

Kapitel 8:

Elektrochemie

Bei sehr vielen chemischen Reaktionen, wenn nicht sogar bei den meisten, werden entweder Protonen übertragen (Säure-Basen-Reaktionen) oder aber Elektronen. Elektronenübertragungen können sehr einfach erkennbar sein, wie bei der Entstehung eines Metall-Ions aus dem Metall-Atom. Sie können aber auch weniger offensichtlich auftreten. Darunter fallen z.B. Verbrennungsreaktionen, welche wir im Kapitel 5 kennen gelernt haben.

In diesem Kapitel geht es also um diese neben den Protonenübertragungen zweite wichtige Art der Umwandlung von Stoffteilchen. Der Fachbegriff für diese Reaktionen heißt Redox-Reaktionen. Wo Elektronenübergänge stattfinden fließt elektrischer Strom. Tatsächlich sind Batterien und Akkumulatoren nichts anderes als geschickt konstruierte Reaktionsgefäße, in denen die Elektronen bei Redox-Reaktionen zum einen Pol hinaus- und in den anderen Pol hineinfließen. Das Prinzip der Funktionsweise von Batterien und Akkumulatoren wird hier vorgestellt.

In diesem Kapitel wird mit Hilfe sogenannter Oxidationszahlen ein neuer Formalismus zum Erfassen der Vorgänge bei Elektronenübertragungen eingeführt. Zusätzlich zu den uns bereits bekannten Varianten der Reaktionsgleichung (Formulierung mit Stoffen) und Partikelgleichung (Formulierung mit Stoffteilchen, bzw. Partikeln) werden Redoxgleichungen mit isoliert betrachteten Atomen aus Molekülen formuliert. Dies kann hilfreich sein bei Aufstellen komplizierterer Reaktionsgleichungen, andererseits kann damit aber auch begründet werden, warum man z.B. in Brennstoffzellen aus Brennstoffen elektrischen Strom gewinnen kann.

⇒ Batterien, Akkumulatoren, Korrosion und Korrosionsschutz

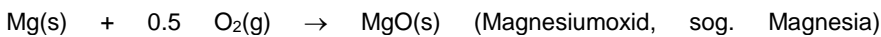
Reduktion und Oxidation

Kapitel 8: Elektrochemie

LAVOISIER, der in Paris kurz vor der französischen Revolution die Verbrennungen systematisch untersuchte (Wägung von Ausgangs- und Endstoffen), prägte den Begriff Oxidation für die Aufnahme von Sauerstoff und bezeichnete die Umkehrreaktion, d. h. die Abgabe von Sauerstoff, als Reduktion (reducere: lat. zurückführen). Für die im Alltag wichtigen chemischen Reaktionen (z.B. Verbrennungen, Rosten von Eisen, Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden) haben diese Definitionen von Oxidation und Reduktion immer noch Gültigkeit.

So wie heute z.B. Säuren auch nicht mehr als Stoffe mit saurem Geschmack definiert werden, wurde eine funktionelle Definition von Oxidation und Reduktion notwendig. Heute sind Oxidation und Reduktion als Elektronenabgabe, bzw. -aufnahme definiert.

Betrachten wir dazu die Oxidation des Metalls Magnesium, das nach Zündung mit Sauerstoff unter intensiver Feuererscheinung zu MgO(s) verbrennt, gemäß:



Bei dieser Oxidation wird metallisches Magnesium in Magnesium-Ionen Mg^{2+} überführt (Magnesiumoxid enthält die Ionen Mg^{2+}), gemäß der Gleichung:

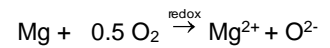
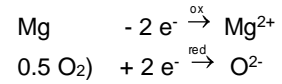
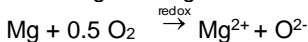


Die Elektronen werden von Sauerstoffatomen im O_2 -Molekül aufgenommen, welches sich aufspaltet und zwei Oxid-Ionen freisetzt:



Die hochgestellte Null, eine sogenannte Oxidationszahl (vgl. nächster Lernschritt), gibt die Ladung eines in ein Molekül eingebetteten Atoms an.

Die Addition der beiden Teilpartikelgleichungen führt zur Gesamtpartikelgleichung oder Redoxgleichung:



Redoxgleichungen werden hergeleitet, indem zwei Teilpartikelgleichungen für die Oxidation bzw. Reduktion getrennt voneinander formuliert werden. Durch Einfügen der entsprechenden stöchiometrischen Faktoren (Zahlen vor den Formeln) wird die Elektronenbilanz ausgeglichen. Anschliessend werden die beiden Gleichungen addiert.

L 53

Fragen zu L 53

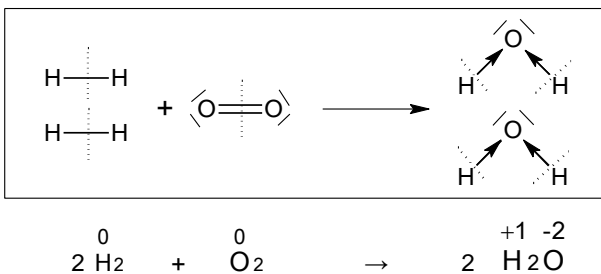
1. Was ist der Unterschied zwischen 0.5 O_2 und O ?
2. Stellen Sie die beiden Teilpartikelgleichungen, sowie die Redoxgleichung für die Reaktion von Magnesiummetall mit Chlorgas $\text{Cl}_2(\text{g})$ auf.
3. Wie lautet die Redoxgleichung für die Reaktion von Aluminium mit Sauerstoff?

