

Elektrochemische Stromerzeugung

Galvanische Elemente können in der Praxis zur elektrochemischen Stromerzeugung eingesetzt werden.

Bereits 1780 entdeckte **Luigi Galvani** (→ Namensgebung!) dies mit seinen *Froschschenkel-Experimenten* zufällig, ohne jedoch den chemischen Hintergrund zu verstehen.

Erst **Alessandro Volta** gelang es auf diesen Grundlagen 1800 die erste Batterie (aus dem Militär: „Bataillon“), die so genannte *Volta'sche Säule*, zu entwickeln. Dabei werden sogar mehrere galvanische Zellen hintereinander geschaltet, wodurch sich die messbare Spannung entsprechend erhöht.

AA: Informieren Sie sich im Internet über die Entdeckungen Galvanis und Voltas, beispielsweise unter www.leifiphysik.de/elektrizitaetslehre/elektrische-grundgroessen/geschichte/luigi-galvani-1737-1798
www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/Geschichte_der_Elektrochemie/modern/galv1.html
www.planet-schule.de/wissenspool/meilensteine-der-naturwissenschaft-und-technik/inhalt/hintergrund/elektrizitaet/alessandro-volta-und-die-batterie.html

Sehen Sie sich das YouTube-Video über Volta und dessen Säule an.

https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=15&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjN-vKiuqvoAhWltXEKHVgKC_4QwqsBMA56BAQWEAk&url=https%3A%2F%2Fwww.youtube.com%2Fwatch%3Fv%3DBqJ-A6q5uC0&usq=AOvVaw0Hltwqwkcy89WuPZ_qSH5

Galvanische Elemente teilt man heute in 3 Gruppen ein:

1. Primärzellen („Batterien“):

Die Redoxpartner liegen von Anfang an vor, werden nicht nachgefüllt und verbrauchen sich durch Reaktion allmählich → Batterie leer, nicht aufladbar
Klassisches Beispiel: **Leclanché-Element**

2. Sekundärzellen („Akkumulatoren“):

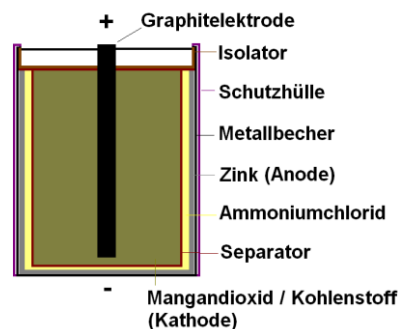
Die Redoxpartner liegen von Anfang an vor, beim „Entladen“ läuft die stromliefernde Reaktion freiwillig ab, beim „Laden“ wird die nicht freiwillige Reaktion entgegen der Spannungsreihe erzwungen (→ **Elektrolyse**) → Akku aufladbar, erschöpft aber nach längerer Nutzung
Klassisches Beispiel: **Autoakkumulator** („Autobatterie“)

3. Brennstoffzellen (Tertiärzellen):

Die Redoxpartner werden ständig zugeführt und verbrauchen sich dann in freiwilliger, stromerzeugender Reaktion → BSZ wird nie leer, solange Eduktzufuhr erfolgt.

Primärzellen: Leclanché-Element, Zink-Kohle-Batterie und Alkaline

Aufbau Leclanché-Element



<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/28/Leclanche.PNG>

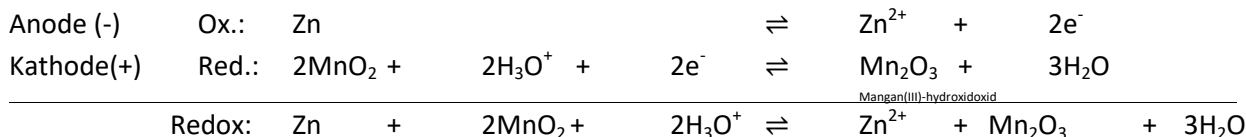
Die Graphit-Elektrode hat rein leitende Funktion. Sie verändert sich nicht!

Das Leclanché-Element liefert 1,5V.

George Leclanché war ein französischer Chemiker, der 1866 die nach ihm benannte Batterie entwickelte. Die größte Herausforderung bestand später darin, Batterien transportabel zu machen. Daher benutzt man in den moderneren **Zink-Kohle-Batterien** statt reiner NH_4Cl -Lösung als Elektrolyt eine ZnCl_2 -Lösung, die mit wenig NH_4Cl und Quellmitteln eingedickt ist. Alle modernen Batterien sind solche so genannten **Trockenbatterien**. In der „**Alkaline**“ der heutigen Zeit dient KOH als Elektrolyt.

