

## 2.3. Elektrodenpotentiale

### 2.3.1. Ausbildung eines Elektrodenpotentials

#### (a) Aufbau einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode:

*Begriff:*

Die Kombination zwischen einem elektronenleitenden Stoff (Metall) und einer Elektrolytlösung nennt man **elektrochemische Elektrode**.

*Beispiele:*

Metall/Metall-Ionen-Elektroden sind elektrochemische Elektroden. Sie bestehen aus einer festen Phase (Metall) und einer flüssigen Phase (Metallsalz-Lösung).

Bestandteile	Bezeichnung	Symbolik
Zinkstab in Zink(II)-salz-Lösung	Zink/Zink(II)-Ionen-Elektrode	Zn/Zn <sup>2+</sup>
Kupferstab in Kupfer(II)-salz-Lösung	Kupfer/Kupfer(II)-Ionen-Elektrode	Cu/Cu <sup>2+</sup>
Silberstab in Silber(I)-salz-Lösung	Silber/Silber(I)-Ionen-Elektrode	Ag/Ag <sup>+</sup>

#### (b) Vorgänge an der Phasengrenzfläche:

*Elektrodenpotential:*

Taucht ein Metallstab in eine verdünnte Metallsalz-Lösung, so findet an der Phasengrenzfläche eine chemische Reaktion statt. Metallatome aus dem Metallstab gehen als elektrisch positiv geladene Metall-Ionen in die (zunächst noch elektrisch neutrale) Metallsalzlösung über. Die elektrisch negativ geladenen Elektronen bleiben im Metallstab zurück. Dadurch erfolgt eine positive Aufladung der Metallsalzlösung gegenüber dem Metallstab. Diese Ladungstrennung führt zu einer elektrischen Potentialdifferenz, die als **Elektrodenpotential** bezeichnet wird.

*Elektrochemische Doppelschicht:*

Das Elektrodenpotential hat zur Folge, dass ein Teil der elektrisch positiv geladenen Metall-Ionen an der Oberfläche des elektrisch negativ geladenen Metallstabs festgehalten wird. Ursache ist die elektrostatische Anziehungskraft. Die Folge ist die Ausbildung einer **elektrochemischen Doppelschicht**.

*Beispiele:*

Die Bildung von Metall-Ionen (Hinreaktion) und die Bildung von Metall-Ionen (Rückreaktion) stehen im Gleichgewicht.

Elektrode	Vorgang an der Phasengrenzfläche
Zn/Zn <sup>2+</sup>	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Cu/Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Ag/Ag <sup>+</sup>	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

### (c) Kombination von Elektroden:

#### *Problem:*

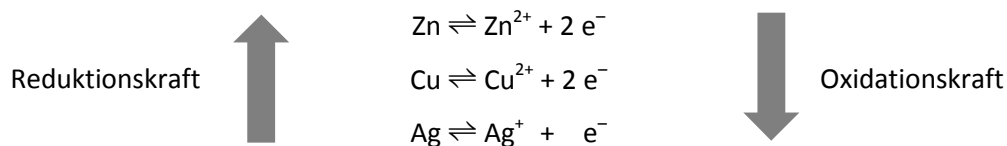
Das Elektrodenpotential einer Elektrode ist nicht direkt messbar. Kann man einen Zahlenwert für die Elektrodenpotentialdifferenz bestimmen?

#### *Experiment, Teil 1:*

Verschiedene Metallstäbe werden in eine verdünnte Lösung eines Salzes eines anderen Metalls getaucht.

Durchführung/Beobachtung	Auswertung
Kupferstab in Silbersalz-Lösung ⇒ Abscheidung von Silber	$\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$ Das Bestreben von Kupfer, in Lösung zu gehen, ist größer als das von Silber. Das Bestreben von Silber-Ionen, sich abzuscheiden, ist größer als jenes von Kupfer-Ionen. Silber-Ionen haben also eine größere Oxidationskraft.
Zinkstab in Kupfersalz-Lösung ⇒ Abscheidung von Kupfer	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ Das Bestreben von Zink, in Lösung zu gehen, ist größer als das von Kupfer. Das Bestreben von Kupfer-Ionen, sich abzuscheiden, ist größer als jenes von Zink-Ionen. Kupfer-Ionen haben also eine größere Oxidationskraft.
Kupferstab in Zinksalz-Lösung ⇒ keine Abscheidung	– Da das Bestreben von Zink, in Lösung zu gehen, größer ist als das von Kupfer und Zink-Ionen bereits in Lösung vorliegen, findet keine Reaktion statt. Zink-Ionen haben eine kleinere Oxidationskraft.

