

**Kapitel 16: Elektrochemie I**

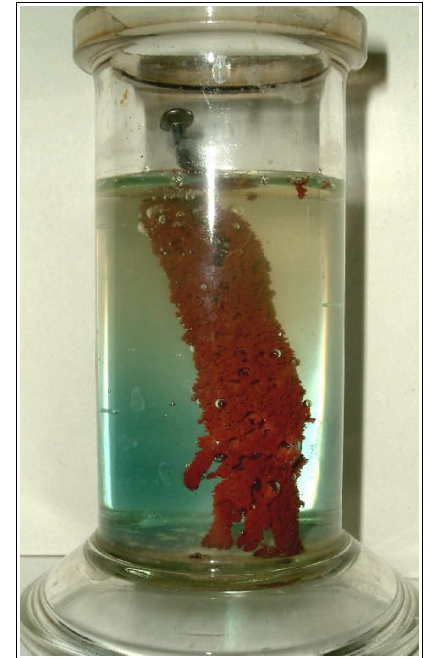
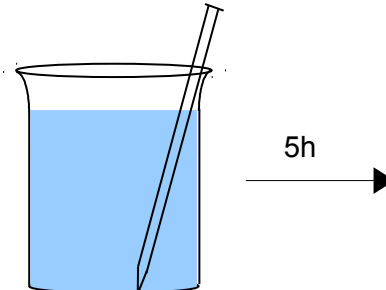
**Inhalt**

Kapitel 16: Elektrochemie I.....	1
Inhalt.....	2
Die Redoxreihe (Spannungsreihe) der Metalle.....	3
a) Experimentelle Befunde:.....	3
Ist das Metall ein starkes Reduktionsmittel, so ist das zugehörige Metallkation ein schwaches Oxidationsmittel und umgekehrt.....	3
b) Erklärung: Lösungsdruck und Abscheidungsdruck.....	4
c) Einordnung weiterer Metall in die Spannungsreihe (Schülerversuch).....	5
d) Die Redoxreihe (Spannungsreihe) der Nichtmetalle.....	6
Lösungsdruck und Abscheidungsdruck.....	7
Ein Zink und ein Kupferstab in einer Kupfersulfatlösung (CuSO <sub>4</sub> ).....	8
Das Volta Element.....	9
Zwei getrennte Halbzellen: Galvanische Elemente.....	10
Kurzschreibweise für Galvanische Elemente:.....	11
Elektrochemisches Gleichgewicht (nur GK/LK).....	12
Die Salzbrücke.....	13
Das Normalpotential.....	13
Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle.....	14
Die elektrochemische Spannungsreihe der Nichtmetalle.....	15
Die Standard-Wasserstoffelektrode.....	16
Die elektrochemische Spannungsreihe.....	17
Aussagen der Spannungsreihe I - Berechnung der Leerlaufspannung.....	18
Beispiel: Berechnung der Leerlaufspannung des Daniell-Elementes:.....	18
Aussagen der Spannungsreihe II - Vorhersage über Redoxreaktionen.....	19
Ausschnitt aus der Spannungsreihe zum Daniell Element:.....	19
Aufgaben.....	20
Elektrochemische Stromerzeugung für den Alltag.....	21
Die Trockenbatterie (Leclanché Element).....	21
Der Bleiakkumulator.....	22
Elektrolyse.....	23
Korrosion und Korrosionsschutz.....	24
Aluminiumgewinnung.....	25
Wiederholungsfragen, die einfach Freude bereiten ;-)).....	26

## Die Redoxreihe (Spannungsreihe) der Metalle

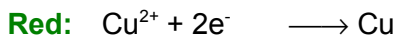
### a) Experimentelle Befunde:

V1: Eintauchen eines Eisennagels in eine Kupfersulfatlösung



B: Der Nagel läuft erst dunkel an, dann bildet sich ein rötlicher Feststoff

S: Am Eisennagel entsteht elementares Kupfer. Aus dem elementaren Eisen werden Eisenionen



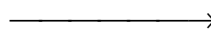
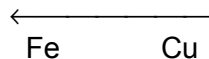
V2: Umkehrversuch: Kupfernagel in eine Eisensulfatlösung

B: keine Reaktion

S: Fe reduziert  $\text{Cu}^{2+}$ , aber umgekehrt kommt diese Reaktion nicht zustande.

⇒ Fe ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Cu

**Zunahme des Reduktionsvermögens**



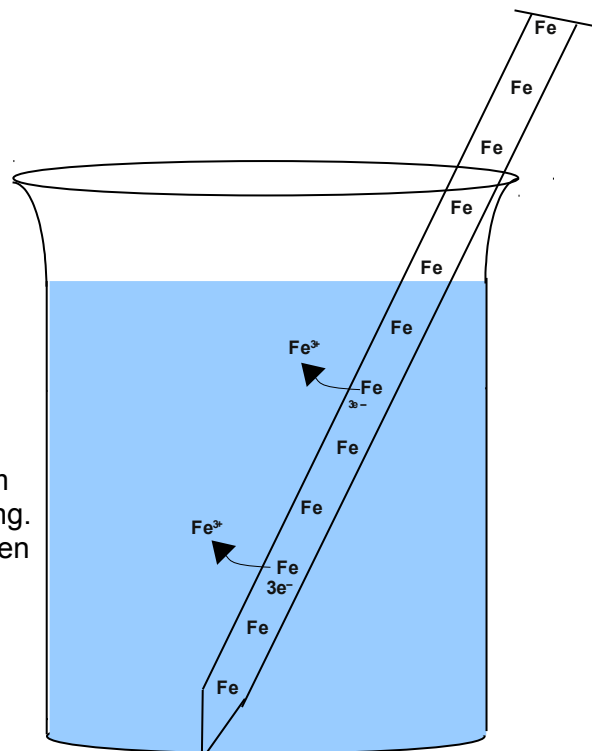
**Zunahme des Oxidationsvermögens**

**Metall und Metallion bilden dabei immer ein Paar! Man spricht auch von einem korrespondierenden Redoxpaar.**

**Ist das Metall ein starkes Reduktionsmittel, so ist das zugehörige Metallkation ein schwaches Oxidationsmittel und umgekehrt.**

**b) Erklärung: Lösungsdruck und Abscheidungsdruck**

Eisenatome gehen vom Stab als Ionen in Lösung. Dabei werden Elektronen frei



Metallatome haben die Fähigkeit, in wässriger Lösung wenige Elektronen abzugeben und als Ionen in Lösung zu gehen. Man spricht vom Lösungsdruck bzw. der Lösungstension. Diese Lösungstension ist v.a. davon abhängig, wie edel ein Metall ist. Je edler ein Metall dabei ist, desto weniger Ionen gehen in Lösung und desto geringer ist die Lösungstension (der Lösungsdruck).

