

3.4. Aufgaben zur Elektrochemie

Aufgabe 1: Redoxreihe der Metalle

Vergleiche die Metalle Zink und Kupfer bzw. ihre Ionen Cu^{2+} und Zn^{2+} hinsichtlich ihres edlen bzw. unedlen Charakters, als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel und hinsichtlich ihrer Ionisierungsenergie.

Aufgabe 2: Die erweiterte Redoxreihe

Skizziere den Aufbau der folgenden Zellen, formuliere die Elektrodenreaktionen und gib die Zellspannung U^0 unter Normalbedingungen an.

- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{I}^-|\text{I}_2$
- $\text{I}^-|\text{I}_2||\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$
- $\text{I}^-|\text{I}_2||\text{Ag}|\text{Ag}^+$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$
- $\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+|\text{MnO}_2||\text{MnO}_2|\text{MnO}_4^-, \text{H}^+$

Aufgabe 3: Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

Berechne die Zellspannung U der folgenden Zellen für die angegebenen Konzentrationen.

- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(2 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(2 \text{ mol/l})$
- $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(2 \text{ mol/l})$
- $\text{I}^-(2 \text{ mol/l})|\text{I}_2||\text{Cl}^-(0,0001 \text{ mol/l})|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cl}^-(0,0001 \text{ mol/l})|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})$
- $\text{Mn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l}), \text{H}^+(2 \text{ mol/l})|\text{MnO}_2||\text{MnO}_2|\text{MnO}_4^-(0,1 \text{ mol/l}), \text{H}^+(2 \text{ mol/l})$

Aufgabe 4: Batterien (www.ict.fhg.de/deutsch/scope/ae/bg.html)

Beschreibe die folgenden galvanischen Zellen mit einer Skizze in U-Rohr-Darstellung und den Gleichungen für Oxidation und Reduktion. Berechne die Zellspannung U^0 mit Hilfe der Redoxreihe und vergleiche mit dem tatsächlichen Wert. Wie lassen sich die Abweichungen erklären?

- Leclanché-Zelle
- Alkali-Mangan-Zelle
- Quecksilberoxid-Knopfzelle
- Silberoxid-Knopfzelle
- Zink-Luft-Zelle

Aufgabe 5: Korrosion und Lokalelemente

Skizziere die Anordnung und formuliere die Redoxreaktionen für die folgenden Vorgänge:

- Korrosion von Eisen durch Sauerstoff
- Eisen-Kupfer-Lokalelement
- Korrosionsschutz bei Weißblech
- Korrosionsschutz bei Zinkblech

Aufgabe 6: Elektrolyse

Beschreibe die folgenden Elektrolysen mit einer Skizze in U-Rohr-Darstellung und Angabe der Gleichungen für Oxidation und Reduktion. Berechne außerdem die theoretische Zersetzungsspannung.

- Elektrolytische Gewinnung von Aluminium aus Bauxit
- Chloralkalielektrolyse
- Elektrolytische Gewinnung von Reinkupfer aus Messing

Aufgabe 7: Akkumulatoren (www.ict.fhg.de/deutsch/scope/ae/bg.html)

Beschreibe den Aufbau der folgenden Akkumulatoren in U-Rohr-Darstellung und formuliere die Gleichungen für Lade- und Entladevorgang. Berechne die Zellspannung U^0 mit Hilfe der Redoxreihe und vergleiche mit dem tatsächlichen Wert. Wie lassen sich die Abweichungen erklären? Gib außerdem die maximale Ladespannung an und begründe.

- Knallgaszelle bei pH 0 und pH 5
- Chlorknallgaszelle geladen (pH 14, $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$) und entladen (pH 7, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l}$)
- Bleiakku geladen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$) und entladen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$)
- Ni-Cd-Akku geladen ($[\text{OH}^-] = 5 \text{ mol/l}$) und entladen ($[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$)
- Ni-MH-Akku
- Li-Ionen-Akku

3.4. Lösungen zu den Aufgaben zur Elektrochemie

Aufgabe 1: Redoxreihe der Metalle

Zink ist unedler, hat die kleinere Ionisierungsenergie, wird leichter oxidiert und ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Kupfer. Cu^{2+} -Ionen werden dafür leichter reduziert als Zn^{2+} -Ionen und sind stärkere Oxidationsmittel.