Oxidationszahlen

Kapitel 8: Elektrochemie

Die Knallgasreaktion $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, die z.B. den Schub für die erste Stufe von Weltraumraketen liefert, ist eine typische Verbrennungsreaktion (s. Zusammenstellung ganz unten). Dabei wird der Wasserstoff im LAVOISIERSchen Sinn oxidiert (Sauerstoffaufnahme). Aber auch nach der heutigen Definition handelt es sich um eine Redoxreaktion, da die beteiligten Atomarten eine Veränderung hinsichtlich ihrer Elektronenmenge erfahren: In den Ausgangsstoffen gehören die gemeinsamen Elektronenpaare in den zweiatomigen Molekülen den beiden Atomen zu gleichen Anteilen (unpolare Bindungen), während in den Wassermolekülen diese Elektronenpaare stärker vom elektronegativeren Sauerstoff beansprucht werden. Die H-Atome verlieren also partiell Elektronen (werden oxidiert), während die O-Atome partiell Elektronen aufnehmen (werden reduziert).

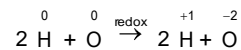
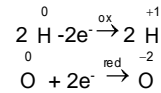
Damit Redoxgleichungen auch bei Reaktionen erstellt werden können, in denen Stoffteilchen völlig neu zusammengestellt werden, ordnet man den Atomen Oxidationszahlen zu. Oxidationszahlen beschreiben den elektronischen Zustand von isoliert betrachteten Atomen in Atomverbänden oder von Ionen. Dazu werden bei Atomen in Molekülen die Bindungselektronen vollständig dem Atom mit der größeren Elektronegativität zugeordnet, unabhängig von der Größe der EN-Differenz (untenstehend durch gestrichelte Linien symbolisiert). Bindungselektronen zwischen gleichen Atomen müssen zu gleichen Anteilen aufgeteilt werden. Durch diese Zuordnung erhalten die Atome Ladungen: haben sie nach der Zuordnung mehr Valenzelektronen als im atomaren (ungeladenen!) Zustand, so haben sie negative Ladungen und umgekehrt. Im Unterschied zu den ganzzahligen Ladungen in Ionen ist bei Oxidationszahlen von Atomen aus Molekülen die Ladung betragsmäßig nicht festgelegt, es sind in Wirklichkeit oft nur Partialladungen (Teilladungen). Um den Unterschied hervorzuheben, gibt man ihre Ladungen mit Vorzeichen (Bsp. -2) über den Atomsymbolen an, während dem die Vorzeichen bei Ionenladungen nachgestellt werden (2-). Oxidationszahlen in Redoxgleichungen dienen also nur dazu, Unterschiede bei den Elektronenzuordnungen zwischen Edukten und Produkten hervorzuheben. Sie geben betragsmäßig nicht die tatsächlichen Ladungsverhältnisse wieder.



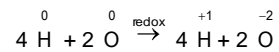
Aufstellen der Redoxgleichung:

Wie links unten dargestellt haben H- und O-Atome die Oxidationszahl Null (in Elementarstoffen haben die Atome immer die Oxidationszahl Null!) und gehen über

in H und O der Wassermoleküle:



Oder - um die eingangs beschriebenen Atomverhältnisse wiederzugeben - multipliziert mit dem Faktor 2:



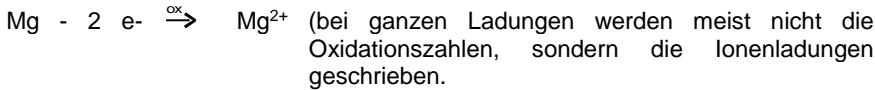
L 54

Fragen zu L 54

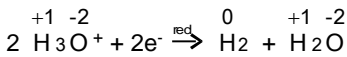
1. Welche Oxidationszahlen haben die Atome in CH_4 , C_2H_2 und CH_2O ?
2. Welche Oxidationszahlen haben die Atome bzw. Ionen in den folgenden Beispielen? Fe^{3+} , NaH , H_3O^+ , KClO_2 (Frage 2, L Mehratomige Ionen)
3. Wie lautet die Redoxgleichung für die vollständige Verbrennung von Methan (CH_4)?

