

## 12 Systeme mit freien Ladungen - Grundzüge der Elektrochemie II

### 12.1 Redox - Vorgänge - Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl (OxZ) oder Oxidationsstufe eines Elements tritt an die Stelle des früher verwendeten Begriffs Wertigkeit. Regeln:

- Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist 0. Für  $H_2, O_2, Cl_2, S_8, Al, \dots$  gilt  $OxZ = 0$ .
- In Ionenverbindungen ist die Oxidationszahl eines Elements mit seiner Ionenladung identisch.

**Tab. 12.1** Oxidationszahlen in Ionenverbindungen

| Verbindung | Ionen                        | Oxidationszahlen |
|------------|------------------------------|------------------|
| $NaCl$     | $Na^+, Cl^-$                 | +1,-1            |
| $LiF$      | $Li^+, F^-$                  | +1,-1            |
| $LiH$      | $Li^+, H^-$                  | +1,-1            |
| $CaO$      | $Ca^{2+}, O^{2-}$            | +2,-2            |
| $Fe_3O_4$  | $2Fe^{3+}, Fe^{2+}, 4O^{2-}$ | +8/3,-2          |

Wenn Atome eines Elements in einer Verbindung in verschiedenen OxZ vorliegen, faßt man die OxZ zu einem ( möglicherweise gebrochenen ) Wert zusammen.

- Bei kovalenten Verbindungen wird eine Aufteilung in fiktive Ionen vorgenommen. Die Bindungselektronen werden dabei dem elektronegativeren Element zugeordnet. Die fiktive Ionenladung ergibt die Oxidationszahl des Elements in der entsprechenden Verbindung:

**Tab. 12.2** Oxidationszahlen in kovalenten Verbindungen

| Verbindung | fiktive Ionen           | Oxidationszahlen |
|------------|-------------------------|------------------|
| $HCl$      | $H^+, Cl^-$             | +1,-1            |
| $H_2O$     | $2H^+, O^{2-}$          | +1,-2            |
| $SF_6$     | $S^{6+}, F^-$           | +6,-1            |
| $HNO_3$    | $H^+, N^{5+}, 3O^{2-}$  | +1,+5,-2         |
| $K_2SO_4$  | $2K^+, S^{2+}, 4O^{2-}$ | +1,+6,-2         |

- Die positive OxZ eines Elements kann nicht größer sein als die Gruppennummer dieses Elements ( Ausnahme: Elemente der 1. Nebengruppe des PSE ).

**Tab. 12.3** Maximale positive Oxidationszahlen

| Elemente      | max. pos. OxZ |
|---------------|---------------|
| Alkalimetalle | +1            |
| Erdalkalimet. | +2            |
| $C$           | +4            |
| $N$           | +5            |
| $Cl$          | +7            |

- Die maximale negative Oxidationszahl ist: OxZ=Gruppennummer -8

**Tab. 12.4** Maximale negative Oxidationszahlen

| Elemente   | max.neg. OxZ |
|------------|--------------|
| Halogene   | -1           |
| Chalkogene | -2           |
| N,P        | -3           |

- Wasserstoff hat die Oxidationszahlen +1,0, -1.
- Fluor hat als elektronegativstes Element nur die Oxidationszahl -1.

### Oxidation und Reduktion

Bei einer Oxidation werden Elektronen abgegeben, die Oxidationszahl erhöht sich.

**Tab. 12.5** Oxidationen ( In eckigen Klammern: Oxidationszahlen )

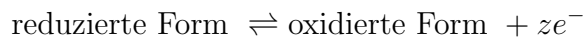
|                                   |
|-----------------------------------|
| $X[l] \rightarrow X[l+z] + ze^-$  |
| $Al[0] \rightarrow Al[+3] + 3e^-$ |
| $Fe[+2] \rightarrow Fe[+3] + e^-$ |
| $K[0] \rightarrow K[+1] + e^-$    |

Bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen, die Oxidationszahl erniedrigt sich.

**Tab. 12.6** Reduktionen

|                                    |
|------------------------------------|
| $Y[l] + ze^- \rightarrow Y[l-z]$   |
| $I_2[0] + 2e^- \rightarrow 2I[-1]$ |
| $O_2[0] + 4e^- \rightarrow 2O[-2]$ |
| $Rb[+1] + e^- \rightarrow Rb[0]$   |
| $Fe[+3] + e^- \rightarrow Fe[+2]$  |

Die reduzierte Form und die oxidierte Form eines Elements bilden zusammen ein korrespondierendes Redox - Paar



Je stärker bei einem Redoxpaar die Tendenz der reduzierten Form zur Elektronenabgabe, desto schwächer ist die Tendenz der korrespondierenden oxidierten Form, Elektronen aufzunehmen. Entsprechend dieser Tendenz sind korrespondierende Redoxpaare in der nachfolgenden Tabelle angeordnet:

**Tab. 12.7** Redoxpaare

| reduz. Form $\rightleftharpoons$ oxid. Form $+ze^-$ | korr. Redox - Paar  |
|---|---------------------|
| $Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$                  | $Li/Li^+$           |
| $Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e^-$              | $Ca/Ca^{2+}$        |
| $H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + 2e^-$      | $(H + H_2O)/H_3O^+$ |
| $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$                | $2I^-/I_2$          |
| $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$              | $Cu/Cu^{2+}$        |
| $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$          | $Fe^{2+}/Fe^{3+}$   |
| $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$              | $2Cl^-/Cl_2$        |

Entsprechend der Definition sind in der Tabelle die von links nach rechts gehenden Reaktionen die Oxidationen, die rechts nach links gehenden Reaktionen die Reduktionen. Je höher in der Redox - Reihe ein Redox - Paar steht, desto stärker ist die reduzierende Wirkung der reduzierten Form. In diesem Sinne sind *Na*, *Zn*, *Fe* Reduktionsmittel. Andererseits, je tiefer in der Redox - Reihe ein Redoxpaar steht, desto stärker ist die oxidierende Wirkung der oxidierten Form. In diesem Sinne sind *Cl<sub>2</sub>*, *Br<sub>2</sub>* Oxidationsmittel.

Da freie Elektronen in Gleichgewichtssituationen nicht vorkommen, erfolgt eine Elektronenübertragung, indem zwei Redox - Paare zu einer Redox - Reaktion zusammentreten.

Beispiel:

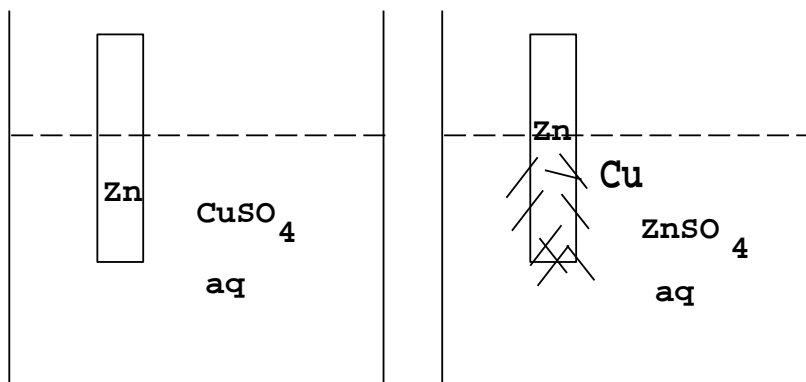


Freiwillig laufen nur Redox - Reaktionen zwischen einer reduzierten Form und einer in der Redox - Reihe darunter stehenden oxidierten Form ab.

**Tab. 12.8** Redox - Reaktionen

|  |
|--|
| $\text{Red 1} + \text{Ox 2} \rightarrow \text{Ox 1} + \text{Red 2}$                              |
| $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$                              |
| $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$                              |
| $2\text{Na} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$                              |

Taucht man einen Zinkstab in eine Kupfersulfat - Lösung, findet eine irreversible Reaktion statt. Zn geht in Lösung, und es bilden sich Zink - Ionen. Kupfer wird am Zinkstab abgeschieden:

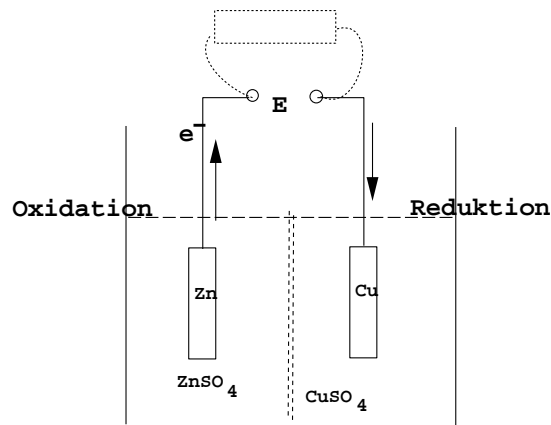


**Abb. 12.1** Zinkstab in einer Kupfersulfat - Lösung - irreversible Reaktion



## 12.2 Galvanische Elemente

In einem reversiblen Prozeß laufen die Oxidation  $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$  und die Reduktion  $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$  getrennt in zwei Halbzellen eines galvanischen Elements, des Daniell - Elements, ab. Zu jedem Halbelement gehört also ein Redox - Paar . Das erste Redox - Paar (  $Zn/Zn^{2+}$  ) wird realisiert, indem ein Zinkstab in eine Zinksulfat - Lösung taucht. In der zweiten Halbzelle taucht ein Kupferstab in eine Kupfersulfat - Lösung (  $Cu/Cu^{2+}$  ).



