*FARADAYsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsmenge und der Stoffmenge.*



## 5. Elektrolyse – FARADAYsche Gesetz

geg.:  $t = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s}$  ;  $I = 450000 \text{ A}$  ;  $z = 2$   
 $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

ges.:  $n_{\text{Cl}_2} = ?$  ;  $V_{\text{Cl}_2} = ?$

$$I \cdot t = n \cdot F \cdot z \quad | : (F \cdot z)$$

$$\frac{I \cdot t}{F \cdot z} = n$$

$$\frac{450000 \text{ A} \cdot 86400 \text{ s}}{96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2} = n$$

$$\underline{\underline{201482,1 \text{ mol}}} = n$$

$$1 \text{ mol Cl}_2 \stackrel{\Delta}{=} 24,465 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 24,465 \text{ l} \cdot 201482,1$$

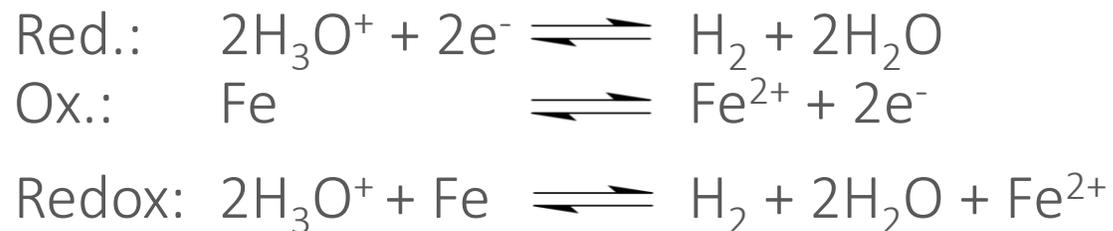
$$V_{\text{Cl}_2} = 4835570,4 \text{ l}$$



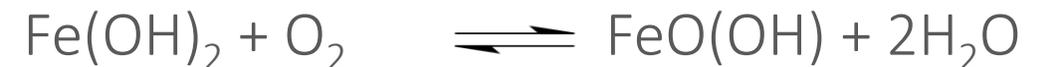
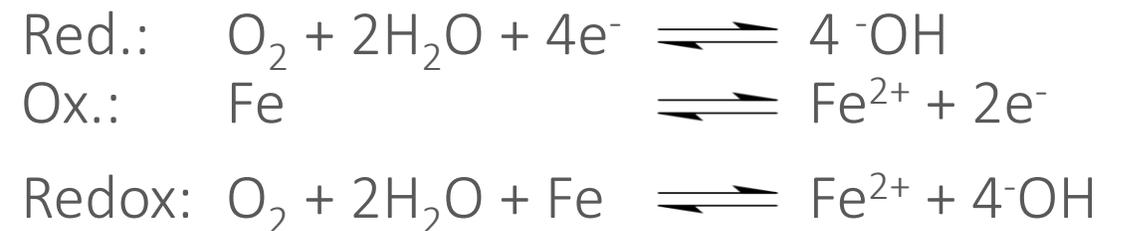
## 6. Korrosion

- **Lokalelemente** → kurzgeschlossene galvanische Zellen
- Lokalelemente begünstigen elektrochemische Korrosion

### Säure-Korrosion



### Sauerstoff-Korrosion





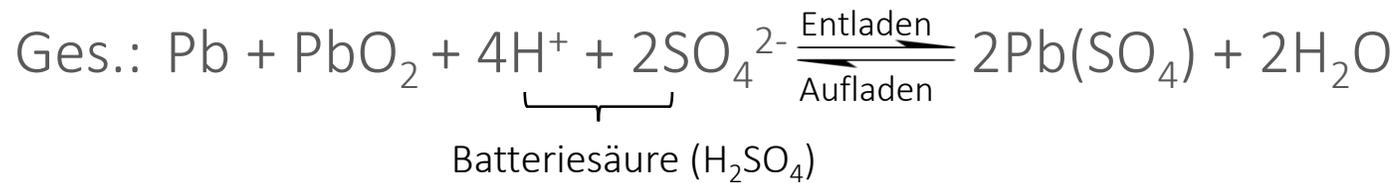
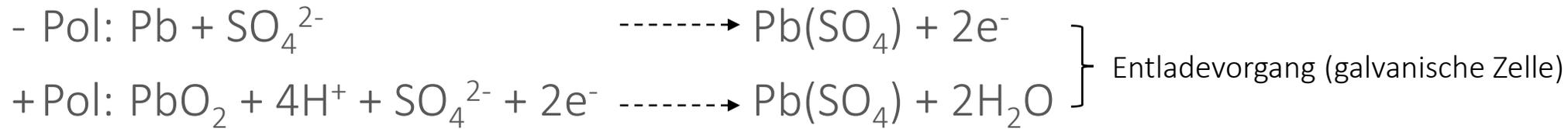
## 6. Korrosionsschutz