Bei unedlen Metallen gehen viele Ionen in Lösung, bei edlen nur sehr wenige.

Umgekehrt nennt man das Bestreben von Metallionen Elektronen aufzunehmen und zu Metallatomen zu reagieren, als Abscheidungsdruck.

Jedes Metall hat einen bestimmten, charakteristischen Lösungsdruck und einen bestimmten Abscheidungsdruck.

Dabei stellt sich zwischen den Ionen, die in Lösung gehen und der Anzahl der Ionen die sich an der Elektrode abscheiden und zum Metall reagieren ein Gleichgewicht ein. Je nachdem ob Lösungsdruck oder Abscheidungsdruck stärker sind, herrscht an der Elektrode Elektronenmangel oder -Überschuss.

**c) Einordnung weiterer Metall in die Spannungsreihe (Schülerversuch)**

Macht man nun solche Versuche mit weiteren Metallen und Salzlösungen (z.B. Pb, Ag, Zn), ist immer ein der Stoff der edlere, der als Metall aus der Salzlösung heraus entsteht.

V: Bestimme die Redoxreihe der vorgegebenen Metalle

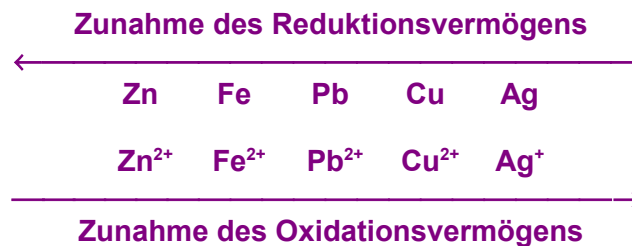
B:

	Cu	Fe	Zn	(Pb)
Cu <sup>2+</sup>				
Fe <sup>2+</sup>				
Zn <sup>2+</sup>				
(Pb <sup>2+</sup> )				

S: Wenn der jeweilige Versuch abläuft, kann man daraus schließen, dass das neu gebildete Metall edler als das der Ionenlösung ist.

**Läuft die Reaktion ab, dann ist das neu gebildete Metall edler, als das Metall, welches vorher vorlag.**

Man kommt so auf folgende Redoxreihe (=Spannungsreihe):



**Jedes Metall in der oben stehenden Reihe reduziert die Ionen der rechts von ihm stehenden Metalle.**

**Aufgaben:**

1. Was beobachtet man beim Eintauchen eines Silberblechs in Kupfersulfatlösung?
2. Was beim Eintauchen von Kupfer in eine Silbernitratlösung?

**d) Die Redoxreihe (Spannungsreihe) der Nichtmetalle**

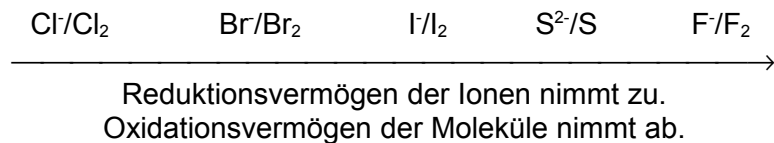
Nichtmetalle kommen entweder fest (wie z.B. Kohlenstoff oder Schwefel), flüssig (Brom) oder gasförmig (z.B. Fluor, Chlor, Stickstoff usw.) vor. Nur bei Feststoffen sind einfache Elektroden möglich (z.B. die Graphitelektroden). Bei anderen Aggregatzuständen muss man etwas tricksen...

V: Erstelle die Redoxreihe der Halogene, indem Du die Elemente mit den jeweilig passenden Lösungen reagieren lässt. Wenn noch Zeit ist, kannst Du Schwefel und Sulfid (aus  $\text{H}_2\text{S}$ ) in die Versuchsreihe mit aufnehmen. Mit Fluor sind keine Versuche möglich. Vielleicht kannst Du es aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität einordnen?

$\text{Cl}_2$  -Wasser + KBr  
 $\text{Cl}_2$  -Wasser + KI  
 $\text{Br}_2$  - Wasser + KCl  
 $\text{Br}_2$  -Wasser + KI

B:

S: Auch Nichtmetalle lassen sich in eine solche „Hitparade der edlen Stoffe“ einordnen. Anstelle der festen Metalle, werden Nichtmetalle entweder in Wasser (z.B. Bromwasser, Chlorwasser). gelöst verwendet oder als Gas auf eine Metallelektrode (z.B. Pt) geströmt.



**Jedes Nichtmetall in oben stehender Reihe oxidiert die Ionen der rechts von ihm stehenden Nichtmetalle.**

## Lösungsdruck und Abscheidungsdruck

**Metallatome haben die Fähigkeit, Elektronen abzugeben und als Ionen in Lösung zu gehen.  
Man spricht vom Lösungsdruck bzw. der Lösungstension.  
Je edler dabei ein Metall ist, desto weniger Ionen gehen in Lösung und desto geringer ist der Lösungsdruck.**

**Umgekehrt nennt man das Bestreben von Metallionen Elektronen aufzunehmen und zu Metallatomen zu reagieren, als Abscheidungsdruck.**

**Jedes Metall hat einen bestimmten, charakteristischen Lösungsdruck und einen bestimmten Abscheidungsdruck.**

Dabei stellt sich zwischen den Ionen, die in Lösung gehen und der Anzahl der Ionen die sich an der Elektrode abscheiden und zum Metall reagieren ein Gleichgewicht ein.  
Je nachdem ob Lösungsdruck oder Abscheidungsdruck stärker sind herrscht an der Elektrode Elektronenmangel oder -Überschuss.