**Abb. 12.2** Daniell - Element - reversibler Prozeß

Zwischen Lösung und Stab bildet sich ein elektrostatisches Feld aus, bedingt durch Strukturierung der Ionenverteilung in der Lösung und Herausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Dies Redox - Potential läßt sich durch eine Gleichgewichts - Betrachtung ermitteln, in der im chemischen Potential die elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden ( Einführung des elektrochemischen Potentials). Ein MWG mit dem elektrochemischen Potential führt auf die sogenannte Nernst'sche Gleichung für das Redox - Potential  $E$  der Halbzelle

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (2)$$

$E_0$  ist das Standardpotential des Redoxpaares.  $F = N_A e = 96487 C * mol$  ist die Faraday - Konstante. Im nichtidealen Fall ist wieder die Konzentration durch die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies zu ersetzen. Im den beiden Halbzellen liegen die reduzierten Formen in der reinen festen Phase vor. Deshalb lauten die entsprechenden Nernst - Gleichungen ( bei  $T = T^\ominus$  mit Berücksichtigung der  $\ln - \lg$  - Konversion ) den Wert

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + \frac{0.059}{2} \lg([Zn^{2+}]) \quad (3)$$

und

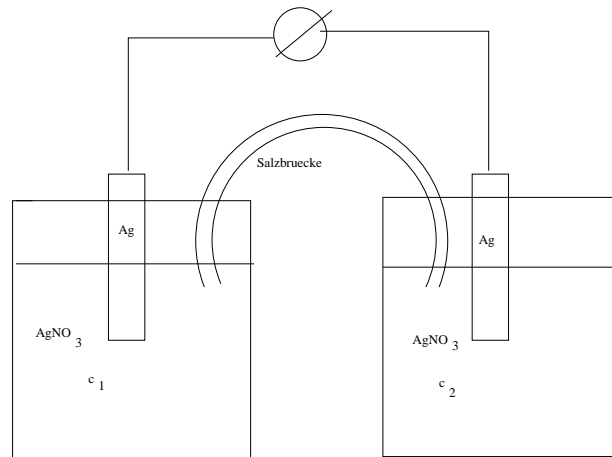
$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg([Cu^{2+}]) \quad (4)$$

(  $z = 2$  ). Die Differenz der Redoxpotentiale der Halbelemente liefert die Spannung der galvanischen Zelle, in diesem Falle des Daniell - Elements, die sogenannte elektromotorische Kraft (EMK). Die EMK - ein historischer Name - wird in Volt, [V], angegeben.

$$\Delta E = E_{Cu} - E_{Zn} = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right) \quad (5)$$

Das größere Bestreben von  $Zn$ , Elektronen abzugeben, bestimmt die Reaktionsrichtung der entsprechenden Redox - Reaktion und damit auch die Richtung des Elektronenflusses im galvanischen Element.

Weitere Beispiele für galvanische Elemente sind Konzentrationsketten. Ein Beispiel ist die Kette aus zwei Halbzellen mit Silberelektroden, die in Silbernitrat - Lösungen verschiedener Konzentration eintauchen.



**Abb. 12.3** Galvanisches Element - Konzentrationskette aus Silbernitrat - Lösungen verschiedener Konzentration

Dabei ist  $c_1 > c_2$ . Eine Salzbrücke ( $KNO_3(aq)$ ) sorgt für den Ionentransport zwischen beiden Halbzellen. Das Standardpotential ist in beiden Halbzellen gleich. Die EMK der Kette entsteht durch den Konzentrationsunterschied zwischen beiden Halbzellen.

$$\Delta E = E_{Ag}(1) - E_{Ag}(2) = 0.059 \lg \left( \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \right) \quad (6)$$

Leistet das galvanische Element Arbeit, wird der Konzentrationsunterschied kleiner, und die EMK nimmt ab.

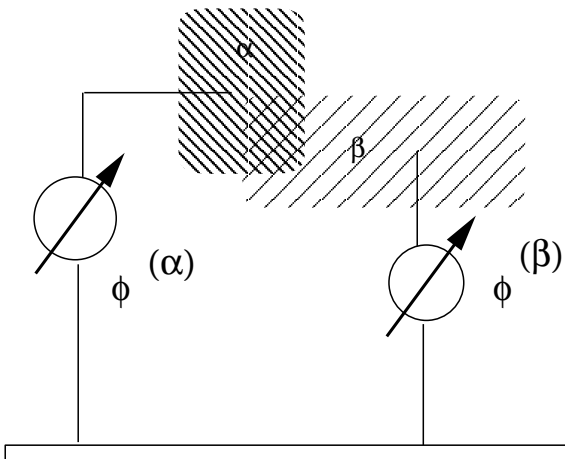
Wenn man einem Halbelement, das durch das Redox - Paar  $Ag/Ag^+$  gebildet wird, Anionen zusetzt, die mit den  $Ag^+$  - Ionen ein schwerlösliches Salz bilden, wird das Potential durch die Konzentration der Anionen bestimmt. Man sieht das durch die Einführung des Löslichkeitsproduktes, z. B. für Silberchlorid  $L_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$  in die Nernst' sche Gleichung

$$E = E_{Ag}^0 + 0.059 \lg \left( \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]} \right) \quad (7)$$

Solche Elektroden 2. Art sind leicht herstellbar, stabil und daher gut als Vergleichs- oder Bezugselektroden geeignet.

### 12.3 Thermodynamik elektrochemischer Systeme

Zur Ableitung der Nernst'schen Gleichung muß man die Thermodynamik elektrochemischer Systeme studieren und den Begriff des elektrochemischen Potentials einführen. Man untersucht heterogene Systeme mit elektrisch geladenen Phasen. Ladungsträger sind Ionen oder Elektronen. Ein allgemeines Bild eines solchen Systems zeigt die folgende Abbildung. Eine Phase hat ein Potential  $\phi$  gemessen in Volt) gegenüber Nullpotential (Erde).



**Abb. 12.4** Phasen mit freien elektrischen Ladungen

Die Ladung der Phase  $\alpha$  ist  $q^{(\alpha)}$  (gemessen in Coulomb)

Energieform:

$$DW^{el} = \phi dq \quad (8)$$

$\phi$  = intensive Variable;  $q$  = extensive Variable.

Für jede Phase gilt:

$$dU = -pdV + TdS + \phi dq + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9)$$

Ladungsträger sind Teilchen (Elektronen oder Ionen) der Art  $Y_i$ , die mit der Molzahl  $n_i$  in der Mischung auftreten

$$q = n_i z_i F \quad ; \quad dq = dn_i z_i F \quad (10)$$

$z_i$  = Valenz des Teilchens  $Y_i$  ;  $F$  = Faradaykonstante

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i \quad (11)$$

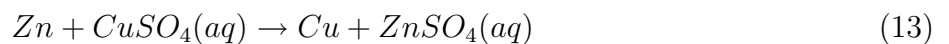
Man nennt

$$\mu_i + z_i F \phi = \tilde{\mu}_i \quad (12)$$

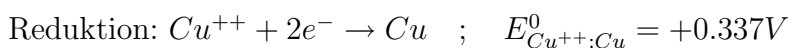
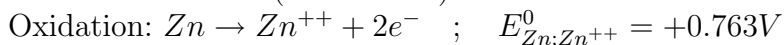
das elektrochemische Potential der Komponente  $i$ .

