

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

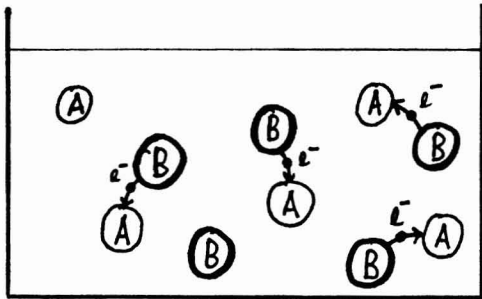
Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

298

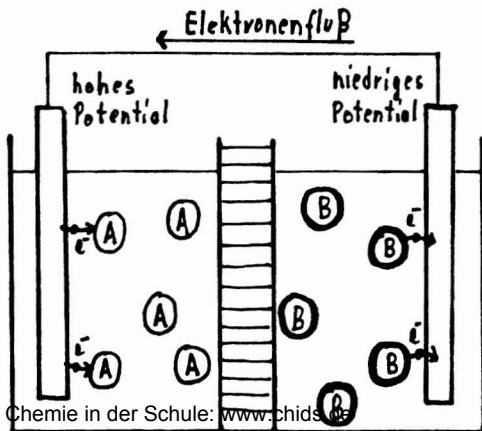
Elektrochemische Zellen und elektrochemische Stromerzeugung

1. Die Rolle von Elektroden
2. Die Normalwasserstoffelektrode
3. Der Bleiakкумуляtor
4. Das Leclanche'-Element

1. Die Rolle von Elektroden

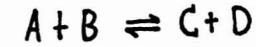


a) Elektronenübertragung in einem Gemisch aus Oxidationsmittel und Reduktionsmittel



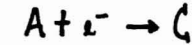
b) Der gerichtete Charakter der Elektronenübertragung in einer elektrochemischen Zelle.

Viele Reaktionen der Form



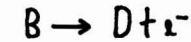
können als aus zwei Schritten zusammengesetzt betrachtet werden, nämlich

1. einem Reduktions- oder Elektronenaufnahmeschritt



und

2. einem Oxidations- oder Elektronenabgabeschritt



Eine Möglichkeit, diese Reaktion ablaufen zu lassen, ist die Reaktanten A und B zu mischen. Dabei wird das Elektron, das von B beim Oxidationsschritt freigesetzt wird, auf ein benachbartes A-Teilchen übertragen. In dem Gemisch ist die räumliche Richtung der Elektronenübertragungen zufällig und es wird keine nutzbare elektrische Arbeit geleistet (siehe Abb. 1.a)).

Eine andere Möglichkeit, die Reaktion durchzuführen, ist, die Teilchenarten A und B getrennt zu halten, aber sie durch einen Stromkreis zu verbinden (siehe Abb. 1.b)). In diesem Fall gibt B sein Elektron an die eine Elektrode ab und A nimmt es von der anderen auf.

Sind die beiden Elektroden durch einen Draht verbunden, können die Elektronen von der einen Elektrode, wo sie von B geliefert werden, zur anderen transportiert werden, wo sie von A aufgenommen werden.

Die Beobachtung, daß ein elektrischer Strom von der einen Elektrode der elektrochemischen Zelle zur anderen fließt, zeigt an, daß die beiden Elektroden auf unterschiedlichem elektrischen Potential liegen. Wie läßt sich das erklären?

Zunächst denken wir uns den äußeren Stromkreis weg. In unserem Fall hat die Teilchenart A ein stärkeres Bestreben, Elektronen aus dem Elektrodenmaterial zu entnehmen als B. Dadurch entsteht an der linken (siehe Abb. 1.b)) Elektrode gegenüber der rechten ein Elektronenunterdruck. Aus der Definition des elektrischen Potentials ergibt sich, daß eine Elektrode mit geringerem Elektronendruck gegenüber einer mit größerem Elektronendruck auf höherem elektrischen Potential liegt.