Metalle und Säurelösungen

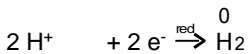
Gibt man Magnesiummetall Mg(s) zu Salzsäure HCl(aq), so stellt man fest, dass sich ein farb- und geruchloses Gas entwickelt und sich das Metall mit der Zeit auflöst. Beim Gas handelt es sich um Wasserstoff H₂(g). Dieselbe Erscheinung wird beobachtet, wenn man Magnesiummetall zu Essigsäurelösung gibt. Da das Magnesiummetall in Lösung geht, muss eine wasserlösliche Magnesiumverbindung entstanden sein. In Magnesiumverbindungen liegen die Ionen Mg²⁺ vor. Diese Ionen entstehen aus den Magnesiumatomen durch Elektronenabgabe, gemäß



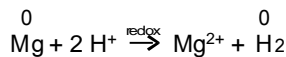
Die beiden Elektronen werden ganz offensichtlich von den aus einer Säure stammenden Protonen aufgenommen, da die Entwicklung von H₂(g) bei verschiedenen Säuren beobachtet werden kann. Bei der Salzsäure liegen kaum noch HCl-Teilchen vor, da sie als starke Säure die meisten H⁺ auf H₂O-Moleküle übertragen hat. Die Teilpartikelgleichung zur Bildung von Wasserstoff lautet folglich:



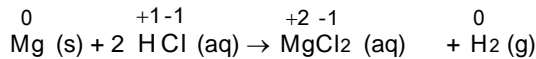
oder einfacher, da H₃O⁺ auch als H⁺(aq) aufgefasst werden kann:



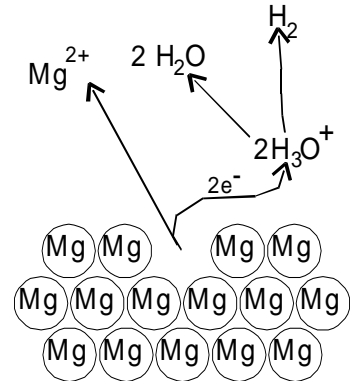
Als Redoxgleichung zusammengefasst:



Da weder H⁺ noch H₃O⁺ als Stoffteilchen eines Reinstoffs existieren und ausgehend von der Salzsäure nur einen Übergangszustand in Wasser darstellen, lautet die Reaktionsgleichung (Stoffgleichung) mit eingetragenen Oxidationszahlen:



Auf diese Weise reagieren nur die sog. unedlen Metalle mit wässrigen Säurelösungen. Die Edelmetalle lösen sich in wässrigen Säurelösungen nicht auf.



L 55

Fragen zu L 55

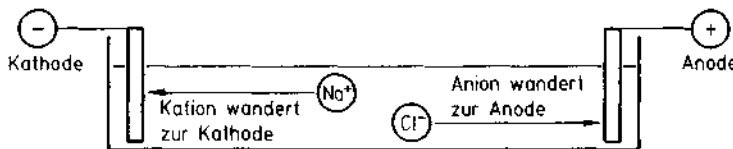
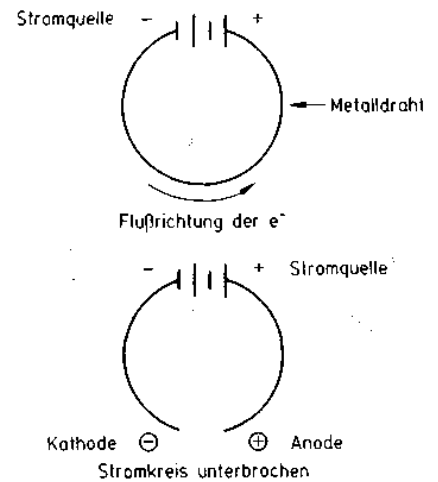
1. Was entsteht bei der Reaktion von Mg(s) mit Essigsäurelösung? Wie lauten die Redoxgleichung und die Reaktionsgleichung?
2. Welche Oxidationszahlen haben die sauren H-Atome in H₃O⁺, HCl, CH₃COOH und H⁺(aq)?
3. Haben Protonen in wässriger Lösung die Fähigkeit, festem Gold Elektronen zu entziehen?

Elektrolyse von Kochsalz

Fließende elektrische Ladung wird als elektrischer Strom bezeichnet. In Metallen und Kohle (Graphit), fließen die leicht beweglichen Elektronen (sog. Elektronengas). Fließen diese dauernd in der gleichen Richtung, so spricht man von einem Gleichstrom; ändert sich hingegen die Flussrichtung periodisch, so liegt ein sog. Wechselstrom vor.

Eine Gleichstromquelle (Batterie, Akkumulator) kann mit einer Elektronenpumpe verglichen werden. Werden die beiden Pole einer Gleichstromquelle mit einem Metalldraht verbunden, so kommt in ihm ein Elektronenfluss zustande. Der Minuspol (-) der Gleichstromquelle pumpt Elektronen in den Draht und der Pluspol (+) saugt die Elektronen auf. Es liegt ein geschlossener Stromkreis vor.

Wird der Stromkreis unterbrochen, so hat der Elektronenleiter links die Fähigkeit, Elektronen an andere Stoffe abzugeben (Kathode, von griech. Ausgang) und der Elektronenleiter rechts die Fähigkeit, Elektronen aufzunehmen (Anode, von griech. Eingang). Werden Kathode und Anode aus Graphit (da chemisch sehr resistent) in einen Elektrolyt (ionenleitende Salzschnmelze oder -lösung) aus geschmolzenem Kochsalz (T über 801 °C) gehängt, so bildet sich an der Kathode metallisches Natrium aus seinen positiven Ionen. Diese werden Kationen (ionos griech. = der Wanderer) genannt. An der Anode bildet sich elementares Chlor aus den Cl⁻-Ionen (Anionen). Das Kochsalz wird also durch elektrischen Strom in seine Elementarstoffe zerlegt; daher spricht man von der Elektrolyse (lyse: Zersetzung, Zerlegung) von Kochsalz. Im Unterschied zu den Prozessen in den vorangehenden Lernschritten, handelt es sich hier nicht um eine freiwillig verlaufende Reaktion. Mit Hilfe von Energie (elektrischer Strom) kann der Prozess zum Ablauf "gezwungen" werden. In diesem Fall entspricht die Elektrolyse von Kochsalz der Umkehrreaktion der Verbrennung von Natrium-Metall in Chlorgas. (Vgl. dazu die Frage 2 von L Reduktion und Oxidation).