### Elektrochemische Systeme mit Reaktionen

Irreversibler Prozeß ( Abb. 12.1 ):



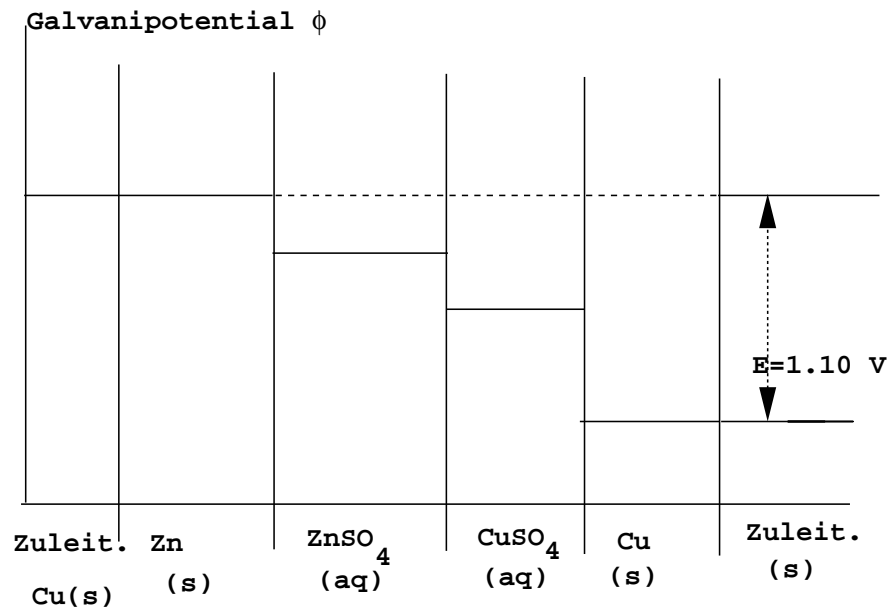
Reversibler Prozeß ( Abb. 12.2 ):



Summe:

$$E = E_{Zn;Zn^{++}}^0 + E_{Cu^{++};Cu}^0 = 1.100V \quad (15)$$

Elektrochemische Systeme im thermodyn. Gleichgewicht



**Abb. 12.5** Phasen in einem elektrochemischen System ( Daniell - Element)

**Tab. 12.9** Phasen und Komponenten im betrachteten elektrochemischen System

| Cu (Z)       | Zn(s) | ZnSO <sub>4</sub> (aq) | CuSO <sub>4</sub> (aq) | Cu(s) | Cu (Z)       | Beispiel         |
|--------------|-------|------------------------|------------------------|-------|--------------|------------------|
| (5)          | (4)   | (3)                    | (2)                    | (1)   | (1)          | Phasen ( $\nu$ ) |
| $e^- \sim 5$ | 4     | 3                      | 2                      | 1     | $e^- \sim 5$ | Komp. (i)        |

Zuleitung  $\rightarrow 2e^- \rightarrow$  Zuleitung

Ereignis:

1. Zellenreaktion



2. Transport von  $ne^-$  (hier 2) von Phase (5) nach (1)

Variablensatz:

$$\delta T^{(\alpha)} = \delta T = 0 \quad (17)$$

$$\delta p^{(\alpha)} = \delta p = 0 \quad (18)$$

$$\delta n_i^{(\alpha)} = \omega_i \delta \lambda \quad ; \quad \alpha = 1, 2, 3, 4 \quad ; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (19)$$

$$\delta n_{e^-}^{(\alpha)} = 0 \quad ; \quad \alpha = 2, 3, 4 \quad (20)$$

$$\delta n_{e^-}^{(1)} = -n_{e^-} \delta \lambda = -\delta n_{e^-}^{(5)} \quad (21)$$

Thermodynamisches Gleichgewicht:  $\delta G_{p,T} = 0$

$$\sum_{\alpha=1}^4 \sum_{i=1}^4 \omega_i \mu_i^{(\alpha)} \delta \lambda + n_{e^-} (-\tilde{\mu}_{e^-}^{(1)} + \tilde{\mu}_{e^-}^{(5)}) \delta \lambda = 0 \quad (22)$$

Es ist

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{(\alpha)} = \mu_{e^-}^{(\alpha)} - F\phi^{(\alpha)} \quad ; \quad \mu_{e^-}^{(1)} = \mu_{e^-}^{(5)} \quad (23)$$

da beide Phasen Cu-Zuleitungen.

$$n_e (\tilde{\mu}_{e^-}^{(1)} - \tilde{\mu}_{e^-}^{(5)}) = n_e F (\phi^{(5)} - \phi^{(1)}) = n_e F E \quad (24)$$

$$\sum_{\alpha=1}^4 \sum_{i=1}^4 \omega_i \mu_i^{(\alpha)} = \mu_{Cu}^{(1)} + \mu_{ZnSO_4}^{(3)} - \mu_{Zn}^{(4)} - \mu_{CuSO_4}^{(2)} = \Delta_R G \quad (25)$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G_T^0 + RT \ln \left( \prod_i a_i^{\omega_i} \right) \quad (26)$$

Weiter ist

$$-n_e F E = \Delta_R G \quad (27)$$

also folgt

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{Cu}^{(1)} a_{ZnSO_4}^{(3)}}{a_{Zn}^{(4)} a_{CuSO_4}^{(2)}} \quad (28)$$

Elektrische Ladungen in einer Phase

Eine Phase ist elektrisch leitend, besitzt also eine spezifische Leitfähigkeit  $\sigma [S cm^{-1}] \neq 0$ . Es gilt das Ohmsche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad ; \quad \vec{E}(\vec{r}) = -\nabla(\phi(\vec{r})) \quad (29)$$

(  $\phi(\vec{r})$  ) : Galvanipotential am Ort  $\vec{r}$ )

$\vec{E}$  ist die treibende Kraft des Ladungstransports, aus ihr resultiert die elektrische Stromdichte  $\vec{j}$ . Das System ist im elektrischen Gleichgewicht, wenn die treibende Kraft ( und damit die Stromdichte  $\vec{j}$  ) verschwindet:

$$\nabla(\phi) = 0 \leftrightarrow \phi = const \quad (30)$$

Wieviel Ladungsträger benötigt man im Innern einer Phase, um an der Oberfläche ein Potential von 1 Volt zu erzeugen? Bei Annahme einer kugelförmigen Phase ( $r=a=1cm$ ) und kugelsymmetrischer Ladungsverteilung hat man mit ( $n$ = Molzahl)

$$q = nF \quad ; \quad F = 9.65 * 10^4 C * mol^{-1} \quad ; \quad \epsilon = 80 \quad (31)$$

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} = \frac{9.65 * 10^4 n}{(4\pi * 8.85 * 10^{-12}) * 80 * (10^{-2})} V \quad (32)$$

$$\phi = 0.94 * 10^{17} n V \quad (33)$$

$10^{-17}$  mol Ladungsüberschuß (positiv oder negativ) erzeugen ein Potential von 1 Volt. Derartige Konzentrationsfluktuationen sind nicht nachweisbar ( sie spielen für das thermodynamische

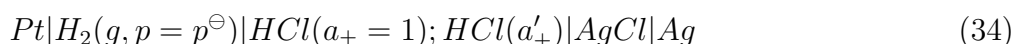
Gleichgewicht keine Rolle!). Zwei Elektrolytphasen (  $H_2O/KCl$  ) haben selbst bei etwa  $10^8$  Volt Spannungsunterschied chemisch die gleiche Zusammensetzung ( gleiche Konzentration  $KCl$ ).

### Elektromotorische Kraft

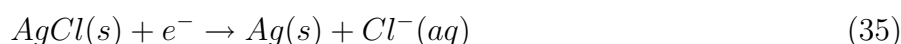
Elektrodenpotential : ist die EMK einer Zelle, in der die linke Elektrode die Wasserstoff- Standardelektrode und die rechte die untersuchte Elektrode ist.

Beispiel: Silber-Silberchlorid-Elektrode,  
geschrieben als  $Cl^-(aq)|AgCl|Ag$  .

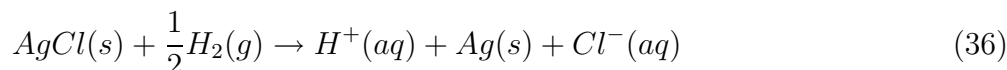
Phasenschema:



Die Reaktion an der Silber-Silberchlorid-Elektrode ist



Die Gesamtreaktion in der Zelle ist



Im Standardzustand der Wasserstoffelektrode

$$p(H_2) = p^\ominus = 10^5 Pa \quad ; \quad a(H_3O^+) = 1 \quad (37)$$

ist die EMK der Zelle das Potential der Silber - Silberchlorid - Elektrode. Wenn darüberhinaus die  $HCl$  der Silber - Silberchlorid - Elektrode die Aktivität  $a'_{\pm}(HCl) = 1$  hat, dann ist die EMK der Zelle das Standardpotential der Silber - Silberchlorid - Elektrode

$$E^0 = +0.22217 V \quad \text{bei} \quad 298.15 K \quad \text{und} \quad 10^5 Pa \quad (38)$$

Bei  $P^0 = 101325 Pa$  (alter Standard =1 atm) gilt

$$E^0(101325 Pa) = E^0(10^5 Pa) + 0.17 mV \quad (39)$$

Dies gilt für alle Elektroden mit nur kondensierten Phasen.