Schließen wir einen äußeren Stromkreis, so fließen die Elektronen spontan von der Elektrode höheren Elektronendrucks (niedrigen Potentials) zur Elektrode niedrigen Elektronendrucks (hohen Potentials). Rechts werden Elektronen durch fortschreitende Oxidation von B nachgeliefert, links durch fortschreitende Reduktion durch A - Teilchen wiederentnommen.

Bieten wir den Elektronen also einen Leiter zwischen den beiden Elektroden an, so ist die Elektrode mit hohem Potential (+ - Pol): Ort der spontanen Reduktion

Elektrode mit niedrigem Potential (- - Pol): Ort der spontanen Oxidation

Versuch 1a: Oxidation von Jodid durch Brom durch Mischen der Reaktanten

Einige Tropfen Bromwasser werden stark verdünnt und zu einer wässr. Lösung von sehr wenig KJ gegeben.

Beobachtung: Beim Zusammengießen färbt sich die Lösung gelbbraun.

Deutung: Jodidionen sind zu Jod oxidiert worden (Braunfärbung durch entstandenes Jod). Gleichzeitig muß Brom zu reduziert worden sein.

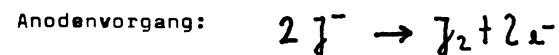
Nachweis von Jod: Einige Tropfen der gelbbraunen Lösung werden verdünnt und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt. Blaufärbung indiziert Jod.

Versuch 1b: Oxidation von Jodid durch Brom in einer elektrochemischen Zelle

Bei einem dreischenkigen U - Rohr, dessen drei Schenkel durch zwei Diaphragmen voneinander getrennt sind, gibt man in den mittleren Schenkel konz. Kaliumnitrat - Lösung bis ca 2 cm unter Rand. Sodann füllt man in einen der beiden äußeren Schenkel bis auf die gleiche Höhe 1m Kaliumjodid - Lösung und gleichzeitig in den anderen Bromwasser (Abzug; Gummihandschuhe). Man taucht in die beiden äußeren Schenkel Pt - Spiralen als Elektroden und verschließt diese beiden Schenkel mittels Stopfen dicht, aber so, daß die beiden Platinelektroden Zuleitungen von außen haben. Mit den Zuleitungen verbindet man die beiden Elektroden über einen Amperenmeter.

Beobachtungen: Es fließt ein Strom (kleiner Meßbereich); nach einigen Minuten zeigt sich in der KJ - Lösung in der Nähe der Elektrode eine Braunfärbung; eine Spannungsmessung ergibt eine Spannung zwischen den beiden Elektroden von ca 0,6 V, wobei die Elektrode im Bromwasser an den (+) - Eingang des Meßinstruments angeschlossen werden muß.

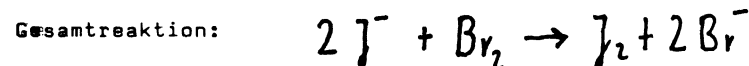
Deutung: Da eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden besteht, fließen Elektronen durch den äußeren Leiter. An der Anode wird J^- zu Jod oxidiert (Braunfärbung).



An der Kathode muß die Reduktion von Brom zu Br^- ablaufen.



Diese Halbreaktionen addieren sich zur Gesamtreaktion unserer elektrochemischen Zelle.



Die Reaktion läuft bis zu einem Gleichgewichtszustand (bis Strom und Spannung auf Null abgesunken sind). Das Gleichgewicht liegt sehr weit rechts.

Die konz. Kaliumnitrat - Lösung im mittleren Schenkel fungiert als Salzbrücke zwischen den beiden Halbzellen.

Sinn einer Salzbrücke:

Damit sich eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden einer elektrochemischen Zelle aufbauen kann, muß dafür Sorge getragen werden, daß die Lösungen elektrisch neutral bleiben, was am besten mittels einer sog. Salzbrücke zwischen den Halbzellen bewerkstelligt wird (besser als nur ein Diaphragma wie in Abb. 1.b)).