L 56

Fragen zu L 56

1. Welche Reaktionen laufen bei Elektrolyse von einer Kochsalzschmelze an Kathode und Anode ab? Formulieren Sie dazu die Redoxgleichung (inkl. der Oxidations- und Reduktionsgleichung) und die Reaktionsgleichung.
2. Schreiben Sie sich die Definitionen der folgenden Begriffe heraus: Kathode, Anode, Kation, Anion, Elektrolyt, Elektrolyse.
3. Was passiert bei der Elektrolyse einer Schmelze von Magnesiumchlorid? Stellen Sie die Redoxgleichung und die Reaktionsgleichung auf.

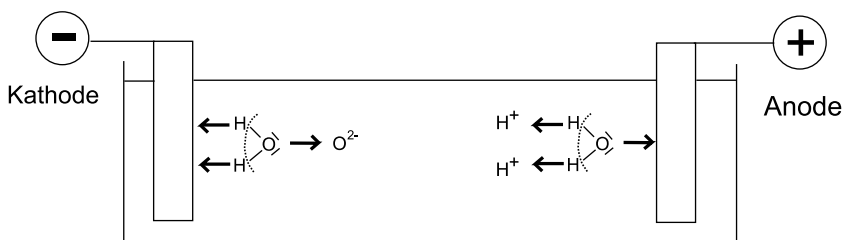
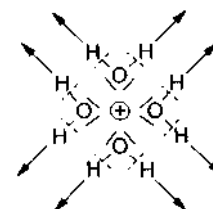
Wasserelektrolyse

Wasserstoffgas (und als Nebenprodukt auch Sauerstoffgas) kann durch elektrolytische Zersetzung von Wasser gewonnen werden. Dabei handelt es sich im Prinzip um die Umkehrung der Knallgasreaktion ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$), die aber durch Zufuhr elektrischer Energie erzwungen werden muss (also kein freiwillig erfolgender Vorgang).

Vereinfacht kann die Elektrolyse von Wasser wie folgt verstanden werden: Die negativen und positiven Pole der Wassermoleküle (Wassermoleküle haben Dipolcharakter, wegen der großen EN-Differenz zwischen den O- und H-Atomen) lagern sich mit ihren entgegengesetzt geladenen Enden an Kathode und Anode an. Dabei werden die Wassermoleküle „auseinander gerissen“: An der Kathode werden die positiv polarisierten H-Atome angezogen und das negativ polarisierte O abgestoßen. An der Anode ist das Gegenteil der Fall.

An der Kathode werden die H-Atome der Wassermoleküle reduziert ($\text{H} + \text{e}^- \xrightarrow{\text{red.}} \text{H}^0$), wodurch nach Zusammenschluss von zwei H-Atomen elementarer Wasserstoff $\text{H}_2(\text{g})$ entsteht. Die abgestoßenen O^{2-} -Ionen bilden mit Wasser sofort Hydroxid-Ionen gemäß $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$. An der Anode hingegen werden die Protonen H^+ der Wassermoleküle abgestoßen und die O-Atome oxidiert gemäß:

$\text{O}^{-2} - 2 \text{e}^- \xrightarrow{\text{ox.}} \text{O}^0$. Dadurch entsteht hier Sauerstoffgas O_2 . Der Anodenraum wird also sauer (zusätzliche H^+), während der Kathodenraum alkalisch wird (zusätzliche OH^-).



Die Elektrolyse reinen Wassers bräuchte sehr hohe Spannungen, was einen explosionsartigen Zerfall des Wassers zur Folge hätte. Daher elektrolysiert man Ionenlösungen, weil in ihnen die Wassermoleküle bereits „vorgespannt“ sind und damit das „Auseinanderreißen“ kleinere Spannungen benötigt. Das nebenstehend dargestellte Beispiel eines hydratisierten positiven Ions (Analoges gilt für negative) zeigt dies: Die positiv polarisierten H der Wassermoleküle werden etwas abgestoßen und negativ polarisierten O angezogen.

L 57

Fragen zu L 57

1. Was geschieht mit den an Kathode und Anode gebildeten Ionen OH^- und H^+ ?
2. Was kann über die Volumina der an Kathode und Anode gebildeten Gase ausgesagt werden, wenn Druck und Temperatur gleich sind?
3. $\text{HCl}(\text{l})$ ist das Symbol für flüssigen Chlorwasserstoff, den man durch Abkühlen von $\text{HCl}(\text{g})$ auf Temperaturen von unter -85°C erhält (die Salzsäure $\text{HCl}(\text{aq})$ ist die wässrige Lösung dieses Gases!). Was entsteht bei der Elektrolyse von $\text{HCl}(\text{l})$ an Kathode und Anode?