- Überzug aus Nichtmetallen (Ölen, Kunststoffummantelung,...)
- Überzug aus Metallen (Passivierung)
  - Überziehen mit unedlen Metallen (Zn; Ni; Cr;), diese bilden eine schützende Oxidschicht (Patina).
  - Überziehen eines unedlen Metalls mit einem edleren Metall, welches durch Umwelteinflüsse nicht so stark angegriffen wird. → Nachteil: Lochfraßkorrosion
- Kathodischer Korrosionsschutz
  - Einsatz einer **Opferanode**, der zu schützende Werkstoff wird zur Kathode.
  - **Fremdstromanoden** werden mit einer permanent anliegenden elektrischen Spannung versorgt, um die Potentialdifferenzen auszugleichen.

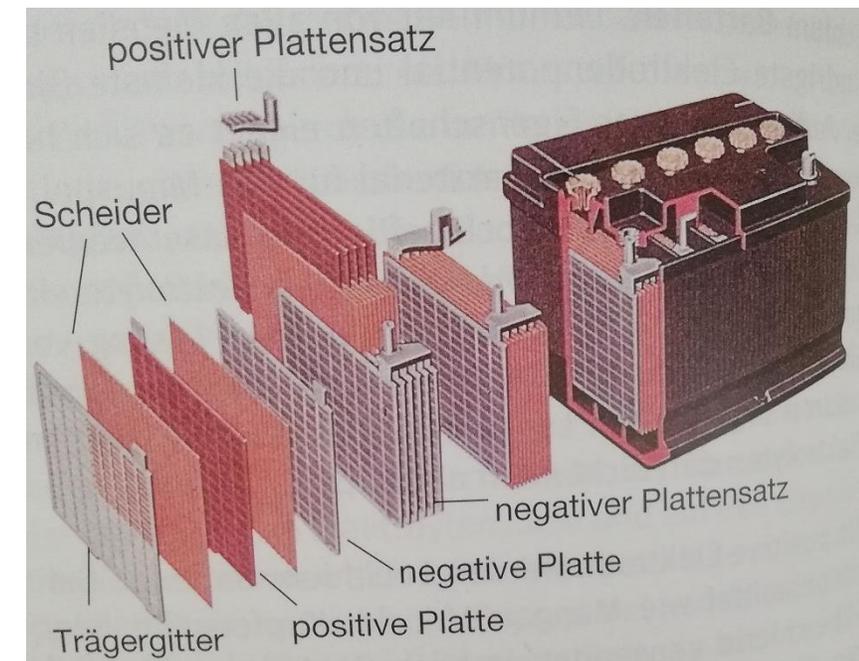


## 7. Batterien & Akkumulatoren

### Blei- Akkumulator:



- Die Abscheidung von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  beim Laden wird aufgrund der  $U^*$  verhindert, solange festes  $\text{Pb}(\text{SO}_4)$  noch vorhanden ist.
- Erst wenn am Ende der Ladung alle  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen verbraucht sind werden diese durch Elektrolyse gebildet.  $\rightarrow$  der Akku gast.





## 8. Klausuraufgabe

### Aufgabenstellung:

#### **Breaking Bad: Selbstbaubatterie zum Starten eines Motors**

1. Skizzieren Sie einen beschrifteten Aufbau eines Elementes der beschriebenen Selbstbaubatterie. Ermitteln Sie die beim Entladen der Selbstbaubatterie an den Elektroden einer Zelle ablaufenden Reaktionen und die Gesamtreaktion. Berechnen Sie die Spannung einer Zelle der Selbstbaubatterie unter Annahme von Standardbedingungen.