2. Die Normalwasserstoffelektrode

Definition der elektromotorischen Kraft (EMK):

Die elektromotorische Kraft einer Zelle U_{Zelle} ist der Grenzwert, den die Potentialdifferenz ΔU annimmt, wenn die Stromstärke gegen Null geht.

Vorteil der Kenntnis der Einzelpotentiale (Elektrodenpotentiale) von Halbzellen:

Es wäre sehr unpraktisch, alle experimentellen Werte für die EMK der verschiedensten Kombinationen von Halbzellen in Tabellenwerken zusammenzufassen. Sehr viel vorteilhafter wäre es, statt dessen die Einzelpotentiale aller Halbzellen zu tabellieren; man könnte dann die EMK beliebig zusammengestellter Zellen einfach aus der Differenz dieser Elektrodenpotentiale berechnen.

Die Normalwasserstoffelektrode (NWE):

Es ist unmöglich, absolute Eigenpotentiale (Elektrodenpotentiale) zu messen. Die praktische Seite dieses Problems kann man lösen, indem man alle Elektrodenpotentiale auf die gleiche Standardelektrode bezieht. Durch eine internationale Übereinkunft wurde die Normalwasserstoffelektrode (NWE) als Bezugselektrode gewählt. Ihr Potential wurde zu $U^0 = 0$ festgelegt. Dieses Potential besitzt eine platiniierte Platinelektrode, die im Gleichgewicht mit einer Lösung der Wasserstoffionenaktivität von 1 und außerdem im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff unter dem Druck von 1 atm steht.

Versuch 2: Bau einer improvisierten Normalwasserstoffelektrode

In einem mit 1 m Salzsäure gefüllten großen Becherglas steht ein ebenfalls mit der Säure gefüllter Tonzylinder. In das Becherglas taucht ein Platinnetz, das mit dem negativen Pol einer Gleichspannungsquelle verbunden ist; an den positiven Pol ist ein Graphitstab angeschlossen, der sich in dem Tonzylinder befindet. Man schickt etwa 3 Min. lang einen elektrolysierenden Strom durch die Salzsäure, so daß am Platinnetz eine mäßige Gasentwicklung (Wasserstoff) stattfindet.

Nach Abschalten der Spannungsquelle stellt das Platinnetz so lange eine vereinfachte NWE dar, wie es in die Säure taucht und mit Wasserstoffbläschen behaftet ist.

Da bei der Elektrolyse an der Graphitelektrode Chlorgas entsteht, muß im Abzug gearbeitet werden. Anschließend erfüllt diese Halbzelle keine Funktion mehr, und der Tonzylinder samt Inhalt kann entfernt werden.

Bestimmung des Elektrodenpotentials U einer Elektrode X:

Wenn wir irgendeine Elektrode X mit der NWE zu einer elektrochemischen Zelle zusammenstellen, dann nennen wir die EMK dieser Anordnung das Elektrodenpotential U der Elektrode X. Wenn die fragliche Elektrode in Kombination mit der NWE den positiven Pol bildet, nennen wir das Potential dieser Elektrode positiv; entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall.

Das Normalpotential der Elektrode X:

Wenn die fragliche Elektrode in obiger Anordnung unter Standardbedingungen betrieben wird (T = 25 C, Aktivität der an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionen = 1), ist das so bestimmte Potential das Normalpotential U^0 dieser Elektrode. Solche Normalpotentiale findet man tabelliert. Das unter anderen Bedingungen herrschende Elektrodenpotential läßt sich aus der Nernst'schen Gleichung berechnen.