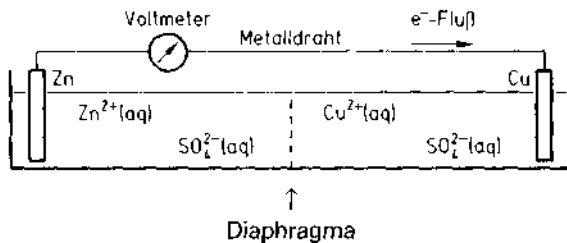
Stromerzeugung durch Redox-Reaktionen

Gibt man zu einer wässrigen Lösung eines Cu(II)-Salzes - die römische Zahl bezieht sich auf die Oxidationszahl des Kupfer-Ions - metallisches Zink Zn(s), so scheidet sich darauf sofort metallisches Kupfer ab, d. h. es erfolgt die Reduktion $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \xrightarrow{\text{red}} \text{Cu}$. Andererseits gehen Zink(II)-Ionen in Lösung, d. h. es erfolgt die Oxidation gemäß $\text{Zn} - 2 e^- \xrightarrow{\text{ox}} \text{Zn}^{2+}$. Dieser Elektronenübergang ist aber nicht als Strom nutzbar, weil man zwischen Atom und Ion kein Verbrauchergerät einschalten kann.

Im Jahre 1835 erfand DANIELL (Chemieprofessor am Kings College in London) eine Gleichstromquelle (das DANIELL-Element), bei der die oben erwähnte Redox-Reaktion ausgenutzt wird: Reduktion und Oxidation werden räumlich getrennt, so dass der Elektronentransfer nur über einen metallischen Leiter erfolgen kann, in dem nun ein nutzbarer Elektronenstrom fließt; dies ist das Prinzip aller elektrochemischen Stromquellen (Batterien, Akkumulatoren).

Die untenstehende Abbildung zeigt schematisch ein DANIELL-Element: Das Zinkblech Zn(s) taucht in eine Ionenlösung, die aber keine Cu^{2+} enthalten darf, da diese sonst direkt am Zn reduziert würden; um Nebenreaktionen zu vermeiden, ist Zinksulfat der geeignete Elektrolyt. Seine Funktion wird in den Fragen erörtert. Dieser Teil der Zelle wird abgekürzt als Zn|Zn²⁺-Halbzelle bezeichnet, wobei der senkrechte Strich für die Phasengrenze zwischen festem Zink und gelösten Zn²⁺-Ionen steht. Die wässrige Cu²⁺-Lösung befindet sich in der anderen „Halbzelle“; ihre Cu²⁺-Ionen, die die Fähigkeit haben, dem Zn Elektronen zu entreißen, können dies an einem Kupferblech tun, das elektrisch leitend mit dem Zinkblech verbunden ist. (Cu|Cu²⁺-Halbzelle). Daher erfolgt hier die Reduktion $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \xrightarrow{\text{red}} \text{Cu}$, d. h. es scheidet sich auf dem Kupferblech feinkristallines Cu(s) ab. Deshalb ist es sinnvoll die Cu²⁺-Ionen auf einem Kupferblech zu reduzieren.

Da dem Zinkblech Elektronen entzogen werden, gehen dort Zn²⁺-Ionen in Lösung; diese Elektrode wird „angefressen“ (Oberfläche aufgeraut und abgetragen). Das sog. Diaphragma ist eine poröse Trennwand, die die beiden Lösungen voneinander trennt, aber fließenden Ionen (Strom) den Durchtritt gestattet. Die Kurzschreibweise für das gesamte Element lautet dann Zn|Zn²⁺ || Cu²⁺|Cu, wobei der Doppelstrich für die Separation der beiden Halbzellen steht.



L 58

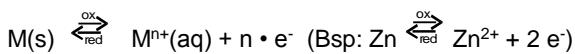
Fragen zu L 58

1. Wie müssten sich die Halbzellenelektrolyte mit der Zeit aufladen, wenn über den Metalldraht ein Elektronenstrom flöÙe, aber durch das Diaphragma keine Ionen durchtreten könnten?
2. Durch das Diaphragma kann ein Ladungsausgleich stattfinden, so dass sich die beiden Halbzellenelektrolyte nicht aufladen. Welche beiden Ionenarten könnten diesen Ladungsausgleich bewerkstelligen und welche der beiden Varianten scheint Ihnen die "vernünftiger" zu sein?
3. Woraus bestehen die Halbzellenelektrolyte am Ende der Reaktion, unter Berücksichtigung der Antwort von Frage 2?

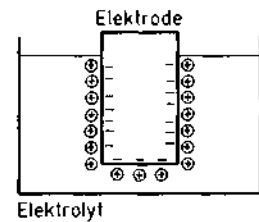
Elektrodenpotentiale

Taucht ein Metallblech in reines Wasser, so können besonders energiereiche Eckteilchen der Metallkristalle (Atomrümpfe oder Ionen M^{n+} , s. Kapitel 2, *L Metalle*) wegen der Wärmebewegung austreten. Sie werden sofort von Wassermolekülen umgeben, es bilden sich Aquakomplexe. Da die Lösung die Elektronen nicht aufzunehmen vermag, bleiben die Elektronen des Elektronengases auf dem Blech zurück. Wegen der dadurch entstehenden negativen Überschussladung auf dem Blech, die sich an der Metalloberfläche ansammelt, weil sich die beweglichen Elektronen eines Metalls gegenseitig abstoßen, driften die M^{n+} nicht ab, sondern verbleiben in unmittelbarer Nachbarschaft zur Oberfläche. Es entsteht eine elektrische Doppelschicht.

