

Elektrochemie: Zusammenfassung



LNCU.de
ID 36885
CC-BY-SA 4.0
Online abrufen



Die Erstellung von Zusammenfassungen ist eigentlich deine Aufgabe! Aber um dir das Lernen zu erleichtern, findest du hier eine strukturierte **Basis**. Diese ist **kein Spickzettel** zum reinen Auswendiglernen und garantiert keine Vollständigkeit. Wahres Verständnis entsteht durch deine eigene, intensive Auseinandersetzung mit den Unterrichtsmaterialien- und Inhalten. Erst wenn du diese selbst durchdenkst entwickelst du ein tiefes Verständnis, das du sicher in einer Klausur abrufen und anwenden kannst. **Nutze diese Zusammenfassung als Startpunkt, nicht als Endstation!**

M1 Potentiale

Standard-Elektrodenpotential

Das Standard-Elektrodenpotential E^0 ist der in Volt gemessene Wert für das **Bestreben** eines Redox-Paares, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Da absolute Einzelpotentiale nicht messbar sind, wird der Wert **unter Standardbedingungen** (25 °C, 1 mol/L, 1013 hPa) als elektrische Spannung gegen die universelle **Standard-Wasserstoffelektrode** (0 V) ermittelt.

Elektrochemische Spannungsreihe

Allgemein

Redoxpaar	E^0 (V)	Redoxpaar	E^0 (V)
Li ⁺ /Li	-3,04	Hg ₂ ²⁺ /Hg	0,79
K ⁺ /K	-2,93	Hg ²⁺ /Hg	0,85
Rb ⁺ /Rb	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	0,13
Cs ⁺ /Cs	-2,92	PbSO ₄ /Pb	0,36
Na ⁺ /Na	-2,71	Bi ³⁺ /Bi	0,20
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	BiO ₃ ⁻ /BiO ₂	0,20
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Bi ⁵⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Al ³⁺ /Al	-1,66	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ²⁺ /Ni	-0,25	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ²⁺ /Co	-0,28	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1,51	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1,23	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Co ³⁺ /Co ²⁺	1,82	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20
Ni ³⁺ /Ni ²⁺	1,80	Bi ³⁺ /BiO ₃ ⁻	0,20

um. Die räumliche Trennung der Redox-Paare in zwei Halbzellen erzwingt den Elektronenfluss durch einen äußeren Leiter. Eine Salzbrücke oder ein Diaphragma schließt den Stromkreis durch selektive Ionenwanderung und verhindert eine lokale Ladungsanhäufung sowie die direkte Durchmischung der Elektrolyte.

Konzentrationszellen

Sonderform einer galvanischen Zelle, die aus zwei chemisch identischen Halbzellen besteht, **die sich ausschließlich in ihrer Elektrolytkonzentration unterscheiden**.

Die Halbzelle mit der niedrigeren Elektrolytkonzentration bildet das niedrigere Potential (Anode / Oxidation). Die Halbzelle mit der höheren Elektrolytkonzentration bildet das höhere Potential (Kathode / Reduktion).

Die Berechnung der Halbzellen-Potentiale erfolgt mit Hilfe der **NERNST-Gleichung**.

zwischen den Halbzellen vom Ort des höheren Elektronendrucks zum Ort des niedrigeren Elektronendrucks.

Anode & Kathode

Der Stoff mit dem höheren Reduktionsvermögen (= niedrigeres Elektrodenpotential) gibt permanent Elektronen ab und wird **oxidiert (Minus-Pol, Anode)**.

Der Stoff mit dem geringeren Reduktionsvermögen (= höheres Elektrodenpotential) nimmt die Elektronen auf und wird **reduziert (Plus-Pol, Kathode)**.

Ladungsausgleich

Damit der Stromfluss nicht stoppt, müssen Ionen im Inneren der Zelle durch eine semipermeable Membran (Diaphragma oder Salzbrücke) zwischen den Elektrolytlösungen wandern, um den Stromkreis zu schließen.

Zelldiagramm

Das Zelldiagramm gibt den Aufbau der galvanischen Zelle und die Stromrichtung wieder. Die Anode steht links, die Kathode rechts. Elektrolytkonzentrationen können angegeben werden. Sind keine angegeben, wird die Standardkonzentration von 1 mol/L angenommen.