Ausgewählte Standardreduktionspotentiale

(Auszug aus Dickerson - Gray - Haight: Prinzipien der Chemie, de Gruyter, Berlin 1978)

in saurer Lösung

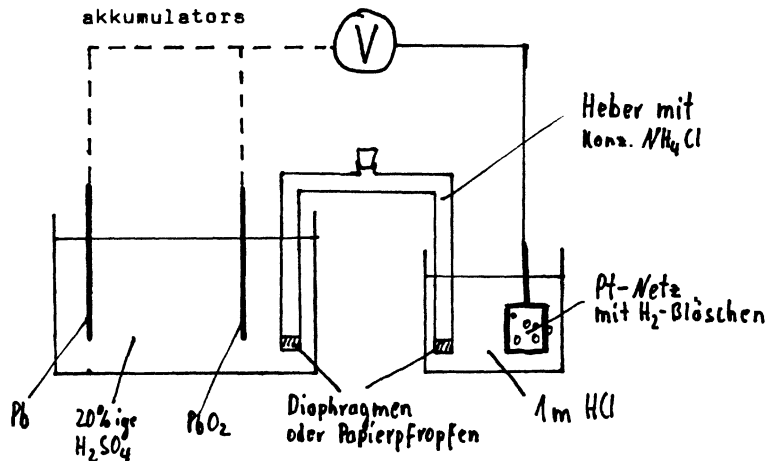
	<u>Halbreaktion</u>	<u>U/V</u>
I)	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,69
II)	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
III)	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
IV)	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76

3. Der Bleiakкумуляtor

Aufbau und Formierung eines Bleiakкумуляtors:

Taucht man zwei Bleiplatten (ca 5cm x 10cm) in 20%ige Schwefelsäure und schickt einen elektrolysierenden Strom ($I = \text{ca } 0,5 \text{ A}$) durch die Zelle, so wird an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff entwickelt. Nach einiger Zeit entsteht an der Anode ein brauner Überzug von Blei(IV)-oxid. Kehrt man die Stromrichtung um, so wird an der PbO_2 -Elektrode Wasserstoff abgeschieden, der das Oxid zu fein verteiltem Blei reduziert; an der anderen Elektrode entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff Bleidioxid. Wiederholt man die Elektrolyse in beiden Richtungen einige Male, so erhält man auf der einen Elektrode einen stärkeren PbO_2 -Überzug und auf der anderen einen Überzug von fein verteiltem Blei. Die Zelle ist zu einem Bleiakкумуляtor "formiert" worden.

Versuch 3a: Messung der Einzelpotentiale des geladenen Bleiakкумуляtors



Wir verbinden unsere vereinfachte NWE und die Akkumulatorsäure mit einer Salzbrücke. Sodann messen wir die Spannung zwischen NWE und Pb - Elektrode. Wir erhalten für die Pb - Elektrode ein Einzelpotential von $U = -0,35 \text{ V}$. Dann messen wir die Spannung zwischen NWE und PbO_2 - Elektrode. Wir erhalten für die PbO_2 - Elektrode ein Einzelpotential von $U = +1,6 \text{ V}$. Diese Ergebnisse stimmen ziemlich mit den Normalpotentialen der

Halbreaktionen I und III unserer Tabelle überein. Die Abweichung von einigen % hat u.z. folgende Gründe:

- die Aktivität der H^+ und SO_4^{2-} - Ionen ist stark von 1 verschieden, was nach der Nernst'schen Gleichung eine gewisse Abweichung vom Normalpotential ausmacht.
- wir verwenden als Elektrodenmaterial der NWE Platin statt platinisiertem Platin.
- wir messen nicht im stromlosen Zustand, da der Innenwiderstand unseres Voltmeters nicht unendlich groß ist.

Versuch 3b: Messung der Zellspannung des Bleiakкумуляtors

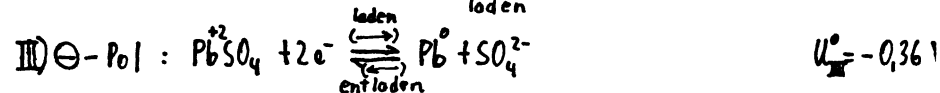
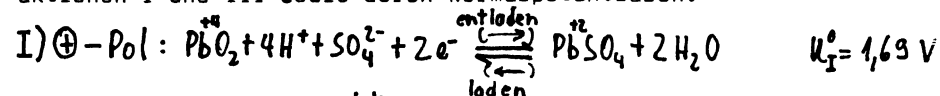
Dazu schließen wir die Pb - Elektrode an den \ominus - Eingang des Voltmeters an, und die PbO_2 - Elektrode an den \oplus - Eingang.