Nun können besonders energiereiche M^{n+} auch wieder in den Kristall eintreten, wenn durch den genügend starken Stoß die Wassermoleküle der Aquakomplexe weggeschlagen werden. Somit stellt sich an der Phasengrenzfläche das folgende Gleichgewicht ein (M für beliebiges metallisches Element):



Bei allen Gebrauchsmetallen liegen solche Gleichgewichte ganz extrem stark links; die $c(M^{n+})$ ist immer nur verschwindend klein, wie jeder Suppenlöffel beweist (praktisch unlöslich in wässrigen Lösungen). Trotzdem treten bezüglich der Lage solcher Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Metallen Unterschiede auf: je unedler ein Metall ist, um so mehr liegt dieses Gleichgewicht rechts, d. h. um so größer ist die Konzentration der gelösten Metall-Ionen und damit die Konzentration des Elektronengases des Metalls. Merken Sie sich die folgende Übereinkunft: Je größer $c(\text{Elektronengas})$ einer Elektrode ist, umso negativer (kleiner) ist ihr Elektrodenpotential E . Dieser Zusammenhang wird uns in den nächsten Lernschritten noch beschäftigen. Das Elektrodenpotential ist nämlich messbar, leider aber nicht als absolute Größe, sondern nur im Vergleich mit anderen Elektrodenmaterialien.



L 59

Fragen zu L 59

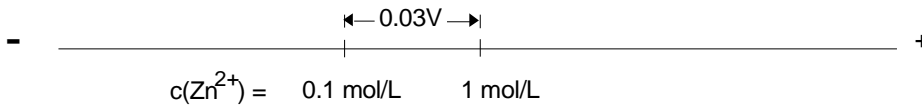
1. Welche Elektrode des DANIELL-Elements hat das kleinere Elektrodenpotential?
2. Elektrodenpotentiale werden in Volt gemessen und können als eine Art Elektronenüberdruck in einem Elektrodenmaterial verstanden werden. Zwei willkürlich gewählte Elektrodenmaterialien haben Elektrodenpotentiale von -3, bzw. +1 Volt. Welche Elektrode hat im Sinne der Übereinkunft das kleinere Potential und in welcher Elektrode herrscht der größere "Elektronenüberdruck"?
3. Zink löst sich in Salzsäure auf. Ist das Elektrodenpotential von Zn/Zn^{2+} größer oder kleiner als dasjenige von H_2/H^+ ?

Konzentrationszellen

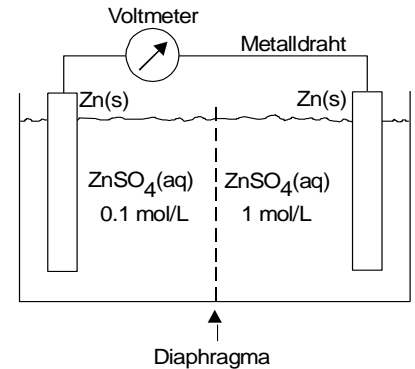
Wir haben erfahren, dass die Elektrodenpotentiale E von der Art des Metalls abhängen: je unedler ein Metall ist, umso kleiner ist E , d. h. umso größer ist $c(\text{Elektronengas})$. Elektrodenpotentiale hängen aber auch von der in der Lösung bereits vorhandenen $c(\text{M}^{n+})$ des jeweiligen Metalls ab. Taucht ein Metallblech in eine Lösung mit gelösten Metall-Ionen, so wird die Wahrscheinlichkeit der Einlagerung von M^{n+} in das Metall größer. Damit wird das Elektrodenpotential E weniger negativ bzw. größer (kleinere $c(\text{Elektronengas})$), weil die eingelagerten Atomrümpfe M^{n+} ein Teil der negativen Ladung neutralisieren und den "Elektronenüberdruck" teilweise abbauen. Es geht hier um ein Gleichgewicht, das sich mit zunehmender Ionenkonzentration im Elektrolyt neu einstellt (s. *L Störungen der Gleichgewichte*).

Merken Sie sich den folgenden Sachverhalt: je größer $c(\text{M}^{n+})$ einer Lösung ist, umso größer ist auch das Elektrodenpotential E einer Metallelektrode, die in diese Lösung eintaucht. Die Potentialdifferenzen - durch Messung der Spannung bestimmbar - sind aber gering. So unterscheiden sich zwei Zinkelektroden, die in Lösungen mit $c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$ bzw. mit $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ tauchen, hinsichtlich ihres Potentials E nur um 0.03 V (Volt). Auf der Potentialgeraden liegt die Elektrode, welche in die konzentriertere Lösung eintaucht, mehr rechts:

Elektrodenpotential bei unterschiedlicher Elektrolytkonzentration



Daher liefert auch die nebenstehend skizzierte Einrichtung elektrischen Strom. Weil in dieser elektrochemischen Zelle (besteht aus zwei Halbzellen) der Stromfluss nur aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen der gelösten M^{n+} zustande kommt, spricht man von Konzentrationszellen. Unterschiedliche Konzentrationen von Na^+ und K^+ innerhalb und außerhalb von Nervenzellen sind bei der Nervenreizleitung wichtig (sog. Nervenpotentiale).