Vorgänge an den Elektroden des Leclanché-Elements

Primärreaktionen



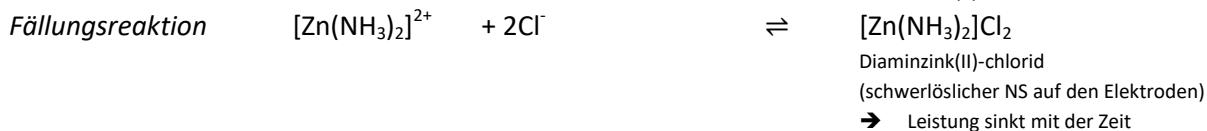
Sekundärreaktionen



Ammoniak = Gas!



Diaminzink(II)-ion



AA Formulieren Sie die Teilreaktionsgleichungen und die Gesamtgleichung der Primärreaktionen sowie die Gleichungen der Sekundärreaktionen für die **Vorgänge an den Elektroden einer Zink-Kohle-Batterie/ Alkaline**. Edukte und Produkte entsprechen im Wesentlichen jenen im Leclanché-Element, allerdings läuft das Ganze im Alkalischen ab und statt Mn_2O_3 entsteht $\text{MnO}(\text{OH})$ (Lösung: vgl. Buch Seite 112).

Lesen Sie dann den entsprechenden Absatz im Buch zur Zink-Kohle-Batterie (Seite 112) bzw. Alkaline (Seite 113) und zeichnen Sie jeweils einen vollständig beschrifteten schematischen Längsschnitt nach dem Vorbild der obigen Skizze des Leclanché-Elements mit Hilfe der Abb. B3 bzw. B4.

Testen Sie die Animation zur Funktionsweise einer Zink-Kohle-Batterie unter:

<http://www.chemie-interaktiv.net/ff.htm> (Titel: „Funktion einer galvanischen Zelle“)

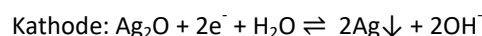
Primärzellen: Zink-Luft-Knopfzelle und Zink-Silberoxid-Knopfzelle

Neben zylindrischen Trockenbatterien existieren auch kleine, platzsparende **Knopfzellen**. Diese werden beispielsweise in Hörgeräten oder Uhren verwendet.

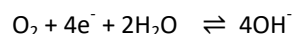
- Bsp.: - **Zink- Silberoxid- Batterie**
 - **Zink- Luft- Batterie** (auch als Rundzelle gebräuchlich)
 - Zink-Quecksilberoxid-Batterie (veraltet)

Schematischer Aufbau einer Zn/Ag₂O-Knopfzelle:

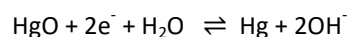
Elektrodenvorgänge:



bzw.



bzw.



AA: *Ergänzen Sie den schematischen Schnitt durch die Zink-Silberoxid-Zelle (Hilfe: Buch Seite B5).
 Lesen Sie die zugehörigen Absätze im Buch (Seite 113).*

Primärzellen: Lithiumzellen (Rund- und Knopfzellen gebräuchlich)
--

Anodenmaterial:

Li

Kathodenmaterial:

MnO₂/Russ

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Elektrolyt:

Organische, wasserfreie (!) Lösungsmittel mit LiClO₄

Vorteile:

- Hohe Leistungsfähigkeit (ca. 3,0V)
- Hohe Belastbarkeit
- Hohe Lebensdauer (bis zu 5 Jahre)
- Geringe Selbstentladung
- Geringe Umweltbelastung (Hg-frei)

→ ca. 1/3 der Kz.!

AA: *Lesen Sie unterstützend den entsprechenden Absatz auf Seite 113 im Schulbuch. Überprüfen Sie Ihr Wissen gegebenenfalls an passenden Abituraufgaben zu galvanischen Elementen und Primärzellen.*

Sekundärelemente behandeln wir nach dem Thema Elektrolyse!

Brennstoffzellen:**Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle**

Die erste Brennstoffzelle gab es bereits 1838. *Christian Friedrich Schönbein* kombinierte eine Wasserstoff- mit einer Sauerstoff-Halbzelle. Als Elektrolyt diente Salzsäure, die Elektroden bestanden aus Platin. Da die Gase Wasserstoff und Sauerstoff kontinuierlich zugeführt werden müssen, spricht man bei diesem galvanischen Element von einer **Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle**. Heutzutage existieren sogar Autos, die mit Brennstoffzellentechnik angetrieben werden.

AA: Überlegen Sie sich mit Hilfe Ihrer Formelsammlung die Anoden- und die Kathodenreaktion und formulieren Sie die Teilgleichungen und die Gesamtgleichung in der üblichen Weise. Berechnen Sie, welche Leerlaufspannung die so genannte „**Knallgaszelle**“ unter Standardbedingungen liefert. Vorsicht! Es gibt auch eine **alkalische Brennstoffzelle**!