V: Zn in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.  
Cu in  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung

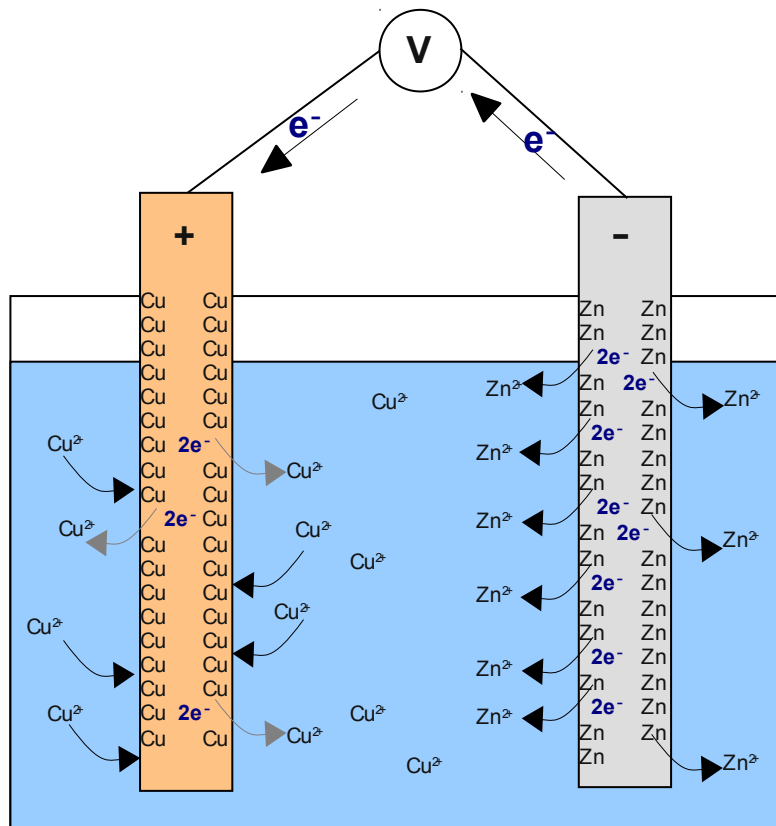
B: Cu scheidet sich ab, Zn nicht.

S:  $\Rightarrow$  Kupfer ist edler als Zink.

Dies macht man sich nun für das Daniell-Element zunutze (siehe auf den folgenden Seiten).

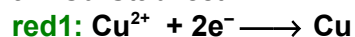
### Ein Zink und ein Kupferstab in einer Kupfersulfatlösung (CuSO<sub>4</sub>)

Betrachtet man nun zwei verschieden edle Metalle in einer Lösung und verbindet diese über ein Spannungsmessgerät, so kann man ein Potential (U) mit einem geringem Beobachtung: Stromfluss (I) und eine Abscheidung am Zinkstab (=Vergiftung) beobachten



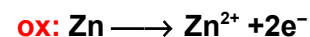
#### Vorgänge am Cu-Stab:

Cu<sup>2+</sup> (aus der Lösung) nimmt 2e<sup>-</sup> vom Stab auf und setzt sich als elementares Cu am Cu-Stab fest:



#### Vorgänge am Zn-Stab:

Vom Zn-Stab gehen Zn<sup>2+</sup> in Lösung, dabei werden jeweils e<sup>-</sup> frei:



Weiterhin gelangen auch Cu<sup>2+</sup>-Ionen zum Zinkstab und nehmen von dort direkt 2e<sup>-</sup> auf. Es bildet sich also auch am Zinkstab etwas Kupfer: **red2: Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu** (aber am Zinkstab!). Dieses Kupfer blockiert nach einiger Zeit die Abgabe von weiteren Zinkionen in die Lösung, so dass die Reaktion am Zinkstab zum Erliegen kommt.

Nach einiger Zeit kommt die Reaktion zum Erliegen. Dies geht einher mit einer großen Menge Kupfer, die sich am Zinkstab abscheidet. Man sagt, der Zinkstab wird vergiftet.

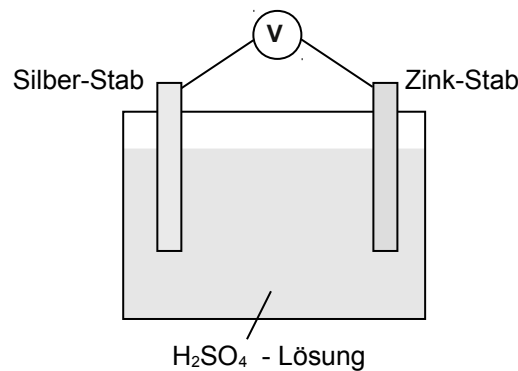
Um genau diesen Effekt, das Vergiften der Zink-Elektroden, vorzubeugen, wäre eine Elektronen und (kleine) Ionen durchlassende Membran von Vorteil. Wichtig ist, dass eine solche Trennung so wenig Kupferionen wie möglich passieren lässt.

Natürlich sollte man die Zinkelektrode dann auch nicht in Kupferionenlösung stellen, sondern eher in eine Zinkionenlösung.

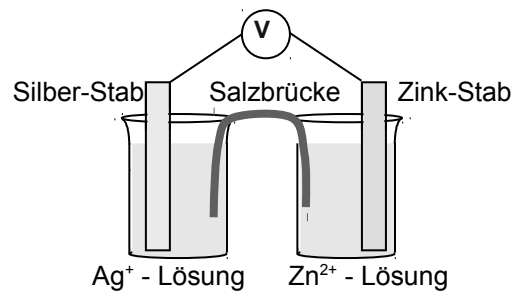
## Das Volta Element

Viele Galvanische Elemente haben keinen Namen, aber neben dem Daniell-Element (siehe nächste Seite), gibt es noch ein zweites bekanntes, das zuerst von Alessandro Volta aufgestellt wurde.

V: Ein **Silberstab** und ein **Zinkstab** werden in ihre entsprechenden **Ionenlösungen** (z.B. Silbersulfat und Zinksulfat) gestellt und **leitend** miteinander verbunden. (Alternativ können auch ein Tonzylinder, oder ein spezielles U-Rohr mit Diaphragma verwendet werden).



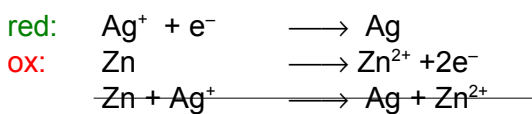
Um einer Vergiftung vorzubeugen, findet eine Erweiterung auf zwei Halbzellen statt. Die leitende Verbindung, welche einen geschlossenen Stromkreis garantiert ist die Salzbrücke (ein Filterpapier in Kochsalzlösung getaucht).