2 Zelldiagramm für das Daniell-Element



Entladekurven

Eine **Entladekurve** ist ein Diagramm, das den Verlauf der Zellspannung einer galvanischen Zelle über die Zeit bei konstanter Stromentnahme zeigt. Sie veranschaulicht, wie stabil eine Batterie ihre Energie abgeben kann. Im Kern hängen Form und Stabilität des Verlaufs von zwei Säulen ab:

1. Wie leicht und ungehemmt läuft der Elektronenwechsel an den Elektroden ab?
2. Wie schnell können die benötigten Teilchen nachgeliefert und die entstehenden Produkte abtransportiert werden?

Daraus abgeleitet wird der reale Verlauf durch die folgenden Faktoren bestimmt:

zwei Halbzellen, gemessen in Volt.

3 Spannung galvanischer Zellen

$$U = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

Unter Standardbedingungen entspricht E dem Standard-Elektrodenpotential E^0 des Redox-Paares gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe.

Lösungsbestreben

Beim Eintauchen von Metallen in wässrige Lösungen gehen Metallionen in Lösung. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Lösungsbestreben (Lösungstension) und dem Abscheidungsbestreben des Metalls ein:

4



Doppelschicht

Da die in Lösung gehenden Ionen Elektronen im Metall zurücklassen, lädt sich die Elektrode negativ auf. Zwischen der negativ geladenen Elektrode und der anhaftenden positiven Metallionen in der Lösung entsteht eine **elektrochemische Doppelschicht**.

Potentialdifferenz

Das spezifische Reduktionsvermögen bestimmt die Gleichgewichtslage. Ein hohes Reduktionsvermögen (unedles Metall) führt zu einer Lage auf der Produktseite des Lösungsgleichgewichts: Es entsteht ein hoher Elektronendruck und ein negativeres elektrochemisches Potential. Ein niedriges Reduktionsvermögen (edles Metall) belässt das Metall eher elementar.

Werden zwei solche unterschiedlichen Halbzellen kombiniert, resultiert aus den ungleichen Elektronendrücken eine messbare Potentialdifferenz (Spannung in Volt).

Spannungsabfall

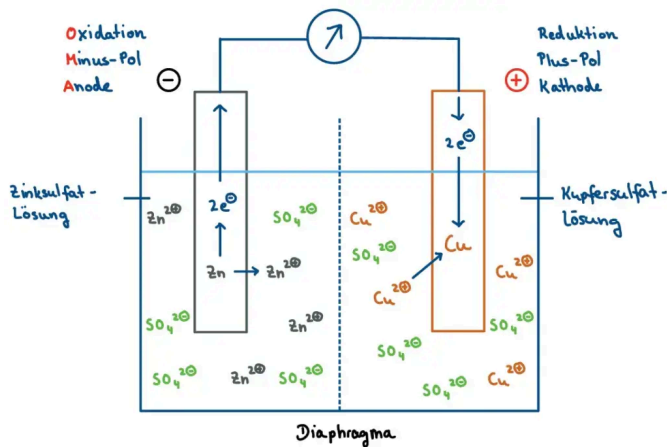
Durch den Stromfluss läuft die Redoxreaktion kontinuierlich ab. Dadurch steigt die Ionenkonzentration in der Anoden-Halbzelle, während sie in der Kathoden-Halbzelle sinkt. Gemäß der NERNST-Gleichung verschiebt sich dadurch das Anoden-Potential zu positiveren Werten und das Kathoden-

- Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden
- Leitfähigkeit und Viskosität der Elektrolyten
- Bildung schwerlöslicher Salze
- Konzentrationsverschiebungen
- Art des Elektrodenprozesses (z.B. chemischer Umbau vs. Einlagerung, siehe Lithium-Ionen-Akkus)

Potential zu negativeren Werten. Die Potentialdifferenz (= Spannung in Volt) beim Entladen der galvanischen Zelle nimmt folglich stetig ab.

Beispiele

Daniell-Element



5 Zelldiagramm



Da die Kupfer-Halbzelle in diesem Beispiel eine Elektrolytkonzentration aufweist, die nicht den Standardbedingungen entspricht, muss ihr Potential zunächst mit Hilfe der NERNST-Gleichung bestimmt werden, bevor die theoretische Spannung der Gesamtzelle berechnet werden kann. Die Zink-Halbzelle weist eine Elektrolytkonzentration unter Standardbedingungen auf.