Wir messen: $U_{\text{Zelle}} = 2,0 \text{ V}$

Man sieht, daß dies der Differenz zwischen den Einzelpotentialen entspricht.

Chemische Vorgänge im Bleiakкумуляtor :

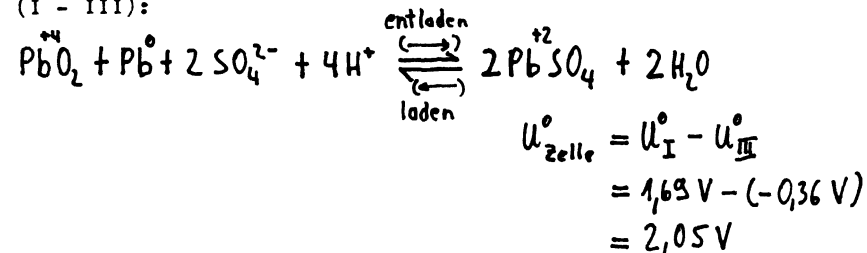
Die chemischen Vorgänge im Bleiakku ergeben sich aus den Halbreaktionen I und III sowie deren Normalpotentialen.



Wir wissen bereits, daß die Elektrode mit dem höheren Potential den \oplus - Pol darstellt, und daß hier der Ort der spontanen Reduktion ist, während die Elektrode mit dem niedrigeren Potential den \ominus - Pol darstellt und hier der Ort der spontanen Oxidation ist.

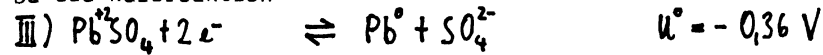
Die jeweils umgekehrte Reaktion wird beim Ladevorgang durch Elektrolyse erzwungen.

Gesamtreaktion und EMK erhalten wir also durch die Subtraktion (I - III):

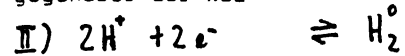


Die Überspannung des Wasserstoffs an Blei:

Da die Halbreaktion



gegenüber der NWE



ein niedrigeres Potential hat, bestand bei der Bestimmung des Einzelpotentials der Pb - Elektrode die Tendenz, daß an der Bleiplatte Blei zu Bleisulfat oxidiert wird, während an der NWE Protonen zu H₂ reduziert werden. Da die Pb - Platte in 20%ige Schwefelsäure taucht, in der bekanntlich eine hohe Protonenkonzentration vorliegt, könnte man erwarten, daß sich das Blei mit der Schwefelsäure unter H₂ - Entwicklung zu Bleisulfat umsetzt. Dieser Vorgang wird nun aber nicht beobachtet. Man sagt, Wasserstoff zeigt an Blei eine Überspannung und zwar eine Überspannung von mehr als 0,36 V.

Der Grund liegt darin, daß zwar die Tendenz zu obiger Reaktion besteht, daß aber einer oder mehrere Schritte in dem komplizierten Mechanismus der Entladung der H₃₀⁺ - Ionen an der Bleioberfläche kinetisch stark gehemmt sind.

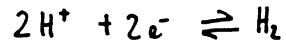
In der Elektrochemie zeigen viele Gase an vielen Elektrodenmaterialien mehr oder weniger große Überspannungen.

Versuch 3c: Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Elektrodenmaterial

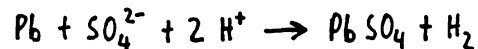
Wir berühren die Pb - Elektrode in der Schwefelsäure mit einem Platindraht.

Beobachtung: Man beobachtet eine starke Gasentwicklung am Draht.

Deutung: Wir bieten eine für die Kinetik der Reaktion



günstige Oberfläche an. Daher läuft jetzt die Redoxreaktion



zügig ab.