### Vorgänge im Detail:

Es liegen 2 Redoxpaare (Zn/Zn<sup>2+</sup> sowie Ag/Ag<sup>+</sup>) vor. Bei Tonzylinder bzw. Diaphragma:

1. wenige Silberionen gehen vom Silberstab in Lösung ⇒ er ist deshalb positiver als der Zinkstab, an dem viele Ionen in Lösung gehen
2. Zink wird oxidiert und gibt e<sup>-</sup> ab
3. Die Elektronen wandern über einen Leiter zum Silber.
4. Die gelösten Silberionen der Silberlösung nehmen die Elektronen auf und werden somit reduziert.

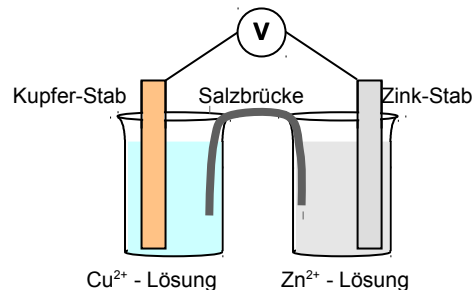


## Zwei getrennte Halbzellen: Galvanische Elemente

Wie kann man das vorzeitige Vergiften des Zinkstabes verhindern?

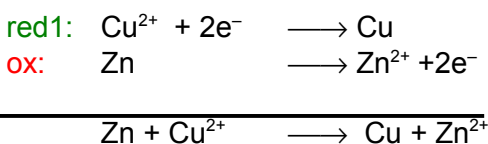
- der Zinkstab darf nicht in Kupferionenlösung stehen  $\Rightarrow$  räumliche Trennung in zwei Halbzellen

V: Ein Kupferstab und ein Zinkstab werden in ihre entsprechenden Ionenlösungen (z.B. Kupfersulfat und Zinksulfat) gestellt und leitend miteinander verbunden. (Alternativ können auch ein Tonzylinder, oder ein spezielles U-Rohr mit Diaphragma verwendet werden).



B: Es liegen 2 Redoxpaare ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  sowie  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) vor. Bei Tonzylinder bzw. Diaphragma wird eine Spannung von 1,1V gemessen. Bei der Salzbrücke ist sie etwas geringer. Die Reaktion kommt dann zustande, wenn beide Teilsysteme elektrisch (Draht) und elektrolytisch (Salzbrücke, Diaphragma) verbunden sind.

S: Am Kupferstab gehen nur wenige Kupferionen in Lösung, er ist deshalb positiver als der Zinkstab, an dem viele Ionen in Lösung gehen und somit viele freie  $e^-$  vorliegen. Aus diesem Grund ist der Kupferstab positiv geladen und der Zinkstab negativ.



- Zink wird oxidiert und gibt  $e^-$  ab
- Zink bildet den negativen Pol, Kupfer den positiven Pol  $\Rightarrow$  Bei Kupfer überwiegt hier der Abscheidungsdruck, bei Zink der Lösungsdruck.
- $\Rightarrow$  Bedingt durch den für jedes Metall charakteristischen Lösungs- und Abscheidungsdruck kommt es zwischen den beiden Halbzellen zu einer Spannung.
- Die Elektronen wandern über einen Leiter zum Kupfer. Dabei lässt sich eine Spannung von 1,07 Volt messen.
- Die gelösten Kupferionen nehmen die Elektronen auf.
- Den Spannungsunterschied im stromlosen Zustand nennt man Leerlaufspannung.
- Außerdem kann man nun jeder Halbzelle ein bestimmtes elektrisches Potential (E) zuordnen. Die Leerlaufspannung ergibt sich aus der Differenz der Potenziale der beiden Halbzellen.

**Die beiden Teilvorgänge der Redoxreaktion können also räumlich getrennt werden. Die  $e^-$  gehen also nicht mehr direkt vom System  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  auf das System  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  über, sondern wandern zuerst über einen Draht vom Zn zum Cu. Es fließt ein Elektronenstrom.**

Die beiden getrennten Teilsysteme nennt man „**Halbzellen**“.



### **Elektrochemisches Gleichgewicht (nur GK/LK)**

Erinnere Dich an das Thema „Gleichgewichtsreaktionen“. Bei vielen chemischen Reaktionen liegen Gleichgewichte vor. In der Elektrochemie liegen so genannte elektrochemische Gleichgewichte vor.

Wie Du im vorherigen Versuch gesehen hast, fließen Elektronen in einem galvanischen Element von Halbzelle zu Halbzelle. Dabei treten in jeder Halbzelle Ionen durch die Phasengrenze fest/flüssig hindurch (in beiden Richtungen). Hier liegt also ein Gleichgewicht vor.

Anfangs überwiegt z.B. die Abgabe von Metallionen der festen Elektrode an die flüssige Phase. In der Konsequenz wird das Metall durch die freien Elektronen negativer, was dazu führt, dass Ionen der Lösung angezogen werden und von der flüssigen Phase in die feste übergehen.

Im Gleichgewichtszustand treten in einem Zeitabschnitt genauso viele Ionen von beiden Richtungen durch die Phasengrenze. An genau dieser Phasengrenze entsteht so eine „Schicht“ aus negativen und positiven Ladungen.

Walther Hermann Nernst beschrieb dies als Gleichgewicht zwischen dem Lösungsdruck des Metalls und dem Abscheidungsdruck der Ionen.

Elektrochemische Gleichgewichte stellen sich schnell ein. Da an den verschiedenen Metallen der beiden Halbzellen unterschiedliche Gleichgewichte vorliegen, ist zwischen ihnen eine Spannung messbar.

#### **Zusatzinformationen:**

[http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemisches\\_Gleichgewicht](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemisches_Gleichgewicht)

## Die Salzbrücke

Ein Galvanisches Element ist eine Spannungsquelle. Elektronen fließen vom unedlen Metall zum Edlen. Solange keine Salzbrücke oder eine leitende Verbindung vorhanden ist, laden sich die Metallstäbe nur auf. Es gehen von jedem Stab daraufhin so viele Ionen in Lösung, wie sich daran festsetzen (ein Gleichgewicht). Wird nun aber der Stromkreis geschlossen, kommt es zum Stromfluss. Da Elektronen durch das Kabel und das Messgerät fließen, müssen die Ladungen nun durch weitere Ionen ausgeglichen werden.