6 Anwendung der NERNST-Gleichung für die Kupfer-Halbzelle

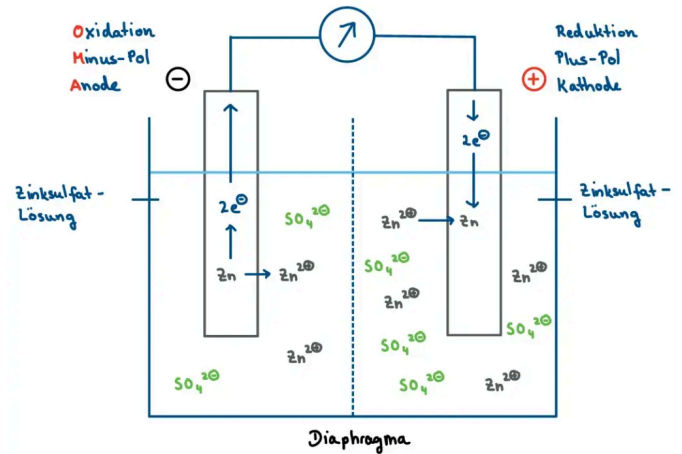
$$E_{\text{Halbzelle}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_{\text{Halbzelle}}^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})} = 0,34 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,1 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = 0,3105 \text{ V}$$

7 Berechnung der theoretischen Zellspannung

$$U = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

$$U = 0,3105 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,0705 \text{ V}$$

Konzentrationszelle



8 Zelldiagramm



Beide Halbzellen weisen Elektrolyt-Konzentrationen abseits der Standardbedingungen auf. Für beide Halbzellen muss hier die NERNST-Gleichung zur Bestimmung der Potentiale herangezogen werden.

9 Anwendung der NERNST-Gleichung für die linke Zink-Halbzelle

$$E_{\text{Halbzelle}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_{\text{Halbzelle}}^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Zn})} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,1 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = -0,7895 \text{ V}$$

10 Anwendung der NERNST-Gleichung für die rechte Zink-Halbzelle

$$E_{\text{Halbzelle}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_{\text{Halbzelle}}^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Zn})} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,5 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = -0,7689 \text{ V}$$

11 Berechnung der theoretischen Zellspannung

$$U = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

$$U = -0,7689 \text{ V} - (-0,7895 \text{ V}) = 0,0206 \text{ V}$$

Materialien

Funktionsprinzip

Erzwungene Redoxreaktionen wandeln elektrische Energie in chemische Energie um. Ein angeschlossenes Netzgerät fungiert als Elektronenpumpe und erzwingt den Elektronenfluss in die entgegengesetzte Richtung im Vergleich zur galvanischen Zelle. Eine gerichtete Ionenwanderung im Elektrolyten schließt den Stromkreis, während ein Diaphragma die direkte Durchmischung sowie eine unerwünschte und freiwillige Rückreaktion der entstehenden Produkte verhindert.

Faraday-Gesetze

Allgemein

Die Faraday-Gesetze bilden das mathematische Fundament, um den **Stoffumsatz** einer Elektrolyse zu berechnen. Dies ist in der industriellen Praxis wichtig, um zu kalkulieren:

- **Wie viel Gramm** eines Stoffes scheidet sich nach einer bestimmten Zeit an der Elektrode ab?
- **Welche Stromstärke** wird benötigt, um eine definierte Menge eines Stoffes abzuscheiden?
- **Wie lange** muss die Elektrolyse durchgeführt werden, um die gewünschte Masse an Stoff zu erhalten?

1. Gesetz

Die Stoffmenge, die an einer Elektrode während einer Elektrolyse abgeschieden wird, ist proportional zur elektrischen Ladung.

12 Das 1. Faraday-Gesetz

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

I = Stromstärke in Ampere (A)

t = Zeit in Sekunden

z = Zahl der Elektronen, die bei der Abscheidung **eines Teilchens** an der Elektrode ausgetauscht werden

Stromfluss

Allgemein

Wird eine äußere Gleichspannungsquelle angeschlossen, fließen Elektronen aufgrund der angelegten Spannung vom Minus-Pol des Netzgerätes zur Kathode und von der Anode zum Plus-Pol des Netzgerätes – also erzwungenermaßen entgegen der natürlichen Potentialdifferenz der Redox-Paare.