## 12.4 Elektrochemische Spannungsreihe

Die Redoxpotentiale unter Standardbedingungen lassen sich in der sogenannten elektrochemischen Spannungsreihe anordnen. Danach ist  $E_{Zn}^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.763 V$  und  $E_{Cu}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.337 V$ . Die Spannung des Daniell - Elements unter Normalbedingungen und bei Normkonzentrationen (  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$  ) ist also  $\Delta E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 = 1.1 V$ .

Während des Betriebes der galvanischen Zelle wächst die  $Zn^{2+}$  - Konzentration, und die  $Cu^{2+}$  - Konzentration nimmt ab. Deshalb muß die Spannung  $\Delta E$ , die Klemmenspannung, absinken.

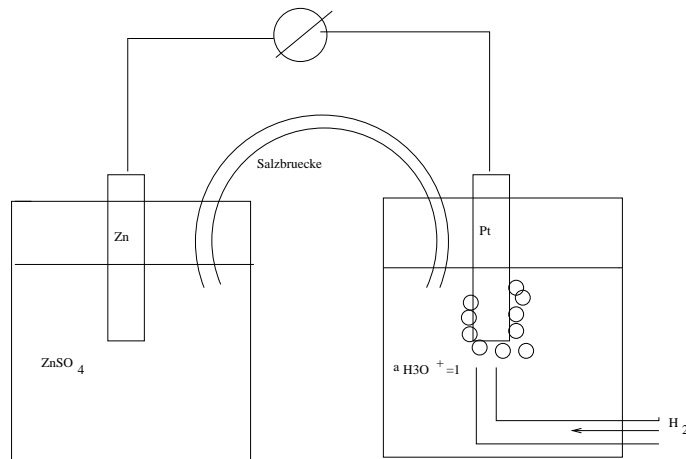
Das Standardpotential  $E^0$  eines Redox - Systems ist ein charakteristisches Maß für die Stärke der oxidierenden bzw. reduzierenden Wirkung des Systems. Um zu einer quantitativen Bewertung zu kommen, braucht man stabile und gut reproduzierbare Bezugssysteme (Halbelemente). Ein solches Bezugssystem ist die Standardwasserstoff - Elektrode. Bei einer Wasserstoff - Elektrode wird eine platinierete, d.h. mit elektrolytisch abgeschiedenem, fein verteiltem Platin überzogene Platinelektrode von Wasserstoffgas umspült. Dabei taucht sie in eine Lösung, die  $H_3O^+$  - Ionen enthält. Das Redox - System ist



und das Potential ist

$$E_H = E_H^0 + \frac{0.059}{2} \lg \left( \frac{a_{H_3O^+}^2}{p_{H_2}/p^\ominus} \right) \quad (41)$$

Das Standardpotential erhält man bei einer Aktivität der Hydroniumionen  $a_{H_3O^+} = 1$  und beim Standardwert des  $H_2$  - Partialdrucks. Man bestimmt nun experimentell das Potential eines anderen Redox - Paares durch Konstruktion einer entsprechenden Halbzelle gegen das Potential der Standardwasserstoff - Elektrode  $E_H^0$ .



**Abb. 12.6** Zur elektrochemischen Spannungsreihe - galvanisches Element mit Standardwasserstoff - Elektrode

Man setzt jetzt das Potential der Standardwasserstoff - Elektrode null:

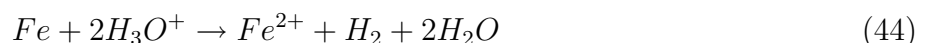
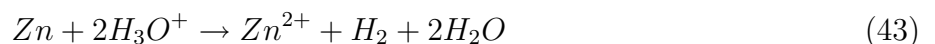
$$E_H^0 = 0 \quad (42)$$

und kommt so zur elektrochemischen Spannungsreihe:

### Beispielrechnungen zur Spannungsreihe

Mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe kann man die Redoxreaktionen herausfinden, die selbstständig ablaufen können.

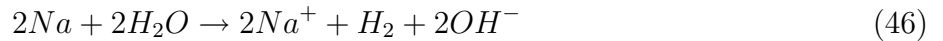
Alle Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb von  $H_2$  stehen, sind unedle Metalle. Sie können Elektronen an die  $H_3O^+$  - Ionen abgeben:



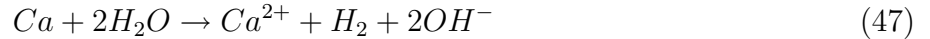
Für neutrales Wasser ( $a_{H_3O^+} = [H_3O^+] = 10^{-7}$ ,  $p_{H_2} = p^\ominus$ ) liefert die Nernst'sche Gleichung der Wasserstoff - Elektrode

$$E_H = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg(10^{-14}) = -0.41 \text{ V} \quad (45)$$

Mit Wasser sollten also alle Metalle unter  $H_2$  - Entwicklung reagieren, deren elektrochemisches Standardpotential  $E < -0.41 \text{ V}$  ist. Deshalb ist



und



Einige Metalle verhalten sich gegen Wasser und Säure anders als nach der Spannungsreihe zu erwarten ist. *Al* hat ein Standardpotential von  $E_0 = -1.71 V$ , löst sich aber trotzdem nicht in Wasser. Grund dafür ist die Passivierung des Metalls durch Bildung einer oxidischen Schutzschicht. In starken Laugen kommt es zur Komplexbildung und zur Auflösung der Schutzschicht.

**Tab.12.11** Elektrochemische Spannungsreihe (Auszug)

| reduz. Form        | $\rightleftharpoons$ | oxid. Form          | $+ze^-$ | $E^0$ in [V] |
|--------------------|----------------------|---------------------|---------|--------------|
| <i>Li</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Li^+$              | $+e^-$  | -3.04        |
| <i>K</i>           | $\rightleftharpoons$ | $K^+$               | $+e^-$  | -2.92        |
| <i>Ca</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Ca^{2+}$           | $+2e^-$ | -2.87        |
| <i>Na</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Na^+$              | $+e^-$  | -2.71        |
| <i>Al</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Al^{3+}$           | $+3e^-$ | -1.68        |
| <i>Mn</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Mn^{2+}$           | $+2e^-$ | -1.61        |
| <i>Zn</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Zn^{2+}$           | $+2e^-$ | -0.78        |
| $S^{2-}$           | $\rightleftharpoons$ | <i>S</i>            | $+2e^-$ | -0.48        |
| <i>Fe</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Fe^{2+}$           | $+2e^-$ | -0.41        |
| <i>Cd</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Cd^{2+}$           | $+2e^-$ | -0.40        |
| <i>Sn</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Sn^{2+}$           | $+2e^-$ | -0.14        |
| <i>Pb</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Pb^{2+}$           | $+2e^-$ | -0.13        |
| $H_2 + 2H_2O$      | $\rightleftharpoons$ | $2H_3O^+$           | $+2e^-$ | 0.0          |
| $Sn^{2+}$          | $\rightleftharpoons$ | $Sn^{4+}$           | $+2e^-$ | 0.15         |
| <i>Cu</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Cu^{2+}$           | $+2e^-$ | 0.34         |
| $2I^-$             | $\rightleftharpoons$ | $I_2$               | $+2e^-$ | 0.54         |
| $Fe^{2+}$          | $\rightleftharpoons$ | $Fe^{3+}$           | $+e^-$  | 0.77         |
| <i>Ag</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Ag^+$              | $+e^-$  | 0.80         |
| $NO + 6H_2O$       | $\rightleftharpoons$ | $NO_3^- + 4H_3O^+$  | $+3e^-$ | 0.96         |
| $2Br^-$            | $\rightleftharpoons$ | $Br_2$              | $+2e^-$ | 1.07         |
| <i>Au</i>          | $\rightleftharpoons$ | $Au^{3+}$           | $+3e^-$ | 1.50         |
| $Mn^{2+} + 12H_2O$ | $\rightleftharpoons$ | $MnO_4^- + 8H_3O^+$ | $+5e^-$ | 1.51         |

Das Permanganation  $MnO_4^-$  ist ein starkes Oxidationsmittel. Sein Redox - Potential hängt jedoch stark vom pH - Wert ab. Die Nernst'sche Gleichung zur Berechnung des Redox - Potentials lautet bei  $T^\ominus$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \left( \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) \quad (48)$$

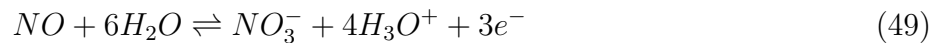
mit  $E^0 = 1.51 V$ . Nimmt man ideal verdünnte Lösungen an und  $[Mn^{2+}] = [MnO_4^-] = 0.1$ , so hat man folgende Tabelle bei verschiedenen Hydronium - Ionenkonzentrationen:

**Tab. 12.13** Abhängigkeit des Redox - Potentials vom pH - Wert

| $[H_3O^+]$ | pH | E in [V] |
|------------|----|----------|
| 1          | 0  | 1.51     |
| $10^{-5}$  | 5  | 1.04     |
| $10^{-7}$  | 7  | 0.85     |

Die Oxidationskraft des  $MnO_4^-$  verringert sich stark mit wachsendem pH - Wert.