Da sich aber vom unedlen Pol (im Versuch vorher Zink) mehr Ionen ablösen (immer mehr Zinkionen), würden diese Ionen mit der Zeit, den edlen Pol (im Versuch vorher Kupfer) langsam mit einer metallischen Schicht überziehen (vergiften). Die Reaktion käme zum Stillstand.

Die Salzbrücke, durch die auch ein langsamer Ionenaustausch stattfindet, verhindert zumindest eine Zeit lang das Vergiften der Metallelektroden.

Einen ähnlichen Effekt hat ein selektivpermeables Diaphragma, welches nur Ionen bestimmter Größe durchlässt.

## Das Normalpotential

Die Standardhalbzelle wird bei Standardbedingungen gemessen:

**Standarddruck:** 101325 Pa (= **1013,25 hPa**; =1013 mbar)

**Standardtemperatur** T = 298,15K (= **25°C**)

**Standardkonzentration:** c = **1 mol/l**

Um einen absoluten Bezugspunkt zu haben, der es ermöglicht, alle Metalle gegeneinander in Beziehung zu setzen, misst man die Metalle immer im Vergleich zu „Standardwasserstoffelektrode“ als Bezugs elektrode.

### **Zusatzinformationen**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Normalpotential>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Redoxpotenzial>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Galvanische\\_Zelle](http://de.wikipedia.org/wiki/Galvanische_Zelle)

[http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemisches\\_Potential](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemisches_Potential)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrode>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kathode>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Anode>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Batterie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Akkumulator>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische\\_Spannungsreihe](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische_Spannungsreihe)

**Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle**

**Redoxpotential eines Metalls: Bestreben  $e^-$  abzugeben und zum Kation zu werden. Es muss aber immer ein Reaktionspartner vorhanden sein, dem die  $e^-$  übertragen werden können.**

V: Gemessen werden Potentialunterschiede verschiedener Metalle gegeneinander.

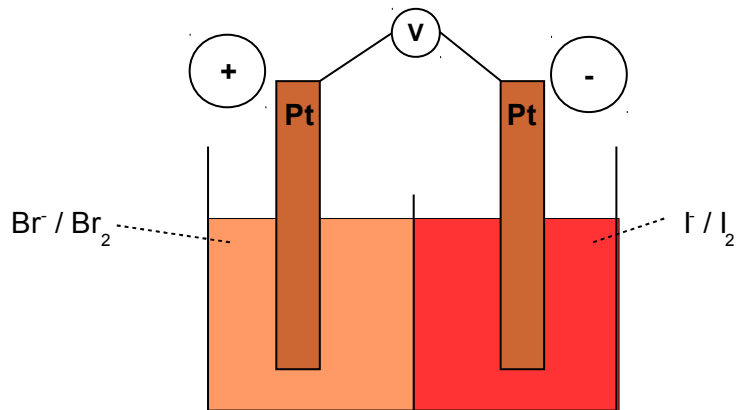
B:

		negativer Pol				
		Li / Li <sup>+</sup>	Mg / Mg <sup>2+</sup>	Zn / Zn <sup>2+</sup>	Cu / Cu <sup>2+</sup>	Ag / Ag <sup>2+</sup>
<b>positiver Pol</b>	Li / Li <sup>+</sup>	0 V	-	-	-	-
	Mg / Mg <sup>2+</sup>	0,7 V	0 V	-	-	-
	Zn / Zn <sup>2+</sup>	2,3 V	1,6 V	0 V	-	-
	Cu / Cu <sup>2+</sup>	3,4 V	2,7 V	1,1 V	0 V	-
	Ag / Ag <sup>2+</sup>	3,8 V	3,1 V	1,5 V	0,4 V	0 V

S:

### Die elektrochemische Spannungsreihe der Nichtmetalle

V: Nichtmetallhalbzellen gegeneinander zu messen ist manchmal etwas schwieriger, da einige Nichtmetalle bei Raumtemperatur keine Feststoffe sind. Als Beispiel können eine Iod/Iodid und eine Brom/Bromid Halbzelle gegeneinander gemessen werden.

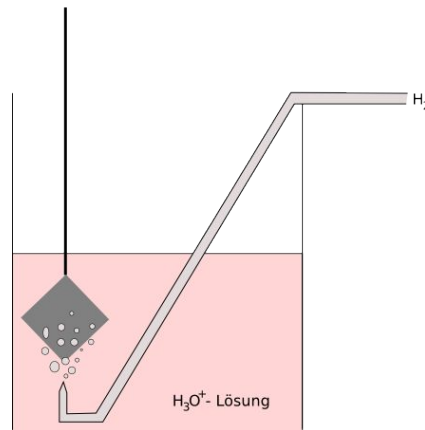
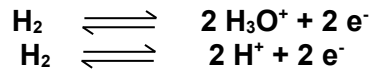


B: Spannungsunterschied 0,5 V

### Die Standard-Wasserstoffelektrode

Damit nun die gemessenen Unterschiede absolut ineinander in Beziehung gesetzt werden können, braucht man einen Bezugspunkt. Definiert wurde hierzu die wasserstoffumspülte Platinelektrode, auch Standardwasserstoffelektrode genannt.

Auch hier gilt:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1013 \text{ hPa}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



#### **Dabei gilt:**

Halbzellen, welche gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode als Anode (Minuspol) fungieren, wird ein negatives Standardpotential zugeordnet.

Unedle Metalle	Standardpotential < 0
Edle Metalle	Standardpotential > 0

**Je negativer das Standardpotential desto stärker das Reduktionsmittel.  
Je positiver das Standardpotential desto stärker das Oxidationsmittel.**

⇒ Stärkste Reduktionsmittel: Li, Na, K,  
stärkste Oxidationsmittel: Halogene

Bringt man nun die in den vorherigen Versuchen gemessenen Werte in Bezug auf die Standardwasserstoffhalbzelle, ergibt sich die Spannungsreihe. Sie erlaubt nicht nur Vorhersagen, welche Spannungen beliebige Kombinationen von Halbzellen erzeugen, sondern auch, welcher Stoff im Vergleich zu einem anderen edler bzw. unedler ist.