Anode & Kathode

Der Stoff mit dem niedrigeren Reduktionsvermögen (= höheres Elektrodenpotential) wird gezwungenermaßen **oxidiert** und gibt die Elektronen ab (**Plus-Pol, Anode**).

Der Stoff mit dem höheren Reduktionsvermögen (= niedrigeres Elektrodenpotential) wird gezwungenermaßen **reduziert** und nimmt Elektronen auf (**Minus-Pol, Kathode**).

Konkurrenzreaktionen

Stehen an den Elektroden verschiedene Stoffe zur Wahl, gilt: Es läuft immer der Gesamtvorgang ab, der die kleinste Zersetzungsspannung erfordert, also die Mindestspannung, die zum Betreiben der Elektrolyse nötig ist. Für die Elektroden gilt:

An der **Anode** (Plus-Pol) werden stets die Teilchen mit dem **kleinsten Abscheidungspotential** oxidiert.

An der **Kathode** (Minus-Pol) werden stets die Teilchen mit dem **größten Abscheidungspotential** reduziert.

Ist ein Stoff vollständig umgesetzt, reagiert jeweils das Teilchen mit dem nächstgünstigsten Abscheidungspotential.

Spannung

Allgemein

Mindestspannung, die zum Betreiben der Elektrolyse nötig ist. Oft auch als **Zersetzungsspannung** bezeichnet.

14 Zersetzungsspannung

$$U_Z = E(\text{Anode}) - E(\text{Kathode})$$

Abscheidungspotential

Als Abscheidungspotential **E_A** bezeichnet man das Potential, das an einer Halbzelle anliegen muss, damit sich Ionen an der jeweiligen Elektrode abscheiden. An Platinelektroden entspricht das Abscheidungspotential dem **Standard-Elektrodenpotential E⁰** aus der elektrochemischen Spannungsreihe. In der Praxis weicht es häufig davon ab: Diese Abweichung bezeichnet man als **Überpotential E_ü**.

15 Abscheidungspotential

$$E_A = E_{\text{Red/Ox}}^0 + E_{\text{ü}}$$

Überpotential

Überpotentiale treten bei allen Elektrolysereaktionen auf, sind aber besonders ausgeprägt, wenn **gasförmige Produkte** entstehen. Ihre Größe hängt von mehreren Faktoren ab:

- Art und Konzentration der abzuscheidenden Ionen
- Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit
- Temperatur, Druck, Stromdichte

Überspannung

Oft stellt man in der Praxis höhere Zersetzungsspannungen fest, als die elektrochemische Spannungsreihe vermuten lässt. Die Differenz zwischen der berechneten Spannung und der gemessenen Zersetzungsspannung bezeichnet man als **Überspannung**. Sie ist die messbare Auswirkung der Überpotentiale beider Elektroden auf die Gesamtzelle.

$F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Faraday-Konstante)

$n = \text{Stoffmenge in mol}$

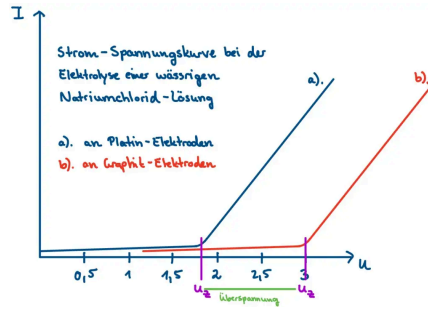
2. Gesetz

Schaltet man zwei Elektrolysezellen in Reihe, sodass durch alle Zellen dieselbe Ladungsmenge fließt, verhalten sich die abgeschiedenen Stoffmengen umgekehrt proportional zu den Ladungszahlen der Ionen.