*(16 Punkte)*

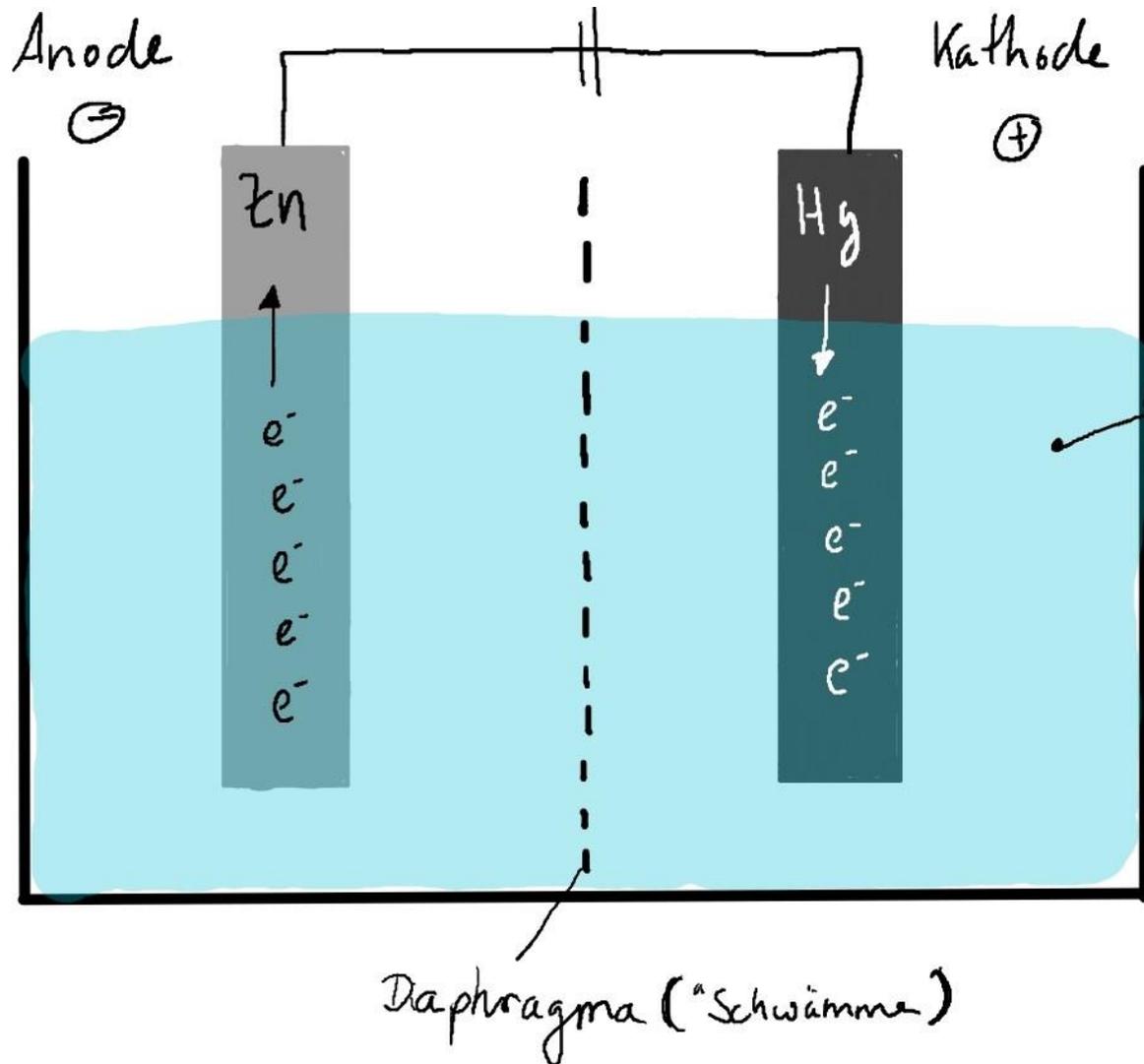
#### **Erstes Modellexperiment:**

Ein galvanisches Element aus Zink und Quecksilber(II)-oxid mit einer Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt wurde entsprechend der im Film beschriebenen Selbstbaubatterie aufgebaut. Das Experiment wurde abgebrochen, da eine Gasentwicklung an der Zinkelektrode zu beobachten war. Aufgrund einer positiven Knallgasprobe wurde das Gas als Wasserstoff identifiziert.