**Außerdem liefert die Spannungsreihe Vorhersagen über den Ablauf von chemischen Reaktionen in wässriger Lösung (also ob eine bestimmte Reaktion möglich ist).**

#### **Zusatzinformationen:**

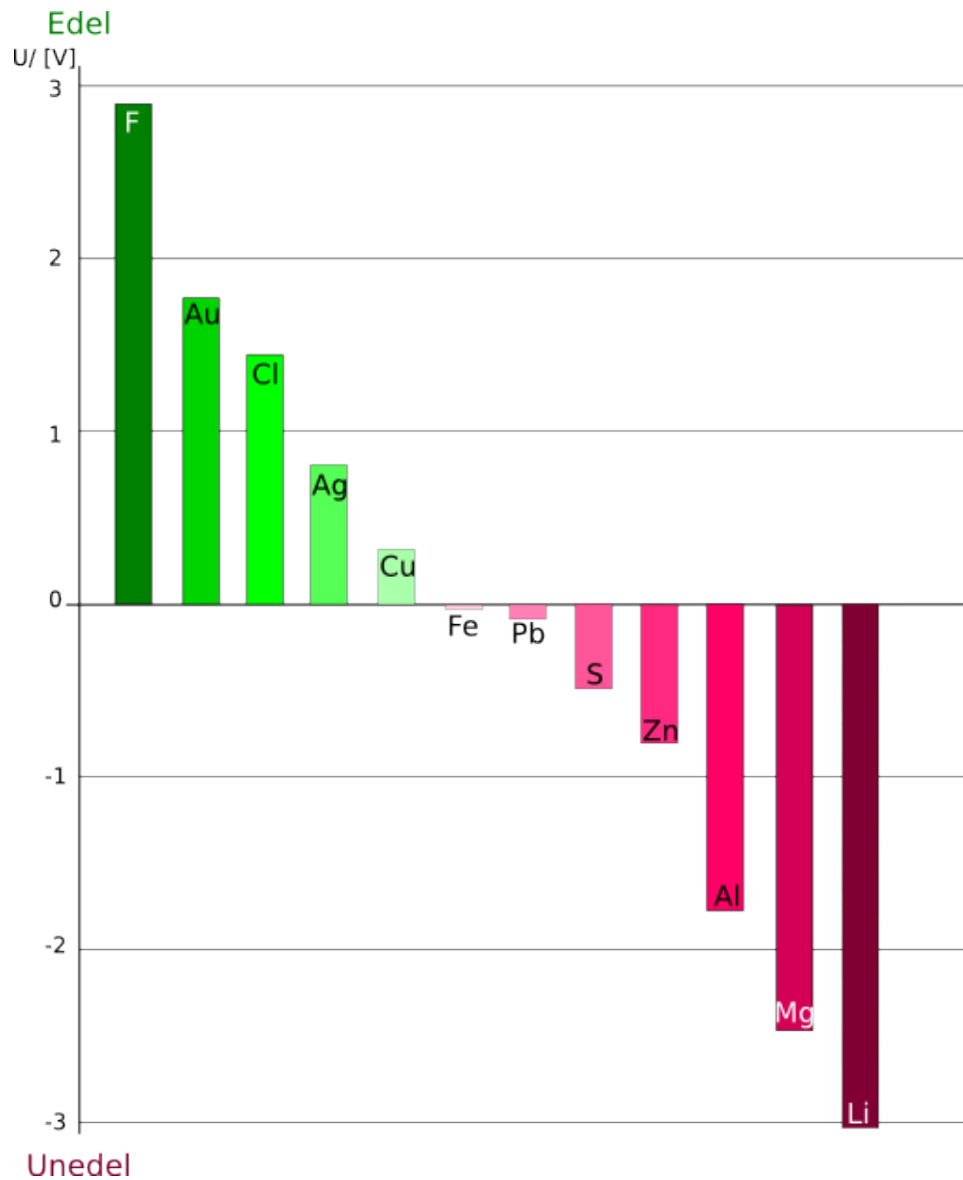
<http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffelektrode>

### Die elektrochemische Spannungsreihe

Die Elektrochemische Spannungsreihe ist eine Auflistung von Redox-Paaren nach ihrem Standardelektrodenpotential unter Standardbedingungen:

Oxidierter Form		⇌	Reduzierte Form	Standardpotential E°
F <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	2 F <sup>-</sup>	+2,87 V
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	2 (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	+2,00 V
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	4 H <sub>2</sub> O	+1,78 V
Au <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Au	+1,69 V
(MnO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 5e <sup>-</sup>	⇌	Mn <sup>2+</sup> + 12 H <sub>2</sub> O	+1,51 V
Au <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	⇌	Au	+1,42 V
Au <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Au <sup>+</sup>	+1,40 V
Cl <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	2Cl <sup>-</sup>	+1,36 V
O <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 4e <sup>-</sup>	⇌	6 H <sub>2</sub> O	+1,23 V
Pt <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Pt	+1,20 V
Br <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	2Br <sup>-</sup>	+1,07 V
Hg <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Hg	+0,85 V
Ag <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Ag	+0,80 V
Hg <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Hg <sup>+</sup>	+0,80 V
Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Fe <sup>2+</sup>	+0,77 V
I <sub>2</sub>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	2I <sup>-</sup>	+0,53 V
Cu <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Cu	+0,52 V
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	+0,361 V
Cu <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Cu	+0,34 V
Cu <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Cu <sup>+</sup>	+0,16 V
Sn <sup>4+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Sn <sup>2+</sup>	+0,15 V
<b>2H<sup>+</sup></b>	<b>+ 2e<sup>-</sup></b>	<b>⇌</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>0V</b>
Fe <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	⇌	Fe	-0,04 V
Pb <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Pb	-0,13 V
Sn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Sn	-0,14 V
Ni <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Ni	-0,23 V
Cd <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Cd	-0,40 V
Fe <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Fe	-0,41 V
S	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	S <sup>2-</sup>	-0,48 V
NiO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2 (OH) <sup>-</sup>	-0,49 V
Zn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Zn	-0,76 V
2 H <sub>2</sub> O	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	H <sub>2</sub> + 2 (OH) <sup>-</sup>	-0,83 V
Cr <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Cr	-0,91 V
Nb <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	⇌	Nb	-1,099 V
V <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	V	-1,17 V
Mn <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Mn	-1,18 V
Ti <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	⇌	Ti	-1,21 V
Al <sup>3+</sup>	+ 3e <sup>-</sup>	⇌	Al	-1,66 V
Ti <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Ti	-1,77 V
Be <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Be	-1,85 V
Mg <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Mg	-2,38 V
Na <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Na	-2,71 V
Ca <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Ca	-2,76 V
Ba <sup>2+</sup>	+ 2e <sup>-</sup>	⇌	Ba	-2,90 V
K <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	K	-2,92 V
Li <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	⇌	Li	-3,05 V