13 Das 2. Faraday-Gesetz

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

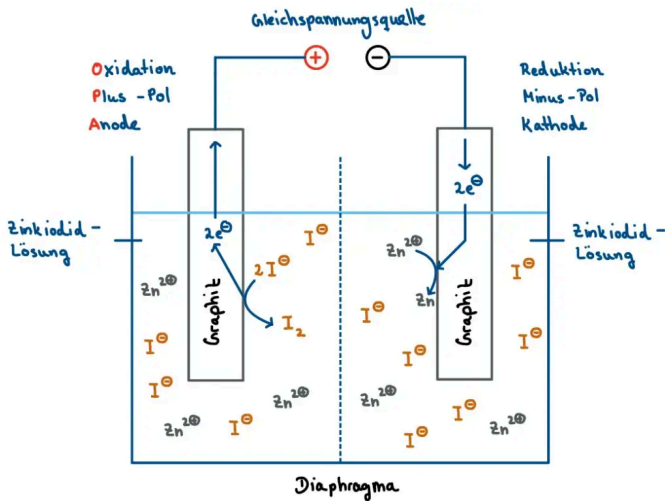
Strom-Spannungskurven



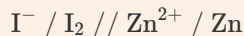
Unterhalb einer Mindestspannung fließt praktisch kein elektrischer Strom. Erst ab einer Zersetzungsspannung setzt die Redoxreaktion ein und die Stromstärke steigt linear an. Wie leicht dieser Stromfluss in Gang kommt, hängt stark vom Elektrodenmaterial ab. Beispielsweise erfordert die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung an Graphit-Elektroden eine **Überspannung** im Vergleich zur Elektrolyse an Platin-Elektroden.

Beispiele

Elektrolyse von Zinkiodid-Lösung



16 Zelldiagramm

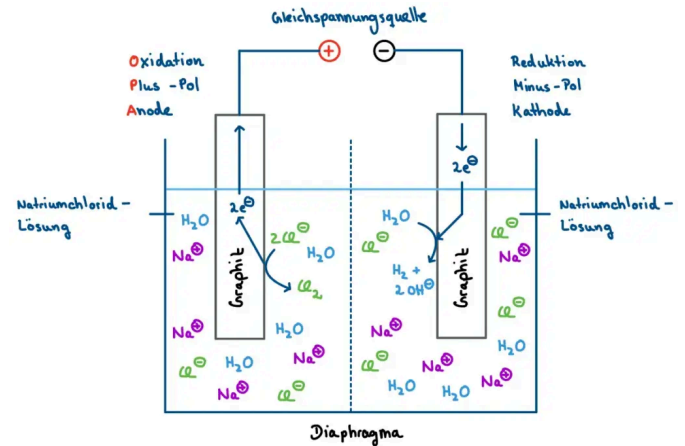


17 Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung

$$U_Z = E(\text{Anode}) - E(\text{Kathode})$$

$$U_Z = 0,54 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,3 \text{ V}$$

Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung



18 Zelldiagramm



Betrachtet man rein die Standard-Elektrodenpotentiale gemäß elektrochemischer Spannungsreihe, müsste an der Anode Wasser zu Sauerstoff oxidieren und an der Kathode Wasser zu Wasserstoff. Ihre Potentiale bilden zusammen die kleinste Zersetzungsspannung. Allerdings berücksichtigt dies zwei Dinge nicht: 1). Da bei der Oxidation oder Reduktion von Wasser Oxonium-Ionen oder Hydroxid-Ionen gebildet werden, sind deren Potentiale pH-Wert-abhängig. Das jeweilige Potential muss mittels NERNST-Gleichung ermittelt werden. 2). An Graphit gilt für die Abscheidung der Gase Wasserstoff und Sauerstoff ein Überspotential.

	E°	$E_{\text{pH}=7}$	Überpotential an Graphit $E_{\text{Ü}}$	Abscheidungs-potential E_A
1. $2\text{Cl}^{\ominus} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^{\ominus}$	1,36 V	1,36 V	0,25 V	1,61 V
2. $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^{\oplus} + 4\text{e}^{\ominus}$	1,23 V	0,82 V	1,08 V	1,91 V
3. $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{\ominus}$	-0,83 V	-0,42 V	-0,37 V	-1,39 V
4. $\text{Na}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{Na}$	-2,71 V	-2,71 V	-	-2,71 V

Unter Einbezug der beiden Faktoren weist das Gesamtsystem aus der Oxidation von Chlorid-Ionen und der Reduktion von Wasser zu Wasserstoff die kleinste Zersetzungsspannung auf:

19 Berechnung der theoretischen Zersetzungsspannung

$$U_Z = E(\text{Anode}) - E(\text{Kathode})$$

$$U_Z = 1,61 \text{ V} - (-1,39 \text{ V}) = 3 \text{ V}$$

Nur eine Schmelzfluss-Elektrolyse von Natriumchlorid (ohne Anwesenheit von Wasser) liefert die Produkte Natrium und Chlor.