Ordnet man die Elektrodenreaktion nach zunehmender Oxidationskraft, so erhält man unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse:

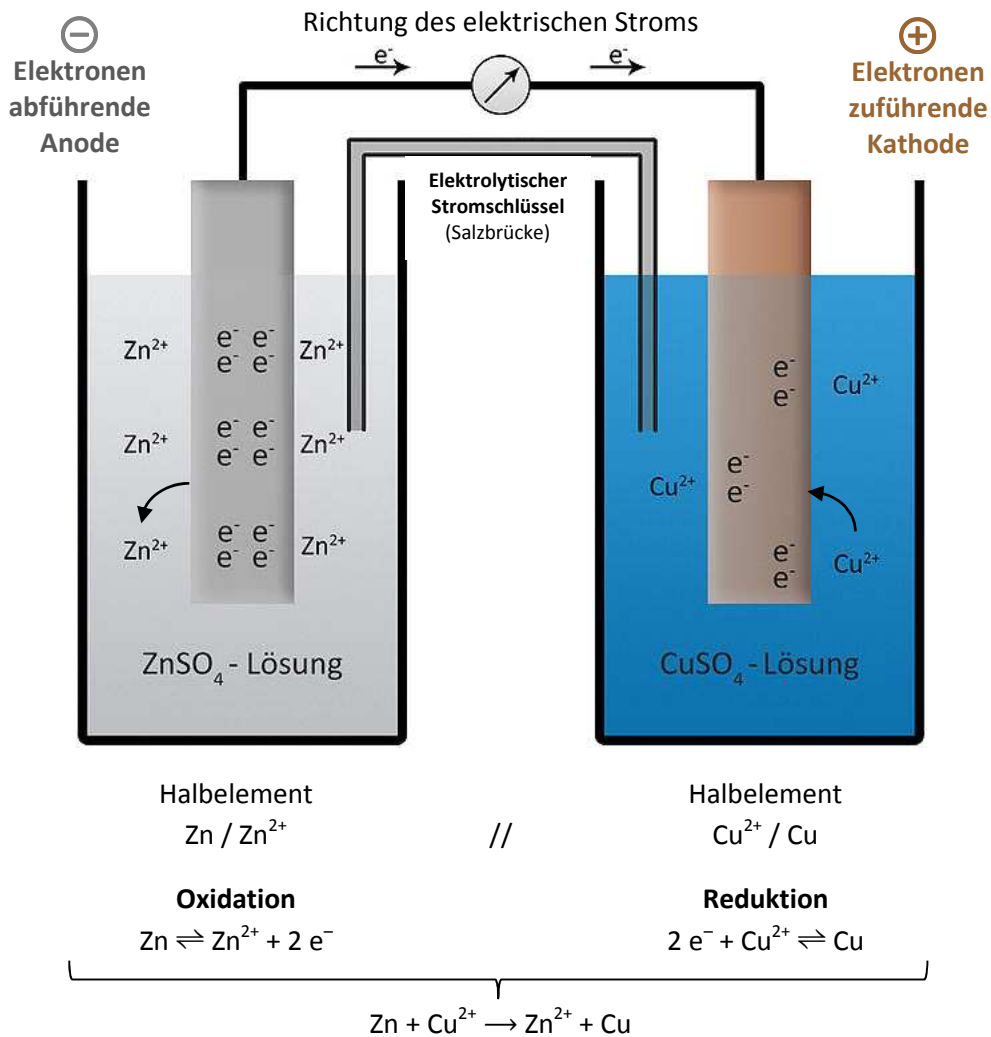


#### *Galvanisches Element:*

Zur Beantwortung der Frage, welche von zwei Elektroden das größere Potential hat, kombiniert man zwei elektrochemische Elektroden miteinander und verbindet sie elektrisch. Eine solche Kombination zweier elektrochemischer Elektroden wird als **galvanisches Element** oder **galvanische Zelle** bezeichnet. Die Elektroden, die das galvanische Element bilden, werden Halbelemente oder Halbzellen genannt.