Zur Wirkung von Salpetersäure: Das Redoxsystem



hat die Nernst - Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0.059}{3} \lg \left( \frac{[NO_3^-][H_3O^+]^4}{p_{NO}/p^\ominus} \right) \quad (50)$$

da  $NO$  bei Normaltemperatur als Gas vorliegt.  $E = E^0 = 0.96 V$ , wenn  $p_{NO} = p^\ominus$  und  $[NO_3^-] = [H_3O^+] = 1$  ( $pH = 0$ ). Unter sonst gleichen Bedingungen sinkt bei  $pH = 7$  (neutrale Lösung) das Redoxpotential auf den Wert  $E = 0.41 V$  ab. Für das Redox - System  $Ag/Ag^+$  ist  $E^0 = 0.8 V$ , für das System  $Hg/Hg^{2+}$  hat man  $E^0 = 0.85 V$ . Man kann daher mit Salpetersäure Silber und Quecksilber in Lösung bringen, nicht aber mit einer neutralen  $NO_3^-$  - Lösung.

Komplexbildung:

Ein Redox - Potential kann durch Komplexbildung stark beeinflusst werden. Gold löst sich nicht in  $HNO_3$ , aber in Königswasser, einem Gemisch von  $HNO_3$  und  $HCl$ . In Gegenwart von  $Cl^-$  bildet  $Au^{3+}$  einen  $(AuCl_4)^-$  - Komplex. Dadurch wird die Konzentration von  $Au^{3+}$  und das Redoxpotential des Systems  $Au/Au^{3+}$ ,  $E^0 = 1.50 V$  so stark erniedrigt, daß eine Oxidation von Gold möglich wird.

Kinetische Hemmung:

Bestimmte Redox - Reaktionen, die thermodynamisch möglich sind, laufen nicht ab, da sie kinetisch gehemmt sind. Dies trifft besonders auf Reaktionen zu, in denen gasförmiges  $H_2$  oder  $O_2$  gebildet wird. Reines Zink ( $E_0 = -0.76 V$ ) sollte sich unter  $H_2$  - Bildung in Säure lösen, tut es jedoch aus diesem Grunde nicht.

### Redox - Gleichgewichte

Ein Redox - System aus zwei Redox - Paaren hat die Gleichung



Im Gleichgewicht müssen die Redox - Potentiale beider Paare gleich sein ( $E_1 = E_2$ ). Das führt auf die Beziehung

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{[Ox1][Red2]}{[Red1][Ox2]} \right) = \frac{RT}{zF} \ln(K) \quad (52)$$

Je größer die Differenz der Standardpotentiale beider Redox - Paare, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf einer Seite der Redox - Reaktion. Beispiel:



Hierbei ist

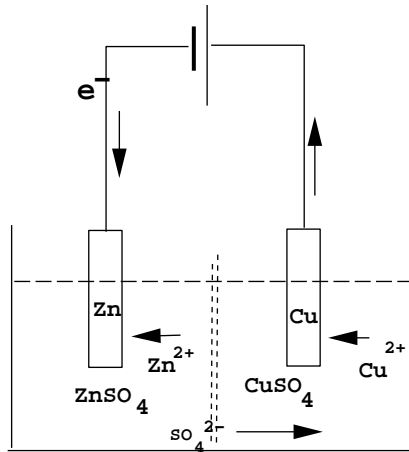
$$(0.34 \text{ V} + 0.76 \text{ V}) \frac{2}{0.059 \text{ V}} = \lg \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = \lg(K) = 37 \quad (54)$$

Das Gleichgewicht liegt also ganz auf der rechten Seite.

### Elektrolyse

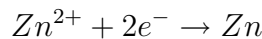
Redox - Vorgänge, die freiwillig ablaufen, leisten elektrische Arbeit ( galvanische Elemente).

In Umkehrung dieses Prozesses kann man durch Zufuhr elektrischer Energie Redox - Reaktionen erzwingen ( Elektrolyse ). Beispiel: Ein Daniell - Element wird anstelle des Verbrauchers - Widerstands mit einer Spannungsquelle versehen.

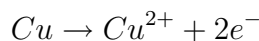


**Abb. 12.7** Zur Elektrolyse

Der negative Pol einer Spannungsquelle geht an die  $Zn$  - Elektrode. Dort werden ankommende  $Zn^{2+}$  - Ionen neutralisiert.



An der  $Cu$  - Elektrode gehen  $Cu^{2+}$  - Ionen in Lösung:



Damit diese Prozesse ablaufen können, muß die angelegte Spannung, die Zersetzungsspannung  $U_z$ , mindestens gleich der EMK der freiwillig ablaufenden Redox - Reaktion sein. In der Praxis ist die Zersetzungsspannung größer als die EMK

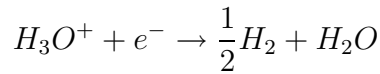
$$U_z > \Delta E = E_{Cu} - E_{Zn}$$

Man bezeichnet die Differenz zwischen Zersetzungsspannung und EMK als Überspannung  $U_{Ue}$

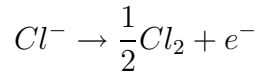
$$U_{Ue} = U_z - \Delta E$$

Sie wird hervorgerufen durch kinetische Hemmung der Elektrodenreaktionen und hängt ab von Elektrodenmaterial und - oberfläche sowie von der Stromdichte des Prozesses.

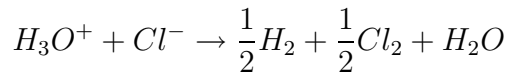
Elektrolyseverfahren sind von großer technischer Bedeutung. Dazu gehören Aluminium - und Kupfergewinnung sowie die Chloralkali - Elektrolyse. Bei letzterer ist die Kathodenreaktion:



die Anodenreaktion



die Gesamtreaktion



## 12.5 Aktivitätskoeffizienten aus EMK-Messungen

Zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten benutzt man nach Möglichkeit Ketten ohne Überführung. Das sind galvanische Elemente, in denen kein Diffusionspotential auftritt. Zur Bestimmung des Akt. Koeff. eines Elektrolyten  $C_{\nu+}^{z+}A_{\nu-}^{z-}$  muß eine der Elektroden reversibel in Bezug auf das Kation  $C_{\nu+}^{z+}$ , die andere reversibel in Bezug auf das Anion  $A_{\nu-}^{z-}$  sein.

Beispiel: Aktivitätskoeffizient von wäßriger HCl- Lösung. Die Kette ist



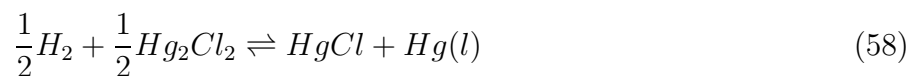
mit Wasserstoffelektrode, die reversibel auf die Wasserstoffionen anspricht, da der Prozeß



schnell verläuft (momentane Gleichgewichtseinstellung) und mit Kalomelektrode, die reversibel für  $Cl^-$ - Ionen ist:



Mit dieser Kette läßt sich der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure und die Standardänderung der Gibbs'schen Energie der Reaktion ermitteln. Die Bruttoreaktion ist



Für die chemischen Potentiale folgt

$$\mu_{HCl} + \mu_{Hg} - \frac{1}{2}\mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{Hg_2Cl_2} = -FE \quad (59)$$

$$\mu_{HCl} = \mu_{H^+}^\circ + \mu_{Cl^-}^\circ + 2RT \ln(m\gamma_{\pm}) \quad ; \quad \mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln(p_{H_2}) \quad (60)$$

$$\mu_{Hg} = \mu_{Hg}^* \quad ; \quad \mu_{Hg_2Cl_2} = \mu_{Hg_2Cl_2}^* \quad (61)$$

Man setzt

$$\mu_{H^+}^\circ + \mu_{Cl^-}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \frac{1}{2}\mu_{Hg_2Cl_2}^* = -FE^0 \quad (62)$$