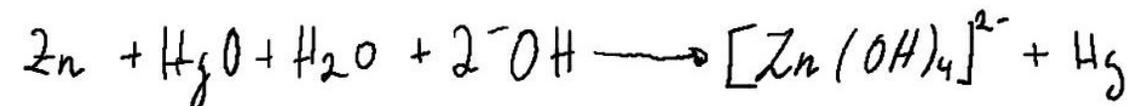
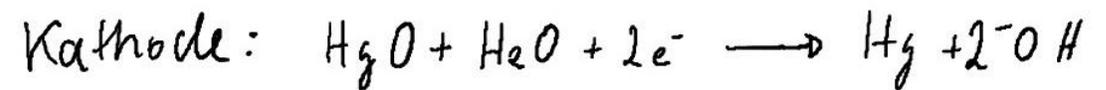
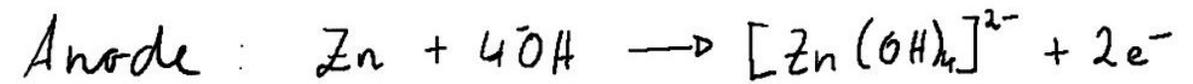
Zur Unterdrückung der Wasserstoffbildung an der Zinkelektrode wurden der Kaliumhydroxid-Lösung einige Tropfen Spülmittel hinzugefügt. Die Gasentwicklung blieb nahezu aus und die gemessene Zellspannung betrug nun 1,2 V.



## 8. Klausuraufgabe



Elektrolyt KOH





## 8. Klausuraufgabe

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

$$U = E^0(\text{Hg}/\text{HgO}) - E^0(\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 0,1 \text{ V} - (-1,2 \text{ V}) = 1,3 \text{ V}$$



## 8. Klausuraufgabe

2. Erklären Sie unter Angabe einer Reaktionsgleichung die beobachtete Gasentwicklung im ersten Modellexperiment. Bestätigen Sie mithilfe der Nernst-Gleichung, dass sich das Potential der Zink-Halbzelle in Abhängigkeit von der Hydroxid-Ionen-Konzentration des Elektrolyten ändert. Beurteilen Sie, inwieweit die Selbstbaubatterie geeignet ist, die Autobatterie beim Startvorgang zu ersetzen. (20 Punkte)

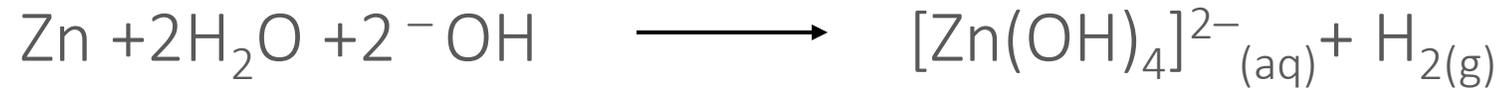
Stoff	Reaktionsgleichung	Standardpotential ( $E^\circ$ )
Sauerstoff	$4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$	+0,4 V
Quecksilber	$\text{Hg} + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	+0,1 V
Wasserstoff	$\text{H}_2 + 2 \text{ OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	-0,83 V
Zink	$\text{Zn} + 4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2 \text{ e}^-$	-1,2 V

**Nernst-Gleichung:**

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$



## 8. Klausuraufgabe



- Das Standardpotential der Zinkhalbzelle ist geringer als das der Wasserstoffhalbzelle  
→ Zink wird oxidiert und Wassermoleküle werden reduziert.
- Wasserstoff wird freigesetzt.

$$E = E^0(\text{Zn} | [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) + \left( \frac{0,059\text{V}}{z} \log \left( \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right) \right)$$

$$E = E^0(\text{Zn} | [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) + \left( \frac{0,059\text{V}}{z} \log \left( \frac{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})}{c(\text{OH})} \right) \right)$$