#### *Aufbau (Beispiel):*

Für ein galvanisches Element aus einer Zink/Zink-Ionen-Elektrode und einer Kupfer/Kupfer-Ionen-Elektrode schreibt man kurz  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Der Doppelschrägstrich kennzeichnet, dass die Elektroden räumlich voneinander getrennt sind.



**Experiment, Teil 2:**

Die Messung der elektrischen Potentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Elektroden des galvanischen Elements  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  mit einem Voltmeter ergibt einen Wert  $\Delta E = +1,1 \text{ V}$ . Die Existenz eines von Null verschiedenen Wertes resultiert aus der Tatsache, dass die Elektroden elektrisch leitend miteinander verbunden sind (Stromfluss prinzipiell möglich), sowie dem größeren Bestreben von Zink, in Lösung zu gehen, und dem größeren Bestreben von Kupfer-Ionen, sich abzuscheiden (siehe Experiment, Teil 1). Die damit einhergehende Elektronenverschiebung (gerichteter Stromfluss) bewirkt die elektrische Potentialdifferenz  $\Delta E$ .

**Potentialdifferenzen:**

Je nachdem, welche Elektroden miteinander kombiniert werden, erhält man unterschiedliche Potentialdifferenzen. Die in galvanischen Elementen steckende chemische Energie ist also als elektrische Energie nutzbar. Experimentell lässt sich ermitteln:

Galvanische Zelle	$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$	0,46 V
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	1,10 V
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$	1,56 V

## 2.3.2. Die elektrochemische Spannungsreihe

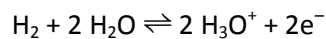
### (a) Die Standard-Wasserstoffelektrode:

#### *Problem:*

Galvanische Elemente liefern nur Differenzen zwischen Elektrodenpotentialen miteinander kombinierter Halbelemente. Welche Halbzelle hat welches Elektrodenpotential? Wie groß sind  $E(\text{Kathode})$  und  $E(\text{Anode})$ ?

#### *Aufbau der Standard-Wasserstoffelektrode:*

Ein platinierteres (mit fein verteiltem Platin überzogenes) Platin-Blech taucht in eine Lösung, die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen enthält, und wird von  $\text{H}_2$ -Gas umspült.  $\text{H}_2$  löst sich im fein verteilten Platin atomar. An der Phasengrenzfläche Platin/Elektrolyt stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht ein:



#### *Definition des Elektrodenpotentials:*

Unter den Bedingungen  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $p(\text{H}_2) = 101,3 \text{ kPa}$  ist willkürlich das elektrische Potential  $E^\circ(\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+) = 0,00 \text{ V}$  festgelegt.

### (b) Bestimmung von Standard-Elektrodenpotentialen:

#### *Standard-Elektrodenpotentiale anderer Elektroden:*

Das Standardpotential einer anderen elektrochemischen Elektrode (Halbelement) erhält man durch Messung der Zellspannung eines galvanischen Elements, bei dem das Halbelement gegen die Standard-Wasserstoffelektrode geschaltet ist. Die messbare Standardpotentialdifferenz  $\Delta E^\circ$  entspricht folglich dem Elektrodenpotential des betrachteten Halbelements.

Galvanische Zelle	$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode})$
$\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+//\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$-0,76 \text{ V} = \Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,00 \text{ V} - 0,76 \text{ V}$
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}//2 \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	$+0,34 \text{ V} = \Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+) = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V}$
$\text{Ag}/\text{Ag}^+//2 \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	$+0,80 \text{ V} = \Delta E^\circ = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^\circ(\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+) = 0,80 \text{ V} - 0,00 \text{ V}$

#### *Elektrochemische Spannungsreihe:*

Die tabellarische Auflistung von Standard-Elektrodenpotentialen vom kleinsten zum größten Wert nennt man **elektrochemische Spannungsreihe**. Sie ist im Tafelwerk zu finden.