Damit folgt

$$-FE = -FE^0 + RT * \ln \left( \frac{\gamma_{\pm}^2 m^2}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}} (p_{H_2}^\ominus)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (63)$$

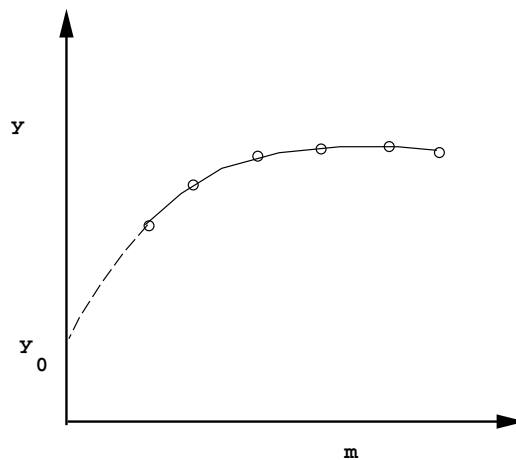
Wenn der Partialdruck des Wasserstoffes dem Standarddruck  $p^\ominus = 10^5 Pa$  gleich ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$-FE = -FE^0 + RT * \ln(\gamma_{\pm}^2 m^2) \quad (64)$$

(  $E^0$  wäre gleich der EMK  $E$ , wenn die Salzsäure die Aktivität 1 hätte (  $a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = m \gamma_{\pm} = 1$  ). Es ist  $FE + 2RT * \ln(m) = y$  eine meßbare Größe. Deshalb formt man um:

$$y = FE^0 - RT * \ln(\gamma_{\pm}^2) \quad (65)$$

Bei Extrapolation dieser Gleichung auf unendliche Verdünnung (  $m \rightarrow 0$  ;  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  folgt  $y = y_0$  , d.h. man bestimmt  $FE^0$  . Dann läßt sich zu jedem  $m$  das zugehörige  $\gamma_{\pm}$  ausrechnen. Die Extrapolation erfolgt am besten graphisch:



**Abb. 12.8** Aktivitätskoeffizienten aus EMK-Messungen

$$y - y_0 = -RT * \ln(\gamma_{\pm}^2) \quad (66)$$

## 12.6 Ladungstransport in Elektrolyten

Ladungen werden in geschlossenen Stromkreisen bewegt. Die Spannungsquelle eines Stromkreises hat die Funktion einer Elektronenpumpe mit der Klemmenspannung

$$U = E - R_i I \quad (67)$$

wobei:

$E$ : Klemmenspannung der unbelasteten Stromquelle

(  $I = 0$  ) - elektromotorische Kraft EMK

$R_i$ : Innenwiderstand der Spannungsquelle

$I$ : Stromstärke im Stromkreis

Ohmsches Gesetz

Anschluß eines Leiters mittels Zuleitungen an die Spannungsquelle: Ersatzschaltbild

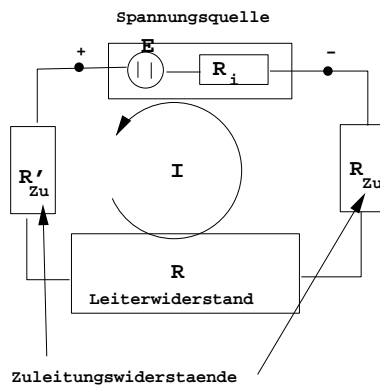


Abb. 12.9 Zum Ohmschen Gesetz

Maschenanalyse:

$$-E + R_i I + R'_{Zu} I + R I + R_{Zu} I = 0 \quad (68)$$

$$U = E - R_i I \quad \text{Klemmenspannung} \quad (69)$$

$$R'_{Zu} + R + R_{Zu} = R_L \quad \text{Lastwiderstand} \quad (70)$$

$$-U + R_L I = 0 \quad (71)$$

Der Leiterwiderstand hängt ab vom spezifischen Widerstand  $\rho$  (Materialkonstante), von Leiterlänge  $l$  und vom Leiterquerschnitt  $A$ :

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{gemessen in Ohm} \quad [\Omega] \quad (72)$$

Kehrwert des Widerstandes: Leitwert  $L$ :

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad \text{gemessen in Siemens} \quad [S] \quad (73)$$

$\kappa = 1/\rho$  heißt spezifische elektrische Leitfähigkeit

## 12.7 Leitfähigkeit der Elektrolytlösung

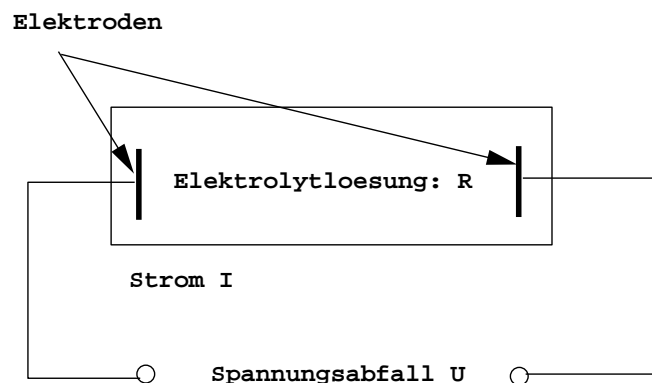


Abb. 12.10 Ohmsches Gesetz in einer Elektrolytlösung

Makroskopisch gilt das Ohmsche Gesetz

$$U = RI \quad (74)$$

Mit Leiterlänge  $l$  und Leiterquerschnitt  $A$  folgt

$$R = \frac{l}{A}\rho \quad ; \quad \frac{1}{R} = L = \frac{A}{l}\kappa \quad (75)$$

$R$  [ $\Omega$ ]: Elektrolytwiderstand

$\rho$  [ $\Omega * m$ ]: spezifischer Widerstand

$L$  [S]: Leitwert

$\kappa$  [ $S * m^{-1}$ ]: spezifische Leitfähigkeit

$l/A = A_Z$  ist die Zellkonstante. Sie muß für jede Leitfähigkeitsmeßzelle durch Eichung bestimmt werden. Dies erfolgt durch Widerstandsmessung an einer Eichlösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit  $\kappa_{Eich}$

$$A_Z = \frac{l}{A} = R\kappa_{Eich} \quad (76)$$

$$U = RI \quad ; \quad R = \frac{l}{A}\frac{1}{\kappa} \quad ; \quad U = \frac{l}{A}\frac{1}{\kappa}I \quad (77)$$

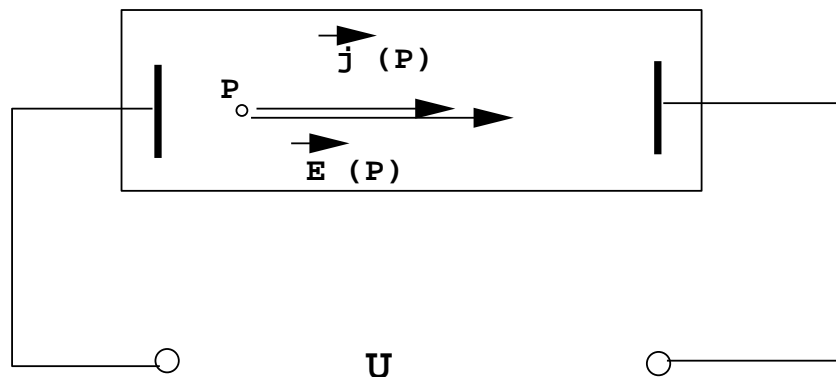
$$\rightarrow \quad \frac{I}{A} = \kappa \frac{U}{l} \quad (78)$$

$I/A = j$  : Elektrische Stromdichte [ $A * m^{-2}$ ]

$U/l = E$  : Elektrische Feldstärke [ $V * m^{-1}$ ]