Materialien

Zu den Materialien [↗](#)

M4 Korrosion & Korrosionsschutz

Theorie

Definition

Unter Korrosion versteht man die von der Oberfläche ausgehende Zerstörung von Metallen durch elektrochemische Reaktionen mit Stoffen aus der Umwelt (Oxidationsmittel). In der Praxis unterscheidet man:

- **Sauerstoffkorrosion:** Unter Anwesenheit von Feuchtigkeit (Wasserfilm) dient gelöster Sauerstoff als Oxidationsmittel.
- **Säurekorrosion:** Oxoniumionen dienen als Oxidationsmittel.

Lokalelement

Allgemein

Ein Lokalelement ist eine **kurzgeschlossene galvanische Zelle**, die sich meist auf einer Metalloberfläche ausbildet. Es entsteht überall dort, wo innerhalb eines Systems auf einem Werkstück unterschiedliche elektrische Potentiale nebeneinander vorliegen und durch einen Elektrolyten (z.B. einen Wasserfilm) verbunden sind.

Voraussetzungen

- **Potentialdifferenz:** Es gibt einen Bereich mit einem niedrigen elektrochemischen Potential (**Anode**) und einen Bereich mit einem höheren elektrochemischen Potential (**Kathode**).
- **Elektrischer Kontakt:** Die Bereiche sind direkt miteinander durch das Metall selbst verbunden, sodass Elektronen fließen können.
- **Elektrolyt:** Beide Bereiche werden von derselben leitfähigen Flüssigkeit berührt.

durch Materialkontakt

Wenn zwei verschiedene Metalle direkt miteinander verbunden sind und von einem Elektrolyten benetzt werden, entsteht immer ein Lokalelement.

Das unedlere Metall (niedrigeres Potential) bildet die Anode und wird oxidiert. Es baut sich beschleunigt ab.

Das edlere Metall (positiveres Potential) bildet die Kathode. Es dient als elektrischer Leiter, an dem die Reduktion des Oxidationsmittels (z.B. Sauerstoff oder Oxonium-Ionen) stattfindet.

auf einem Werkstück

Ein Lokalelement benötigt keine zwei verschiedenen, sichtbaren Bauteile. Das bekannteste Beispiel ist das **Rosten von Eisen**:

- Technisches Eisen ist nie völlig rein. Es enthält mikroskopische Einschlüsse anderer Stoffe (z.B. Graphit), die als Kathode wirken.
- Selbst bei reinem Metall reicht ein einzelner Wassertropfen zur Ausbildung eines Lokalelements: Am Tropfenrand ist mehr Sauerstoff vorhanden als in der Mitte des Tropfens. Das Eisen unter der Tropfenmitte wird zur Anode, das Eisen unter dem Tropfenrand wird zur Kathode, wodurch **Lochfraß** entstehen kann.

Beschleunigung

Die Kathode (Bereich mit positiverem Potential): Dieser Bereich wird selbst nicht oxidiert. Er dient als elektrischer Leiter und als Ort, an dem die Reduktion des Oxidationsmittels stattfindet. Da hier keine Metall-Ionen in Lösung gehen, bleibt die Oberfläche frei von blockierenden hydratisierten Metall-Ionen – Das Oxidationsmittel hat erleichterten Zutritt.

Die Anode (Bereich mit negativerem Potential): Hier findet die Oxidation statt. Die permanent in Lösung gehenden, hydratisierten Metall-Ionen bilden eine Barriere, die den Zutritt des Oxidationsmittels lokal erschwert.

Da Oxidation und Reduktion räumlich getrennt ablaufen, stehen sich die Teilreaktionen nicht mehr selbst im Weg, was den Korrosionsvorgang beschleunigt.

Materialien

Zu den Materialien 