Aufgabe 2: Die erweiterte Redoxreihe

- a) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,54 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,30 \text{ V}$
- b) **Anode:** $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,82 \text{ V}$
- c) **Anode:** $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$ (Red);
 $U^0 = 0,80 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,36 \text{ V}$
- d) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 2,12 \text{ V}$
- e) **Anode:** $3 \text{Mn}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{MnO}_2 + 12 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$,
Kathode: $2 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $U^0 = 1,68 \text{ V} - 1,21 \text{ V} = 0,47 \text{ V}$

Aufgabe 3 : Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

- a) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 1,11 \text{ V}$
- b) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2) = 0,98 \text{ V}$
- c) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2 - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 1,24 \text{ V}$
- d) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2 - (0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 0,13 \text{ V}$
- e) $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (0,54 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{2^2}) = 1,07 \text{ V}$
- f) $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 2,47 \text{ V}$
- g) $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \log (0,1 \cdot 2^4) - (1,21 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{2^4}{10^{-4}}) = 0,32 \text{ V}$

Aufgabe 4: Batterien, Korrosion und Lokalelemente

- a) **Anode:** gering entladen $\text{Zn} + 4 \text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$,
stark entladen $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Kathode** gering entladen $2 \text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{NH}_3$;
stark entladen $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$

$U^0 = 0,20 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,42 \text{ V}$ für stark entladene Zustand, tatsächlich zu Beginn mindestens 1,5 V

Aufbau: Der Minuspol besteht aus einem Zinkbecher, der beim Entladevorgang teilweise aufgelöst wird und deshalb von einem Stahlmantel umgeben ist. Der Pluspol ist ein Graphitstab in der Mitte, der von MnO_2 -Pulver und dem Separator aus Pappe umgeben ist .

Elektrolyt: ges. NH_4Cl -Lösung. Die benötigten Protonen werden zunächst durch NH_4^+ und dann durch H_2O geliefert. Durch den Abbau des Wassers trocknet die Batterie beim Entladevorgang aus (**Trockenbatterie**)

- b) **Anode:** gering entladen $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$,
stark entladen $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Kathode entladen $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO(OH)} + 2 \text{OH}^-$;
 $U^0 = 0,20 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,42 \text{ V}$ für stark entladene Zustand, tatsächlich zu Beginn mindestens 1,5 V
Aufbau: Der Minuspol besteht aus einem Messingnagel, der in einen Kern aus gepresstem Zinkpulver sitzt. Der Pluspol besteht aus Graphitpulver am Gehäuseerand („inside-out-design“, vgl. Leclanché-Element!).
Elektrolyt: Kalilauge mit pH 14,4. Durch den Abbau des Wassers trocknet die Batterie beim Entladevorgang aus (**Trockenbatterie**)
- c) **Anode:** $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge
 $U^0 = 0,79 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 2,01 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,30 V, da die an den Elektroden gebildeten Produkte Hg und Zn(OH)_2 durch den halbfesten Elektrolyten nur schlecht abgeführt werden und die weitere Reaktion hemmen
- d) **Anode:** $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge.
 $U^0 = 0,80 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 2,02 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,50 V wegen halbfestem Elektrolyten (s.o.)
- e) **Anode:** $2 \text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Zn(OH)}_2 + 4 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,62 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,50 V wegen halbfestem Elektrolyten (s.o.)

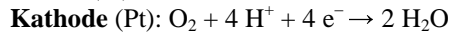
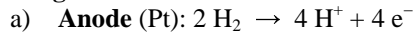
Aufgabe 5: Korrosion und Lokalelemente

- a) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (z.B. Graphit): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$
- b) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (Kupfer): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$ (vgl. Korrosion)
- c) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (Zinn): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$ (vgl. Korrosion)
- d) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode:** $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,16 \text{ V}$ (vgl. Zink-Luft-Batterie)

Aufgabe 6: Elektrolyse

- a) **Anode** (Graphit): $3 \text{C}^{\pm 0} + 6 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}^{+IV}\text{O}_2 + 12 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Graphit): $4 \text{Al}^{3+} + 12 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Al}$ (Red);
 $U^0 = ? \text{ V} - (-1,67) \text{ V} = ? \text{ V}$ (Schmelzpunkterniedrigung von ca. 2050 °C auf ca. 950°C durch Zugabe von Kryolith Na_3AlF_6 , Spannung $U = 5 \text{ V}$, Stromstärke $I = 200\,000 \text{ A}$)
- b) **Anode** (Graphit): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Graphit): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-0,83) \text{ V} = 2,19 \text{ V}$ (Keine O_2 -Bildung wegen Überspannung von O_2 an Graphit)
Zum Vergleich: Schmelzelektrolyse von NaCl:
Anode: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-2,71) \text{ V} = 4,04 \text{ V}$
- c) **Anode** (Rohkupfer): $2 \text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Reinkupfer): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (Red);
 $\text{Me} = \text{Cu}$ und unedlere Verunreinigungen Fe, Spannung $U = 0,3 \text{ V}$

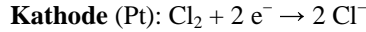
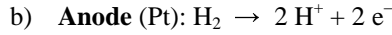
Aufgabe 7: Akkumulatoren



Elektrolyt: 1 m H_2SO_4

pH 0: $U^0 = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log 1^4 - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 1^2) = 1,23 \text{ V}$