Elektrische Feldstärke und elektrische Stromdichte sind in jedem Punkt  $P$  des Leiters Vektoren, die verknüpft sind über die Beziehung

$$\vec{j}(P) = \kappa \vec{E}(P) \quad (79)$$



**Abb. 12.11** Stromdichte und Feld in einem Elektrolyten

In homogenen elektrischen Feldern ist  $\vec{E}(P)$  unabhängig vom Ort  $P$ . Es gilt

$$\vec{j} = \kappa \vec{E} \quad (80)$$

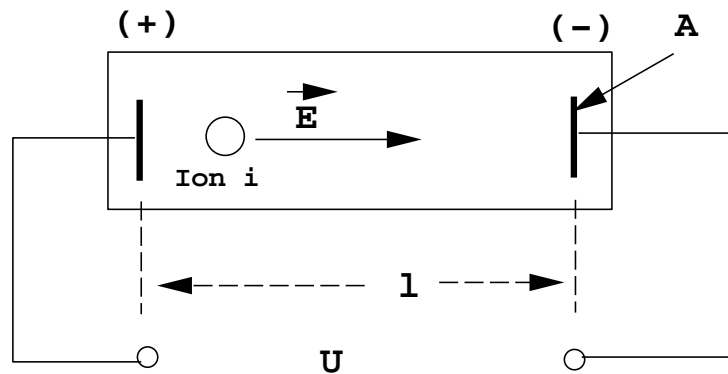


Abb. 12.12 Ionenwanderung unter dem Einfluß eines äußeren Feldes - ideale Leitfähigkeit

$$U = RI \quad (81)$$

$$R = \frac{l}{A} \rho = \frac{l}{A} \frac{1}{\kappa} \quad (82)$$

$l$  : Länge der Elektrolytsäule zwischen den Elektroden - Länge des Ionenleiters  
 $A$  : Oberfläche der Elektroden - Querschnitt des Ionenleiters

Transporteure der elektrischen Ladung sind die Ionen des Elektrolyten:  
 Kationen: (Valenz  $z_+$ , Ladungsbetrag  $z_+e$ )  
 Anionen: (Valenz  $z_-$ , Ladungsbetrag  $z_-e$ )

$$\frac{I}{A} = \kappa \frac{U}{l} \quad \rightarrow \quad \vec{j} = \kappa \vec{E} \quad (83)$$

Die elektrische Stromdichte  $j = I/A$  ist gegeben als

$$\vec{j} = \vec{j}_+ + \vec{j}_- \quad (84)$$

$\vec{j}_+$  ist die Anzahl der positiven Ladungen, die pro Sekunde durch einen Leiterquerschnitt von  $1 \text{ m}^2$  transportiert werden.

$\vec{j}_-$  - entsprechend für negative Ladungen.

Kräfte auf ein Ion in Lösung  
 (idealer Fall - keine Wechselwirkung zwischen den Ionen)

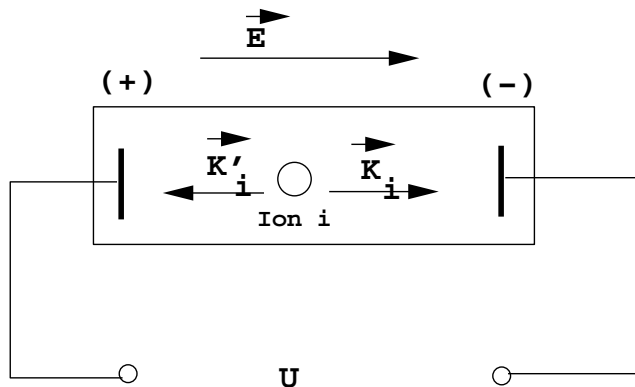


Abb. 12.13 Kräfte auf ein Ion in Lösung - ideale Leitfähigkeit

- $U = 0 \rightarrow \vec{j} = \vec{0}$  (keine gerichtete Bewegung des Ions)
- 1. Bewegungsphase:
  - Die Spannung  $U$  erzeugt am Ort des Ions das Feld  $\vec{E}$ .
  - Im Feld  $\vec{E}$  erfährt das Ion die Kraft  $\vec{K}_i = z_i e \vec{E}$ .
  - Die Bewegung des Ions erfolgt nach  $\vec{K}_i = m_i \vec{b}_i$  mit der Beschleunigung  $\vec{b}_i = d\vec{v}_i/dt$  ( $m_i$  Masse des Ions).
  - Das Lösungsmittel setzt dem Ion einen Reibungswiderstand entgegen. Die Reibungskraft  $\vec{K}'_i = -R_i \vec{v}_i$  ist proportional zur Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  und der äußeren (elektrischen) Kraft  $\vec{K}_i$  entgegengesetzt gerichtet ( $R_i$  - Reibungskoeffizient).
  - Nimmt man das Ion als (makroskopische) Kugel vom Radius  $a_i$  an, so gilt für den Reibungskoeffizienten das Stokes'sche Gesetz  $R_i = 6\pi\eta a_i$  ( $\eta$  ist die Viskosität des Lösungsmittels).
  - Die Reibungskraft wächst, solange das Ion beschleunigt wird. Im stationären Zustand gilt  $\vec{K}_i + \vec{K}'_i = \vec{0}$  und  $\vec{b}_i = \vec{0}$ .
  - Die Dauer der 1. Bewegungsphase ist etwa  $< 10^{-12} s$ .
- 2. Bewegungsphase:
  - Die 2. Bewegungsphase beginnt bei Erreichen des stationären Zustandes, etwa  $10^{-12} s$  nach Einschalten des Stromes. Es gilt

$$\vec{K}_i + \vec{K}'_i = \vec{0} \quad ; \quad \vec{b}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{0} \quad \rightarrow \quad \vec{v}_i = \text{const} \quad (85)$$

- Im stationären Zustand ist

$$z_i e \vec{E} = R_i \vec{v}_i \quad \rightarrow \quad \vec{v}_i = \frac{z_i e}{R_i} \vec{E} \quad (86)$$

Die Größe  $|z_i|e/R_i$  ist ionenspezifisch für ein gegebenes Lösungsmittel. Sie heißt Ionenwanderungsgeschwindigkeit  $u_i$  und wird positiv angegeben

$$u_i = \frac{|z_i|e}{R_i} \quad (87)$$

- Die 2. Bewegungsphase dauert bis zum Abschalten der Spannung an.

### Spezifische Leitfähigkeit

Ionophorer Elektrolyt  $K_{z_+}^{\nu_+} A_{z_-}^{\nu_-}$  sei vollständig dissoziiert.

Elektroneutralität:  $|z_+ \nu_+| = |z_- \nu_-|$

Anionen- und Kationenkonzentration  $c_+ = \nu_+ c$  und  $c_- = \nu_- c$  (Konzentrationsmaß Molarität  $c [mol * m^{-3}]$ ). Zusammenhang mit der Teilchenzahldichte  $\rho_i = N_i/V$ :

$$\rho_i = N_A c_i \quad i = +, - \quad (88)$$

Teilchenzahldichten  $\rho_i$  und Stromdichten  $\vec{j}_i$  hängen zusammen:

$$\vec{j}_i = z_i e \rho_i \vec{v}_i = z_i e \rho_i u_i \vec{E} \quad i = +, - \quad (89)$$

Hieraus folgt für die Gesamtstromdichte  $\vec{j} = \vec{j}_+ + \vec{j}_-$

$$\vec{j} = [z_+ e \rho_+ u_+ + |z_-| e \rho_- u_-] \vec{E} \quad (90)$$

oder

$$\vec{j} = e N_A [z_+ \nu_+ u_+ + |z_-| \nu_- u_-] c \vec{E} \quad (91)$$

Mit der Faraday-Konstanten  $F = e N_A$  und der elektrochemischen Wertigkeit  $n_e = z_+ \nu_+ = |z_-| \nu_-$  folgt auch

$$\vec{j} = F n_e [u_+ + u_-] c \vec{E} \quad ; \quad (\vec{j} = \kappa \vec{E}) \quad (92)$$

und damit für die (ideale) spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = F n_e [u_+ + u_-] c = F n_e c e \left[ \frac{|z_+|}{R_+} + \frac{|z_-|}{R_-} \right] \quad (93)$$

Mit der Definition der Ionenbeweglichkeit  $l_i = F u_i$  und der Einführung der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c = \kappa / (n_e c)$  folgt

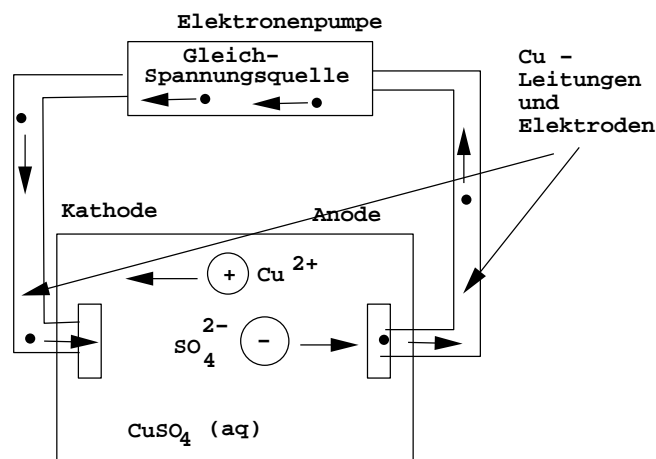
$$\Lambda_c = l_+ + l_- \quad (94)$$

$n_e \Lambda_c = \Lambda$  heißt molare Leitfähigkeit. Die  $l_i$  heißen auch Einzelionenleitfähigkeiten.  $\Lambda_c = l_+ + l_-$  ist Kohlrausch's Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung - korrekt für ideal verdünnte Lösungen.