Zusatzinformationen: <http://de.wikipedia.org/wiki/Spannungsreihe>

**Aussagen der Spannungsreihe I - Berechnung der Leerlaufspannung**

Wenn man mithilfe der Spannungsreihe die Spannung von zwei bestimmten Halbzellen vorhersagen, so kann man sie direkt durch eine Subtraktion bestimmen. Man nennt diese Spannung auch Leerlaufspannung ( $\Delta E^0$ ) bzw. elektromotorische Kraft (EMK).

**Die Spannungsreihe liefert Aussagen über den Ablauf von chemischen Reaktionen. Sie lässt Vorhersagen zu, ob eine bestimmte Reaktion möglich ist.**

**Beispiel: Berechnung der Leerlaufspannung des Daniell-Elementes:**

$$U_{\text{Leerlauf}} = \Delta E^0 = \text{EMK} = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}}$$

Cu/Cu<sup>2+</sup> : Kathode (+)

Zn/Zn<sup>2+</sup> : Anode (-)

$$U_{\text{Leerlauf}} (\text{Cu/Cu}^{2+} // \text{Zn/Zn}^{2+}) = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \underline{\underline{+1,10 \text{ V}}}$$

**Ein Metall kann die Metallionen, die über ihm in der Redoxreihe stehen zum Element reduzieren!**

## Aussagen der Spannungsreihe II - Vorhersage über Redoxreaktionen

Ob eine Redoxreaktion zwischen zwei Halbzellen (gleicher Konzentration!<sup>1</sup>) ablaufen kann, hängt von den Redoxpotentialen ab. Berechnet man die EMK und erhält ein Ergebnis  $\Delta E^0 > 0$  kann die Reaktion theoretisch ablaufen.

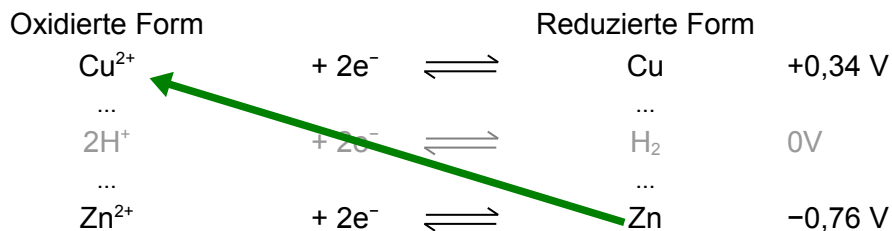
Unter Umständen gibt es aber weitere Hinderungsgründe wie z.B. eine Gasbildung, welche die Elektroden blockieren (oder eine feine Oxidschicht, wie beim Aluminium), welche eine praktische Reaktion dann doch behindern.

**Das Standardpotential des Oxidationsmittels muss positiver sein,  
als das des Reduktionsmittels.**

So können z.B. die  $H^+$ -Ionen einer Säure nur die Metalle oxidieren, welche ein negativeres Normalpotential haben (also unedlere Metalle). Edle Metalle mit  $E^0 > 0$  werden von Säure nicht angegriffen.

Wenn Reaktionen nicht freiwillig ablaufen, da  $\Delta E^0 < 0$ , kann man stattdessen die berechnete Spannung anlegen. Man spricht dann von einer **Elektrolyse**.

### Ausschnitt aus der Spannungsreihe zum Daniell Element:



Zink als reduziertes Metall kann mit der oxidierten Form, den Kupferionen reagieren. Also kann man die generelle Hilfsregel ableiten, dass das weiter unten reduzierte Form theoretisch immer mit der weiter oben stehenden oxidierten Form reagieren kann.

### **Zusammenfassung:**

- Halbelementen, die gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode als Anode (Minuspol) fungieren, wird ein negatives Standardpotential zugeordnet:

⇒ unedle Metalle                      Standardpotential < 0  
 ⇒ edle Metalle                         Standardpotential > 0

- Je negativer das Normpotential einer Halbzelle, desto stärker ist sie als Reduktionsmittel und desto höher ist die Lösungstension des betreffenden Metalls/ Nichtmetalls.  
 ⇒ desto unedler ist das Element
- Je positiver das Standardpotential desto stärker das Oxidationsmittel und desto niedriger ist die Lösungstension ⇒ desto edler ist das Element:  
 ⇒ stärkste Reduktionsmittel: Li, Na, K  
 ⇒ stärkste Oxidationsmittel: Halogene