L 60

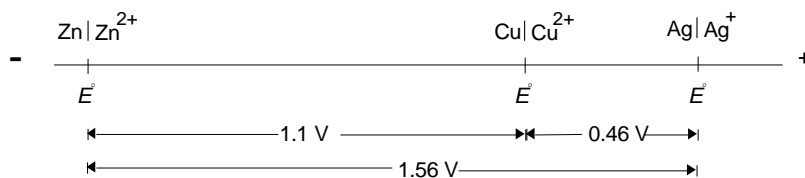
Fragen zu L 60

1. Wie fließen die Elektronen in der obenstehenden Konzentrationszelle und welche Elektrodenvorgänge spielen sich ab?
2. Welche Ionen müssen hier zwecks Ladungsausgleichs durch das Diaphragma fließen?
3. Wie verändern sich hier die Elektrodenpotentiale bei Stromfluss und welcher Endzustand (Elektrolytzusammensetzung) stellt sich ein?

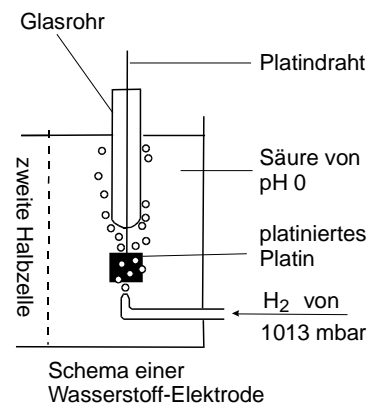
Standardpotentiale

Elektrodenpotentiale hängen von den Gleichgewichten an den Elektrodenoberflächen ab (siehe *L Elektrodenpotentiale*). Dabei spielen die Art des Metalls (Edelmetall oder unedles Metall), die $c(M^{n+})$ (siehe *L Konzentrationszellen*) und die Temperatur (wie bei allen Gleichgewichten!) eine Rolle. Um ein Maß für die Art des Metalls (edel, unedel) zu erhalten, vergleicht man die Potentiale von sog. Standardelektroden mittels Spannungsmessung (Spannung = Potentialdifferenz). Mit der Vorstellung des Elektronenüberdrucks in einem Metall gesprochen bedeutet dies, dass Elektronen wegen einer Druckdifferenz von der Elektrode mit dem größeren Elektronenüberdruck (kleineres, negativeres Potential) zur Elektrode mit dem kleineren Überdruck fließen und dass diese Druckdifferenz gemessen wird.

Eine Metall-Standardelektrode liegt vor, wenn das Metall bei 25 °C in eine wässrige Lösung seiner Ionen der Konzentration 1 mol/L taucht. Besteht eine elektrochemische Zelle aus einer Zn- und einer Cu-Standardelektrode, so misst man eine Spannung ("Druckdifferenz") von 1,1 V. Die beiden Standardpotentiale (Symbol E°) sind also um diesen Wert verschieden. Um abzuklären, welche Elektrode das kleinere Potential hat, muss festgestellt werden, welche Elektrode bei Stromfluss angegriffen (oxidiert) wird; hier ist es die Zn-Standardelektrode, die somit das um 1,1 V kleinere Potential hat als die Cu-Standardelektrode. - Zwischen einer Cu- und einer Ag-Standardelektrode misst man eine Spannung von 0,46 V und stellt anschließend fest, dass die Cu-Elektrode das kleinere Potential hat. Auf der Potentialgeraden lässt sich das Gesagte wie folgt darstellen:



Der (willkürlich) definierte Nullpunkt der Potentialskala ist das Potential der Wasserstoff-Standardelektrode, bei der ein von H₂(g) umspültes Platinblech als Elektronenleiter in eine wässrige Lösung mit $c(H^+) = 1 \text{ mol/L}$ taucht. An der Oberfläche stellt sich das Redoxgleichgewicht $2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$ ein. Hat eine Standardelektrode ein kleineres Potential als diese Elektrode, so erhält ihr E° ein negatives Vorzeichen (siehe Tabelle T 2). Je stärker links ein Standardpotential einer Elektrode auf der Potentialgeraden liegt, desto unedler ist sie.



L 61

Fragen zu L 61

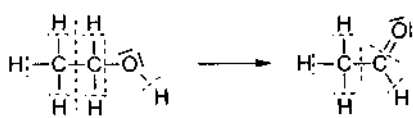
1. Welche Spannung misst man zwischen einer Zn- und einer H₂-Standardelektrode?
2. Was geschieht bei Stromfluss in der Zelle Zn | Zn²⁺ || H⁺ | H₂?
3. Was geschieht bei Stromfluss in der Zelle Ag | Ag⁺ || H⁺ | H₂?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 8