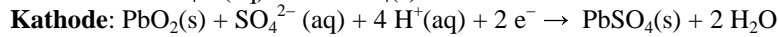
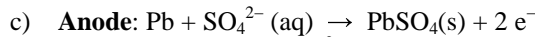
pH 5: $U^0 = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log (10^{-5})^4 - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-5})^2) = 1,23 \text{ V}$



Elektrolyt: 1 m KOH

geladen: pH 0: $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-14})^2) = 2,42 \text{ V}$

entladen: pH 3: $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{1^2} - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-7})^2) = 1,77 \text{ V}$

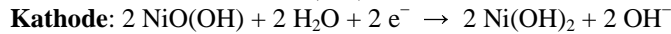


Elektrolyt: 2 m $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \text{ mol/l}$ und $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol/l}$.

geladen: $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log(2 \cdot 4^4) - (-0,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{2}) = 2,13 \text{ V}$

entladen: $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log(0,1 \cdot 0,2^4) - (-0,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,1}) = 1,93 \text{ V}$

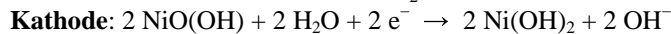
Beim Befüllen des Akkus mit Schwefelsäure wird die Pb-Kathode zunächst durch H^+ oxidiert. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$. Das dabei gebildete PbSO_4 haftet an der Kathode und blockiert H^+ , lässt aber SO_4^{2-} passieren. Aufgrund dieser selektiven Ionendurchlässigkeit wird einerseits die Zersetzung der Pb-Kathode durch die Säure verhindert und andererseits das Laden des Akkus durch Spannungsumkehr ermöglicht. **Gasdichte Akkus** enthalten zusätzlich eine winzige spezielle Pt-Elektrode zur kontrollierten „Rekombination“ des beim Überladen entstehenden Knallgases. Entladene Akkus (Starterbatterie!) frieren wegen des verminderten Schwefelsäuregehaltes leichter ein.



Elektrolyt: Mit Stärke verdickte KOH

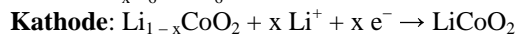
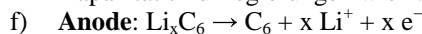
$U^0 = 0,49 \text{ V} + -(-0,71 \text{ V}) = 1,2 \text{ V}$ unabhängig vom pH-Wert

Gasdichte Akkus enthalten neben der „Rekombinationselektrode“ (s.o.) eine überdimensionierte Cd-Anode, die überschüssigen O_2 in Form von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bindet. Beim Überladen wird zunächst an der überdimensionierten Cd-Elektrode ebenfalls im Überschuss vorhandenes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ weiter reduziert, während an der vollständig oxidierten $\text{NiO}(\text{OH})$ -Elektrode bereits OH^- zu O_2 oxidiert wird. Der Sauerstoff diffundiert zur Cd-Elektrode und oxidiert dieses wiederum zu $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Dadurch kann der Akku theoretisch beliebig lange geladen werden. Praktisch wird der Akku dadurch geschädigt, weil gelöste $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Komplexe ebenfalls zur Cd-Elektrode wandern und dort zu Ni reduziert werden. Das an der Cd-Elektrode gebildete Ni lagert sich dort ein und bildet die deutliche edlere Legierung $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ mit dem Halbzellenpotential $-0,59 \text{ V}$. Die eingelagerten Ni-Atome können erst durch **Tiefenentladung** mit Kurzschlußstrom wieder zu Ni^{2+} oxidiert werden. (**Memory-Effekt**) .Außerdem setzt der O_2 -Abbau an der Cd-Elektrode erst bei einem O_2 -Überdruck von einigen bar ein!



Elektrolyt: Mit Stärke verdickte KOH

$U^0 = 1,35 \text{ V}$. M = H-speicherndes Metall. Optimal wäre Platin, weitaus billiger und annähernd mit gleicher Kapazität sind Legierungen wie z.B. $\text{V}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Fe}_6\text{Mn}_6$. **Kein Memory-Effekt.**



Elektrolyt: organische LM (Mischung aus verschiedenen Alkylcarbonaten $\text{R}_1\text{-O-CO-O-R}_2$ mit $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) mit Leitsalzen wie z.B. Li-Perchlorat LiClO_4 oder Li-Trifluorsulfat LiCF_3SO_3 zum Transport der Li^+ -Ionen

$U^0 = 4,2 \text{ V}$, aber dafür wegen des nichtwässrigen Elektrolyten hoher Innenwiderstand und geringe Entladeströme. Wegen der hohen Spannung sind Brandsicherungen und elektronische Betriebskontrolle (Strom, Spannung, Temperatur) notwendig. **Kein Memory-Effekt.**