Zusammenhang mit den Überführungszahlen  $t_i$ :

$$l_i = t_i \Lambda_c \quad (95)$$

## 12.8 Elektrolyse - Faradaysches Gesetz

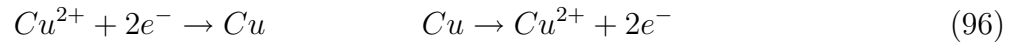


**Abb. 12.13** Zur Elektrolyse - Ladungstransport

- Cu(met) - Leitungen und Elektroden: Ladungstransport durch Elektronen
- $CuSO_4$  - Lösung: Ladungstransport durch  $Cu^{2+}$  - und  $SO_4^{2-}$  - Ionen.
- An der Phasengrenze: Übergang einer Art des Ladungstransports in die andere

Kathodenreaktion

Anodenreaktion



Bilanz: Cu gelangt von der Anode zur Kathode

Gewichtszunahme der Kathode  $m_{Cu}$  = Gewichtsabnahme der Anode  $m_{Cu}$

Die transportierte Ladungsmenge  $Q$  ist

$$Q = n_e F \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} \qquad (97)$$

Dabei sind für den Elektrolyten  $K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$ :

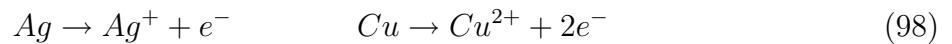
$n_e = |\nu_+ z_+| = |\nu_- z_-|$  die elektrochemische Wertigkeit ( hier  $n_e = 2$  für  $CuSO_4$  ).

$F = eN_A = 96485 C * mol^{-1}$  die Faraday - Konstante

$M_{Cu}$  = Molmasse von Cu

Übergang Elektronenleiter - Ionenleiter

- Fall 1: Anodenmaterial liefert durch Abgabe von Elektronen das Kation ( Auflösung der Anode) - Beispiele:



Das Kathodenmaterial kann sein:

gleich dem Anodenmaterial - Beispiel



verschieden vom Anodenmaterial - Beispiel



In beiden Fällen ist die Kathodenreaktion (Abscheidung an der Kathode)

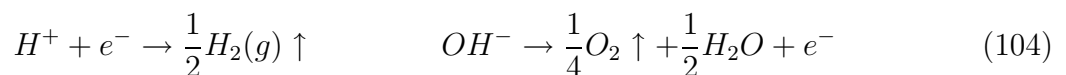


- Fall 2: Elektrolyse mit Zersetzung des Elektrolyten ( Der Elektrolyt liefert die Ionen und die Produkte entweichen gasförmig ). Beispiel:



Kathodenreaktion

Anodenreaktion



Reduktion  
Katolyt basisch

Oxidation  
Anolyt sauer

## 12.9 Überföhrungszahlen

In wäßriger  $CuSO_4$  Lösung wird die Ladung  $Q$  transportiert, davon  $Q_+ = t_+Q$  durch  $Cu^{2+}$  - Ionen und  $Q_- = t_-Q$  durch  $SO_4^{2-}$  - Ionen. Es ist  $t_+ + t_- = 1$ .

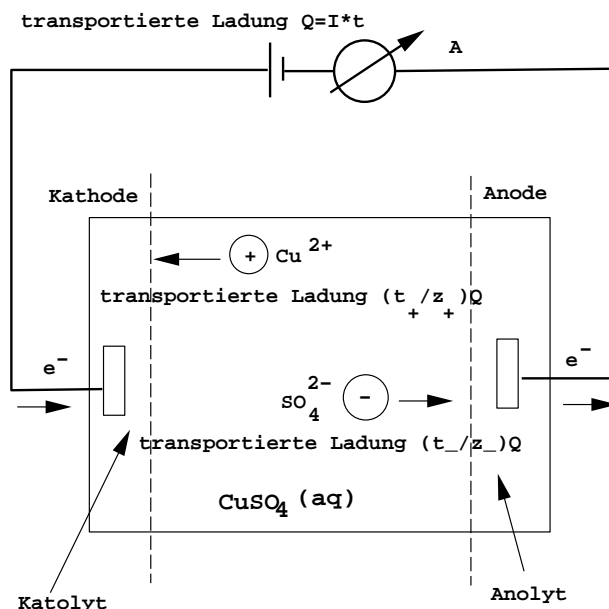


Abb. 12.14 Ladungstransport im Elektrolyten - Überföhrungszahlen

An der Kathode abgeschieden:

In Lösung geht

$$m_{Cu} = \frac{M_{Cu} Q}{n_e F} \quad m_{Cu} = \frac{M_{Cu} Q}{n_e F} \quad (105)$$

In den Kathodenraum

Aus dem Anodenraum

$$m'_{Cu} = m_{Cu} t_+ \quad m'_{Cu} = m_{Cu} t_+ \quad (106)$$

Bilanz im Kathodenraum

$$m'_{Cu} - m_{Cu} = \frac{M_{Cu} Q}{n_e F} (1 - t_+) = m_{Cu} t_- \quad (107)$$

Im Anodenraum gilt die gleiche Bilanz.

Bestimmung der Überföhrungszahl  $t_-$  durch Titration des Anolyten

Vor Einschalten des Elektrolysestromes (Versuchsbeginn) und nach Abschalten des Elektrolysestromes (Versuchsende) werden gleiche Volumina des Anolyten titriert.

Beispiel:

(Cu nach der Elektrolyse - Cu vor der Elektrolyse) -

$$1.4300 \text{ g} - 1.2140 \text{ g} = 0.2610 \text{ g} \quad (108)$$

Während des Elektrolyseprozesses werden an der Kathode 0.3000 g Cu abgeschieden (bestimmt durch Wägung der Kathode).

Bilanz:

In den Anodenraum gelangen durch Auflösung der Anode:  $m_{Cu} = 0.3000 \text{ g}$ .

Aus dem Anodenraum wandern während der Elektrolyse ab:  $m'_{Cu} = 0.3000 \text{ g} - 0.2160 \text{ g} = 0.0840 \text{ g}$ .

$$t_- = \frac{0.3000 - 0.0840}{0.3000} = 0.720 \quad ; \quad t_+ = 1 - t_- = 0.280 \quad (109)$$

Coulometrie:

Aus der abgeschiedenen Elektrolytmasse  $m_{Cu}$  läßt sich die zur Abscheidung erforderliche Ladungsmenge bestimmen

$$Q = n_e F \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (110)$$

und daraus der durch die Elektrolysezelle geflossene Strom  $I = Q/t$  bei konstanter angelegter Spannung.

Anmerkung: Diese sehr genaue Strombestimmung kann zur Eichung von Strommeßgeräten verwendet werden (Silbercoulometer, Kupfercoulometer).

Bei Kenntnis des Leiterquerschnittes  $A$  kann man die Stromdichte  $\vec{j}$  in der Elektrolysezelle bestimmen.

$$|\vec{j}| = j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{t} \frac{1}{A} \quad (111)$$

Wegen

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} \quad ; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q} \quad ; \quad t_+ + t_- = 1 \quad ; \quad Q_+ + Q_- = Q \quad (112)$$

folgt auch

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{j_+}{j_+ + j_-} \quad ; \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{j_-}{j_+ + j_-} \quad ; \quad j = j_+ + j_- \quad (113)$$

Die Überführungszahlen der meisten Ionen in Lösung liegen in der Nähe von 0.5. Bei Säuren und Basen in wäßriger Lösung können extreme Werte vorkommen, die auf einen besonderen Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen schließen lassen. Große Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen deutet auf Komplexbildung hin.

Bei Ionengitterkristallen findet man teils Ionen-, teils Elektronenleitung. Die Stromtransportanteile durch Kationen, Anionen und Elektronen lassen sich durch Messung der Überführungszahlen ermitteln. Es werden mehrere Preßkörper mit geschliffenen Endflächen aufeinandergepreßt. Bei Anlegen eines Feldes macht sich der Stromtransport durch Ionen an den Gewichtsveränderungen der Elektroden bzw. der den Elektroden benachbarten Preßkörper bemerkbar.

In  $AgCl$  erfolgt der Transport durch  $Ag^+$  - Ionen. Die kleinen Metallionen werden schon bei mäßigen Temperaturen beweglich, wogegen das Gitter der größeren  $Cl^-$  - Ionen erhalten bleibt. Das Umgekehrte gilt für die reine Anionenleitung.

$\beta - Ag_2S$  ist überwiegend Elektronenleiter.