Recherchieren Sie mit Hilfe des Internets den Aufbau und die Funktionsweise einer **Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC-direct methanol fuel cell)**. Fertigen Sie eine schematische Skizze an und stellen Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen auf. (Lösungshilfe untenstehend)

Geben Sie die Bedeutung der Abkürzung **PEMFC** an. Eine zugehörige Skizze finden Sie auf Seite 117 (B18).

Lesen Sie erweiternd/ vertiefend im Schulbuch die Seite 120. Zur Aufgabe A1 finden Sie umseitig einige Impulse.

Auf Seite 128 finden Sie zum Thema passende Übungsaufgaben (A1 bis A5; A11). Lösungen (vereinfacht) umseitig.

Primärzellen/ Brennstoffzellen:

Lösungshilfen

Methanol-Brennstoffzelle:

Anode: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2$ Kathode: $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Seite 120/A1

Einige Internet-Quellen (Stand 09.03.2012):

www.hyweb.de (Brennstoffzellen-Informationssystem des TÜV Süd)

www.dwv-info.de (Deutscher Wasserstoff-Verband)

www.ise.fhg.de (Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme)

www.heliocentris.com (Heliocentris, Hersteller u. a. von Experimentiergeräten)

www.ballard.com (Hersteller von stationären und mobilen Brennstoffzellensystemen)

<https://www.energieagentur.nrw/brennstoffzelle/brennstoffzelle-wasserstoffelektromobilitaet/brennstoffzellentypen>

Seite 128/A1

Da sich die Metalle berühren, bildet sich ein kurzgeschlossenes galvanisches Element:

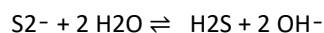
Anode (Oxidation): $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$

Kathode (Reduktion): $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ u. 3

Redoxreaktion: $\text{Al} + 3 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{Ag}$

Das unedlere Metall Aluminium wird oxidiert, die Silberionen werden reduziert.

Hinweis: Es bildet sich formal Aluminiumsulfid; dessen Sulfidionen reagieren jedoch mit Wasser in einer Säure-Base-Reaktion zu Schwefelwasserstoff. Deshalb kann es beim Silberputzen nach dieser Methode ein wenig stinken:

**Seite 128/A2**

Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbelement besteht aus einer Lösung, die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen enthält, in die eine Platinelektrode als Inertelektrode eintaucht.

Seite 128/A3

a)

Ox: $\text{Cl}^- + 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + 4 \text{e}^- + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \quad / * 3$

Red: $\text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{e}^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O} \quad / * 4$

Redox: $3 \text{Cl}^- + 4 \text{CrO}_4^{2-} + 23 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3 \text{HClO}_2 + 4 \text{Cr}^{3+} + 33 \text{H}_2\text{O}$

b)

Ox: $\text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$

Red: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad / * 2$

Redox: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Seite 128/A4

a) Bei Standardbedingungen findet die Reaktion statt. Begründung: Chlor ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Iod: $E^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) > E^\circ(\text{I}^-/\text{I}_2)$

Hinweis: Reaktionsgleichung: $2 \text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$

b) Bei Standardbedingungen findet die Reaktion nicht statt ($\text{Ag} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ keine Reaktion).

Begründung: Silber ist ein schwächeres Reduktionsmittel als Wasserstoff:

$E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) > E^\circ(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+)$

Seite 128/A5

Berechnung von $E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$ nach der Gleichung in Kap. 3.6, B3 im Schülerbuch:

$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + 0,059 \text{ V}/5 \cdot \lg\{c(\text{MnO}_4^-) \cdot \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}^8 / \{c(\text{Mn}^{2+})\}\}$

$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V}$ und $\{c(\text{MnO}_4^-)\} = \{c(\text{Mn}^{2+})\} = 1$ und $\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 10^{-8} \text{ pH} = 10^{-24}$

$\Rightarrow E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = +1,49 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/5 \cdot \lg 10^{-24} = +1,49 \text{ V} - 0,28 \text{ V} = +1,21 \text{ V}$

Da $c(\text{Br}^-) = 1 \text{ mol/l}$ ist, gilt: $E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = E^\circ(\text{Br}^-/\text{Br}_2) = +1,07 \text{ V}$

$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) > E(\text{Br}^-/\text{Br}_2) \Rightarrow$ Die Reaktion findet statt.

Hinweis: Reaktionsgleichung: $10 \text{Br}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 5 \text{Br}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 24 \text{H}_2\text{O}$