ELEKTROCHEMISCHE STROMERZEUGUNG

Von der Unzahl elektrochemischer Zellen haben sich nur wenige als für die praktische Stromerzeugung vorteilhaft herauskristallisiert. Die in der Praxis gebräuchlichen Stromquellen lassen sich in drei Gruppen einteilen.

I. Akkumulatoren

Sie speichern von außen zugeführte elektrische Arbeit in Form von chemischer Energie, die bei Bedarf wieder in Form von elektrischer Energie abgegeben wird. Theoretisch kann jede reversibel arbeitende elektrochemische Zelle als Akkumulator eingerichtet werden. Praktisch ist die Auswahl vor allem durch die Forderung eingeschränkt, daß nur ein Elektrolyt verwendet werden soll.

Verbreitetster Vertreter dieser Klasse ist der Bleiakkumulator, z.B. als Auto"batterie" (unkorrekte Bezeichnung!).

II. Batterien

Ihre Zellenreaktion ist irreversibel. Sie sind nicht mehr verwendbar, wenn ihre aktive Masse verbraucht ist.

Prominentester Vertreter dieser Gruppe ist das Leclanche'-Element in seiner Variante als Trockenelement.

III. Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Zelle, bei der die Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt werden; als solche dienen konventionelle Brennstoffe oder daraus hergestellte Produkte und Oxidationsmittel.

4. Das Leclanche'-Element

Das Leclanche'-Element ist eine elektrochemische Zelle, bei der ein Zinkblech den ⊖ - Pol bildet und ein Graphitstab in einer Graphit/Braunstein - Masse den ⊕ - Pol. Als gemeinsamer Elektrolyt wird Ammoniumchlorid - Lösung verwendet. Da Zink und Kohlestab fest vorliegen, die C/MnO₂ - Masse wegen eines gewissen notwendigen Elektrolytgehalts immerhin als Paste, muß man nur noch den Elektrolyten fixieren, um die Grundlage einer

transportablen, in beliebiger Lage funktionierenden Stromquelle zu haben.

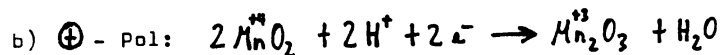
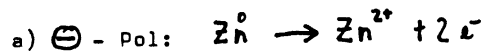
Nachbau eines Leclanche'-Elements:

In ein 600 ml Becherglas (hohe Form) wird eine Tonzelle gestellt. Der Raum zwischen der Innenwand des Becherglases und der Außenwand der Tonzelle wird mit einem Brei aus 250 g NH_4Cl , 100 g Stärke und 100 g ZnCl_2 mit wenig Wasser gefüllt. Die Tonzelle füllt man mit einem Brei aus 150 g MnO_2 und 250 g Aktivkohle, gepulvert, mit wenig Wasser. Jeder Brei muß mit einem Glasstab fest zusammengedrückt werden. In den äußeren Brei steckt man ein geschmirgeltes Zinkblech, in den inneren Brei einen Graphitstab. Diese Anordnung bleibt etliche Tage funktionstüchtig.

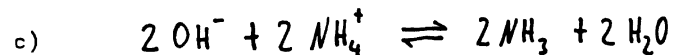
Versuch 4a: Das Leclanche'-Element als Spannungs- und Stromquelle

Zwischen den beiden Polen unseres Nachbaus kann nun über ein Voltmeter die Spannung gemessen (ca 1,3 bis 1,5 V) oder ein Spielzeugmotor als Stromverbraucher angeschlossen werden.

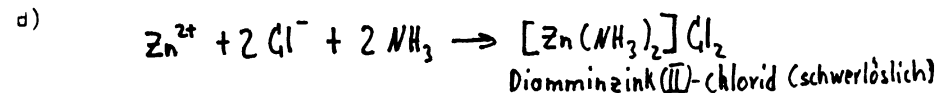
Chemische Vorgänge im Leclanche'-Element:



Die Protonen in Gleichung b) stammen aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers. Die zurückbleibenden OH^- -Ionen leiten Sekundärreaktionen ein:



und

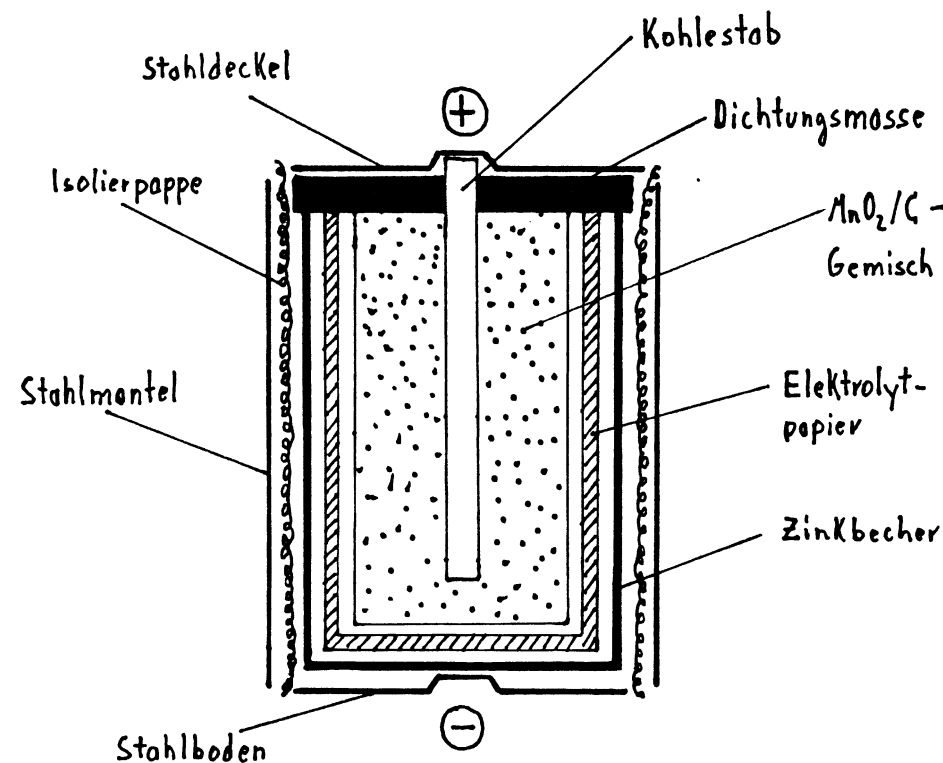


Vor allem weil ein Großteil des nach Gleichung c) entstehenden Ammoniaks nicht nach Gleichung d) gebunden wird, sondern entweicht, ist die Zellenreaktion irreversibel.

Das Leclanche'-Element als Trockenelement stellt nun das Grundelement der meisten käuflichen Batterien dar.

Schnitt durch eine Monozelle:

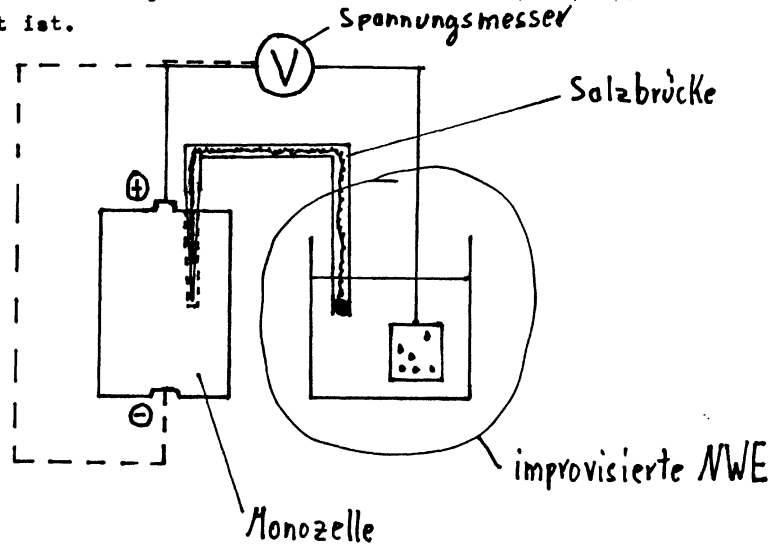
Als handfestes Anschauungsobjekt eignet sich eine vertikal durchgesägte, verbrauchte (daher innen trockene), handelsübliche Monozelle (Schraubstock, kleine Eisensäge).