<sup>1</sup> Beachte, dass  $E^0$  Konzentrationsabhängig ist

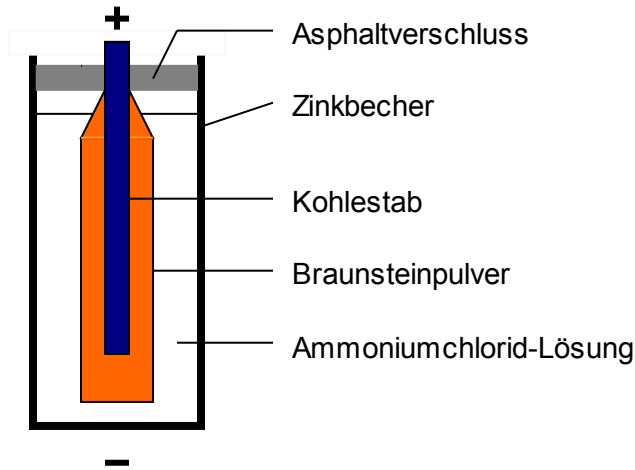
### Aufgaben

1. Stelle die Reaktionsgleichung der elektrochemischen Reaktion des Daniell-Elementes auf.
2. Welche unerwünschten Vorgänge finden in galvanischen Elementen statt, wenn sie nicht durch ein Diaphragma oder eine Salzbrücke in Halbzellen aufgetrennt sind? Gebe Reaktionsgleichungen dazu an.
3. Definiere Kathode und Anode.
4. Zeichne ein galvanisches Element mit einer Silber und einer Kupferelektrode. Bestimme die elektrischen Pole, Anode und Kathode sowie die Stromflussrichtung. Welche Spannung wird gemessen werden?
5. Berechne die Leerlaufspannung des  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{H}^+/\text{H}_2$
6. Wie lauten die genauen Standardbedingungen?
7. Berechnen die Spannungen der folgenden galvanischen Elemente bei Standardbedingungen:
  - a)  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} // \text{Pt}/\text{Pt}^{2+}$
  - b)  $\text{Al}/\text{Al}^{3+} // \text{Br}_2/\text{Br}/\text{Pt}$
  - c)  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$
  - d)  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ // \text{Au}/\text{Au}^{3+}$
8. Definiere Oxidationsmittel und Reduktionsmittel. Welches Element ist das stärkste Oxidationsmittel?
9. Läuft die folgenden Reaktion freiwillig ab? Berechne die EMK und stelle die Reaktionsgleichung auf.
  - a) Chlor und Iodid
  - b) Ein Zinkstab in einer Silberionenlösung
  - b) Silber und Säure
  - c) Eisen und Chlor
  - d)  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen in saurer Lösung  $\text{H}_2\text{O}_2$
  - e) Schwefelwasserstoff und Iod
  - f) Brom wird in eine  $\text{NaCl}$ -Lösung gegeben
  - g) Zinn wird in eine Eisen(II)-sulfatlösung gestellt
  - h) Kupfer reagiert mit einer Eisen(III)-sulfatlösung
10. Warum kann man angelaufenes Silberbesteck in heißer Kochsalzlösung mit Aluminiumfolie „reinigen“?

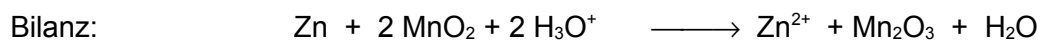
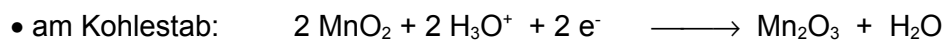
### Elektrochemische Stromerzeugung für den Alltag

V: In einem Batterieglas mit Ammoniumchloridlösung steht ein Zinkbecher. In die Lösung taucht man eine Graphitelektrode ein, die mit einem mit Braunstein gefüllten Beutel umhüllt ist. (Im Leclanché-Element ist die Ammoniumchloridlösung durch Gelatine eingedickt). Die beiden Elektroden werden durch ein Voltmeter verbunden.

#### Die Trockenbatterie (Leclanché Element)



#### **Redoxsysteme:**



Das Oxoniumion entsteht durch die Protolyse des Ammonium-Ions



Ammoniak entweicht nicht, sondern wird an Zink-Ionen gebunden.

**Spannung:** ca. 1,5 V

**Anwendung:** Taschenlampenbatterie usw.

## **Der Bleiakкумулятор**

siehe: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bleiakkumulator>

## **Elektrolyse**

siehe: <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrolyse>

## **Korrosion und Korrosionsschutz**

siehe: <http://de.wikipedia.org/wiki/Korrosion>

## **Aluminiumgewinnung**

siehe

<http://de.wikipedia.org/wiki/Aluminium>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Schmelzflusselektrolyse>

**Wiederholungsfragen, die einfach Freude bereiten :-)**

1. Wie bestimmt man Ionenladungen?
2. Wiederhole die Dissoziationsgleichungen der Säuren und Laugen
3. Erstelle eine Übersicht mit Ionenladungen der Säurereste
4. Was ist eine „Ionenbindung“?
5. Wiederhole die „Zusammensetzung der Salze“
6. Was sind Oxidationszahlen? Wiederhole alle Regeln zum Bestimmen von Oxidationszahlen
7. Bestimme die Oxidationszahlen von:

$\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ .

8. Definiere die Begriffe Oxidation, Reduktion und Redoxreaktion
9. Wiederhole die Schritte zum Erstellen der Reaktionsgleichungen
10. Wiederhole Dir bekannte Redoxreaktionen und erstelle die passenden Reaktionsgleichungen.
11. Erstelle die Gleichung der Zellatmung. Ist dies eine Redoxreaktion? Beweise es!
12. Löse folgende Reaktionsgleichungen:  

$$\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$$
13. Wie kann man Metalle hinsichtlich ihres Oxidationsvermögens/ Reduktionsvermögens untersuchen (also ihres unedlen/ edlen Charakters)?
14. Erkläre den Begriff „Lösungstension“ (=Lösungsdruck)
15. Wie kommt es durch die Lösungstension zu verschiedenen Spannungspotentialen bei Cu und Zn-Stäben?
16. Wie kann man ein vergiften vermeiden?
17. Erkläre genau die Vorgänge an beiden Stäben mit Reaktionsgleichungen und einer Gesamtreaktionsgleichung.
18. Was sind Galvanische Elemente und was ist ein Daniell-Element? Erkläre mit einer beschrifteten Zeichnung
19. Definiere: Anode, Kathode, Halbzelle, Normalpotential, elektrochemische Spannungsreihe
20. Wirkt Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) eher als Reduktions- oder als Oxidationsmittel? Wie kann man dies theoretisch und praktisch beweisen?
21. Bei der Kupfergewinnung kann man sich den besonderen Stoffwechsel von Bakterien zunutze machen. Erze mit geringem Kupferanteil werden dazu mit den Bakterien in Kontakt gebracht. Die Bakterien wandeln nun ebenfalls vorhandenes  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  um. Das Produkt wandelt nun die Sulfidionen des Kupfersulfids in Sulfat um (Bildung von  $\text{CuSO}_4$ ). Kupfersulfat ist Wasserlöslich, so dass das Kupfersalz nun einfach aus dem Gestein gelöst und anschließend elektrolytisch Kupfer gewonnen werden kann. Stelle die passende Redoxreaktion auf.
22. Wenn gelöster Schwefelwasserstoff an der Luft steht, wird die Lösung nach einiger Zeit gelb. Welche Reaktion läuft ab. Stelle dazu auch das Redoxpotential auf.