## 8. Klausuraufgabe

$$E = E^0(\text{Zn} | [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) + \left( \frac{0,059\text{V}}{z} \log \left( \frac{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})}{c(\text{OH}^-)} \right) \right)$$

- Die Zink-Halbzelle ist von der Konzentration der Hydroxid-Ionen im Elektrolyten abhängig.
- Je niedriger die Konzentration der Hydroxid-Ionen des Elektrolyten ist, desto höher ist das Potential der Zink-Halbzelle.
- Wird die Konzentration der Hydroxid-Ionen des Elektrolyten niedriger, desto größer (positiver) wird das Potential der Zink-Halbzelle.
- Die Zellspannung der Batterie sinkt, wenn die Hydroxid-Ionen Konzentration sinkt.



## 8. Klausuraufgabe

---

- Die Selbstbaubatterie würde durch Reihenschaltung von sechs Zellen eine Gesamtspannung von max. 7,8 V erreichen können.
- Die Selbstbaubatterie kann den 12 V-Blei-Akkumulator daher nicht angemessen ersetzen.



## 8. Klausuraufgabe

3. Berechnen Sie die Masse des beim zweiten Modellexperiment im Kathodenraum entstehenden elementaren Quecksilbers unter Vernachlässigung möglicher Nebenreaktionen. Bewerten Sie die durchgeführten Experimente eins und zwei in Bezug auf ihr Gefährdungspotential. Stellen Sie eine Hypothese zur potentiellen Eignung der Zink-Quecksilberoxid-Zelle als Akkumulator auf. (14 Punkte)

### Zweites Modellexperiment:

Als Langzeitexperiment wurde das galvanische Element aus dem ersten Modellexperiment mit einer Leuchtdiode leitend verbunden. Der Stromfluss betrug konstant 20 mA. Das Experiment wurde erfolgreich nach zwei Betriebsstunden beendet.

Gefahrstoffinformationen

	Quecksilber(II)-oxid	Quecksilber
<b>Aggregatzustand</b>	fest	flüssig
<b>Kennzeichnung</b>		
<b>Gefahrenhinweise</b>	Die Aufnahme von Quecksilber(II)-oxid erfolgt über das Einatmen von Stäuben.	Durch Verdunsten des Quecksilbers bei Raumtemperatur können gefährliche Konzentrationen in der Atemluft entstehen.
<b>LC<sub>50</sub> (Krustentiere)</b> (Tödliche Konzentration für 50 % der Versuchstiere)	$4 \cdot 10^{-6}$ mg/L	$2 \cdot 10^{-2}$ mg/L



## 8. Klausuraufgabe

$$I * t = n * F * z$$

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

$$\Leftrightarrow \frac{0,020A * 7200s * mol}{96485A * s * 2} = n$$

$$\Leftrightarrow 7,5 * 10^{-4} mol \approx n$$

$$m = n * M$$

$$\Leftrightarrow m = 7,5 * 10^{-4} mol * 200,6g * mol^{-1}$$

$$\Leftrightarrow m(Hg) \approx 0,15g$$



## 8. Klausuraufgabe

### Modellexperiment 1:

- Eine Gefährdung geht im Wesentlichen von den giftigen Quecksilber(II)-oxid Stäuben aus.
- Die Entstehung von Stäuben während des Experiments ist durch den flüssigen Elektrolyten unwahrscheinlich.

### Modellexperiment 2:

- Die Gefährdungen gehen von den giftigen Quecksilber(II)-oxid-Stäuben und dem während des Experiments entstehenden flüssigen Quecksilber aus.
- Die tödliche Konzentration (LC50) des Quecksilbers von 0,02 mg/L wird deutlich überschritten.
- Die Eigenschaft des Verdunstens bei Raumtemperatur stellt eine zusätzliche Gefährdung dar



## 8. Klausuraufgabe

- Kathode: Der Ladevorgang wird aufgrund des höheren Standardpotentials des Wasserstoffes zu einer Bildung von Wasserstoff in der Batterie führen.
- Anode: Die Oxidation des Quecksilbers zu Quecksilber(II)-oxid ist aufgrund des geringeren Standardpotentials möglich.
- Die potentielle Eignung als Akkumulator ist unwahrscheinlich



Fragen ?

---

Viel Erfolg

&

Danke fürs Zuhören