Stahldeckel, -mantel und -boden sowie die Isolierpappe dienen als Stoß- und Korrosionsschutz.

Versuch 4b: Messung der Einzelpotentiale an einer Monozelle

Als NWE verwenden wir die vereinfachte NWE aus Versuch 2. Als Salzbrücke verwenden wir ein U - Glasrohr mit einer ausgezogenen Spitze, das mit einem durchgehenden Glaswollefaden und konzentrierter Ammoniumchlorid - Lösung gefüllt ist und dessen weite Öffnung zusätzlich durch einen Papierpfropfen verstopft ist.



In eine frische Monozelle stößt man in der Nähe des Graphitstabs durch den Deckel ein Loch bis in die MnO_2/C - Masse. Dann verbindet man die Batterie über eine Salzbrücke mit der NWE. Durch eine Spannungsmessung zwischen dem \oplus - Pol bzw. dem \ominus - Pol der Monozelle einerseits und der NWE andererseits erhalten wir die Einzelpotentiale der Batteriepole.

Wir messen:

Zn - Elektrode: $U \approx -0,75$ V

C - Elektrode: $U \approx +0,65$ V

Die Differenz beträgt also ca 1,4 V. Eine direkte Messung der Batteriespannung ergibt: $\Delta U \approx 1,5$ V.

Das Potential der Zn - Elektrode kommt dem Normalpotential der Halbreaktion IV unserer Tabelle nahe:

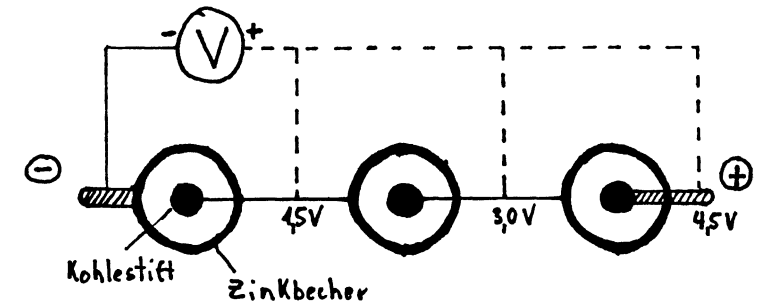


Die Verhältnisse an der MnO_2/C - Elektrode sind dagegen sehr

Durch Reihenschaltung von Einzelelementen kann man Batteriespannungen in der Größe von ganzzahligen Vielfachen von 1,5 V erhalten.

Versuch 4c: Reihenschaltung von Elementen in einer 4,5 V Taschenlampenbatterie

Bei vielen 4,5 V Taschenlampenbatterien läßt sich mit einem Schraubenzieher oder Ähnlichem leicht der Deckel entfernen. In dem Plastikgehäuse befinden sich drei in Reihe geschaltete Einzelelemente, an denen man nach unterer Skizze die Spannungsaddition demonstrieren kann.



Verwendete Literatur:

H.R.Christen.....Grundlagen der allg. u. anorganischen Chemie; Salle u. Sauerländer
 Dickerson/Gray/Haight...Prinzipien der Chemie; 1. Auflage; de Gruyter; Berlin, New York; 1978
 Moore/Hummel.....Physikalische Chemie; 2. Auflage; de Gruyter; Berlin, New York; 1976
 P.W. Atkins.....Physical Chemistry; Oxford University Press; Reprinted 1979
 Bukatsch/Glückner.....Experimentelle Schulchemie, Physikalische Chemie I; Aulis Verlag Deubner & Co KG; Köln 1972
 Phywe Schriftenreihe....Die Chemie in Versuchen, Anorganische Chemie; Industrie - Druck GmbH, Göttingen