1. Wird der gewöhnliche Alkohol (Ethanol) C_2H_5OH bei der Überführung in Acetaldehyd H_3CCHO oxidiert oder reduziert? Belegen Sie Ihre Meinung durch die Valenzstrichformeln und anschließend durch die Oxidationszahlen der Atome.
2. Wie lautet die Redoxgleichung für die Reaktion von Aluminiummetall mit elementarem Brom?
3. Stellen Sie die Redoxgleichung für die vollständige Verbrennung von CH_3OH auf.
4. Warum leitet festes Kochsalz den Strom nicht, wohl aber seine wässrige Lösung?
5. Welche Elektrode, die Kathode oder die Anode, vermag andere Stoffe zu oxidieren?
6. Wir betrachten das elektrochemische Element $Fe(s) | Fe^{2+}(aq) || Ni^{2+}(aq) | Ni(s)$, wobei die Konzentrationen der gelösten Ionen 1 mol/L betragen. (Die negativen Ionen können z.B. SO_4^{2-} -Ionen sein.) Welche Spannung misst man zu Beginn?
7. Welche Elektrodenreaktionen laufen bei Stromfluss im Element bei der letzten Frage ab?
8. Welche Ionen fließen durch das Diaphragma bei diesem Element?
9. Welcher Endzustand würde sich in diesem Element einstellen, wenn die Anionen zwecks Ladungsausgleichs durch das Diaphragma (semipermeable Membran) fließen?
10. Wir betrachten das folgende elektrochemische Element:
 $Cd(s) | CdSO_4(aq, 1 \text{ mol/L}) || CdSO_4(aq, 0,01 \text{ mol/L}) | Cd(s)$.
Welche Elektrodenreaktionen laufen bei Stromfluss ab und welche Ionen fließen durch das Diaphragma?
11. Welcher Endzustand stellt sich beim Element bei der letzten Frage ein, wenn die Volumina der beiden Halbzellen gleich groß sind?

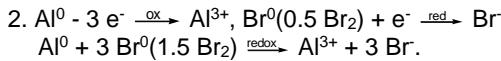
Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 8

1.

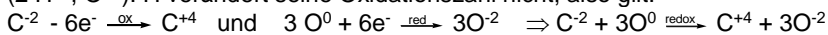


Das rechtsstehende C-Atom des Alkoholmoleküls ändert seine Oxidationszahl von -1 nach +1, wird also oxidiert:
 $C^{-1} - 2e^{-} \xrightarrow{\text{ox}} C^{+1}$

Bei dieser Oxidation erfolgt eine Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung). Bei Molekülen sind Wasserstoffabspaltungen immer Oxidationen und Wasserstoffaufnahmen (Hydrierungen) Reduktionen, da das betroffene Atom wegen der schwachen EN von H-Atomen eine Elektronenanreicherung erfährt.



3. CH_3OH (C^{-2} , $4 H^{+1}$, O^{-2}) und O_2 ($2 O^0$) reagieren zu CO_2 (C^{+4} , $2 O^{-2}$) und H_2O ($2 H^{+1}$, O^{-2}). H verändert seine Oxidationszahl nicht; also gilt:



4. Im festen Kochsalz sind die Ionen nicht beweglich, da sie fest auf den Gitterplätzen gebunden sind, Ionenleiter müssen bewegliche Ionen haben, was in Salzschnmelzen oder in Lösung der Fall ist.
5. Die Anode vermag anderen Stoffen Elektronen zu entziehen; man spricht auch von einem Oxidationsmittel. Die Kathode hingegen ist das Reduktionsmittel.
6. Es handelt sich um Standardelektroden; daher ist die Spannung gleich der Differenz der beiden E° , also 0,19 V (siehe Tabelle).
7. Die $Fe(s) | Fe^{2+}(aq)$ -Elektrode hat das kleinere Potential; daher erfolgt hier die Oxidation $Fe(s) - 2e^{-} \xrightarrow{\text{ox}} Fe^{2+}(aq)$. An der anderen Elektrode erfolgt die Reduktion $Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \xrightarrow{\text{red}} Ni(s)$
8. Die Eisen(II)-Ionen $Fe^{2+}(aq)$. Da die $c(Ni^{2+}, aq)$ in der Nickelhalbzelle sinkt, sinkt auch dieses Elektrodenpotential, so dass die Spannung bei Stromfluss abnimmt. Im Endzustand sind praktisch nur noch $Fe^{2+}(aq)$ -Kationen vorhanden.
9. Wenn die Anionen von der Nickel- in die Eisenhalbzelle fließen, hätte man zuletzt in der Eisenhalbzelle eine doppelt so große Ionenkonzentration und in der anderen Halbzelle nur noch Wasser.
10. Es handelt sich um eine Konzentrationszelle. Die Elektrode $Cd(s) | Cd^{2+}(aq, 0,01 \text{ mol/L})$ hat das kleinere Potential; hier läuft die Oxidation $Cd(s) - 2e^{-} \xrightarrow{\text{ox}} Cd^{2+}(aq)$, ab und an der anderen Elektrode die Reduktion $Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \xrightarrow{\text{red}} Cd(s)$. Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Anionen (z.B. SO_4^{2-}). Nur so gleichen sich die Elektrolytkonzentrationen aus.
11. Die oxidierte Elektrode wird angefressen und auf der anderen lagert sich feinkristallines $Cd(s)$ ab. Beide Elektrolyte bestehen aus einer Cadmiumsalzlösung gleicher Konzentration: $c(Cd^{2+}, aq) = 0,505 \text{ mol/L}$.

