

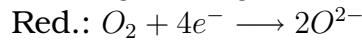
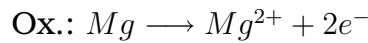
0.1 Redox-Gleichgewichte

Versuch

Versuch: Verbrennung von Magnesium

Beobachtung

Verbrennt unter greller Lichterscheinung



Merke: Oxidation ist Elektronenabgabe, Reduktion ist Elektronenaufnahme. Bei Redoxreaktionen erfolgt ein Elektronenübergang.

0.1.1 Die Redoxreihe der Metalle

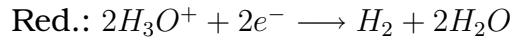
„Edle“ und „unedle“ Metalle

Versuch

[*Mg*-Band[heftig], *Zn*-Blech[langsam], *Cu*-Blech[gar nicht] mit *HCl*]

Beobachtung

Nur die unedlen Metalle *Mg* und *Zn* vermögen Oxonium-Ionen zu reduzieren!

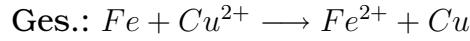
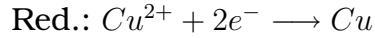
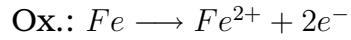


Versuch

Eisennagel in Kupfersulfat-Lösung

Beobachtung

Kupfer scheidet sich auf dem Eisennagel ab.



Das unedlere Eisen vermag das edlere Kupfer¹ zu reduzieren.

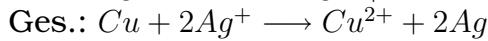
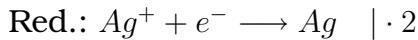
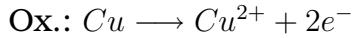
¹eigentlich die *Cu²⁺*-Ionen

Versuch

Silbernitrat-Lösung auf Kupferblech

Beobachtung

Auf dem Kupfer scheidet sich ein schwarzer Belag ab (amorph verteiltes Silber).



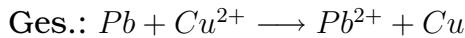
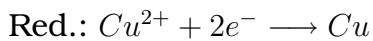
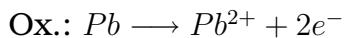
Das unedlere Kupfer vermag das edlere Silber zu reduzieren.

Reduktionsvermögen der Metalle	Stärkstes Reduktionsmittel		Stärkstes Oxidationsmittel	Oxidationsvermögen der Metallionen
(stark)	Mg	\longleftrightarrow	$Mg^{2+} + 2e^-$	
	Zn	\longleftrightarrow	$Zn^{2+} + 2e^-$	
	Fe	\longleftrightarrow	$Fe^{2+} + 2e^-$	
	Pb	\longleftrightarrow	$Pb^{2+} + 2e^-$	
	$H_2 + 2H_2O$	\longleftrightarrow	$2H_3O^+ + 2e^-$	
	Cu	\longleftrightarrow	$Cu^{2+} + 2e^-$	
(schwach)	Ag	\longleftrightarrow	$Ag^+ + e^-$	(stark)

Merke: Jedes in der Redoxreihe höher stehende Metall reduziert die Ionen aller tiefer stehenden Metalle. Jedes in der Redoxreihe tiefer stehende Metall-Kation oxidiert alle darüber stehenden Metalle.

Welchen der folgenden Metall/Metallkationen-Kombinationen ergeben eine Reaktion? Formuliere ggf. die Reaktionsgleichung.

- Pb in Cu^{2+} :

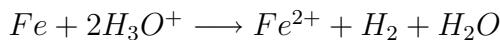


- Ag in Fe^{2+} : Keine Reaktion

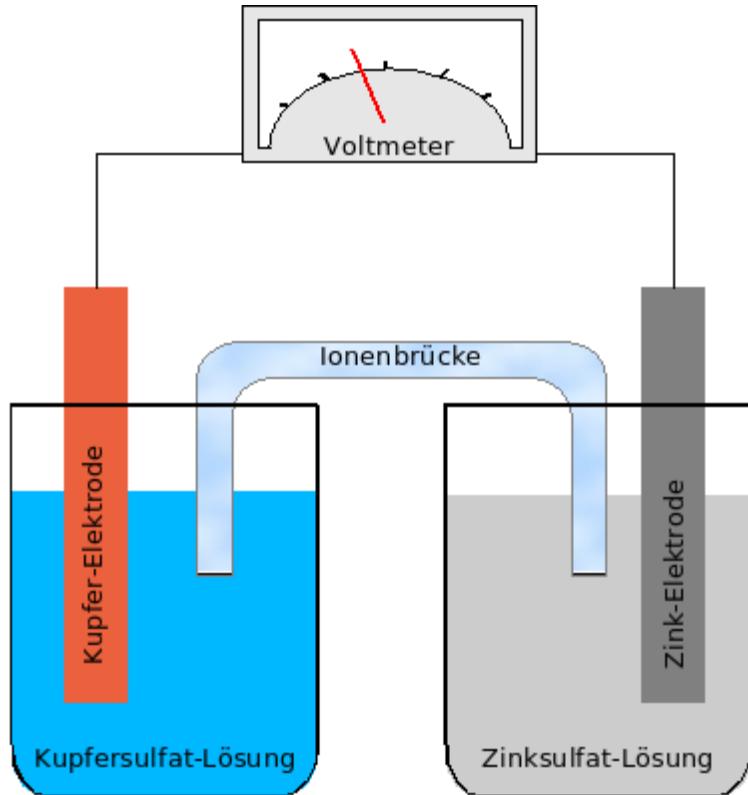
- Fe in Mg^{2+} : Keine Reaktion

- Ag in HCl : Keine Reaktion

- Fe in HCl :



0.1.2 Ein galvanisches Element²



Daniell-Element:

Cu/Cu^{2+}	Zn/Zn^{2+}
$Cu \leftarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ ⁴	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ ⁵
„Zink-Halbzelle“	„Kupfer-Halbzelle“
Oxidation	Reduktion
--Pol	+-Pol

Merke: Werden zwei Halbzellen miteinander kombiniert, so entsteht ein galvanisches Element. Bei gleichen Konzentrationen überwiegt beim „unedleren“ Element die Oxidation (=Elektronendonator) und beim „edleren“ Element die Reduktion (=Elektronenakzeptor).

²Bild von Wikipedia³

⁴umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

⁵umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

0.1.3 Die Spannungsreihe

Das Redoxpotential eines Metalls kann in Relation zum Redoxpotential eines zweiten Metalls gemessen werden.

- Standard-Halbzellen: $c(M^{z+}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Leerlaufspannung (stromfrei)

	Cu/Cu^{2+}	Zn/Zn^{2+}
Ag/Ag^+	0,4V	1,5V
Cu/Cu^{2+}	n/a	1,1V

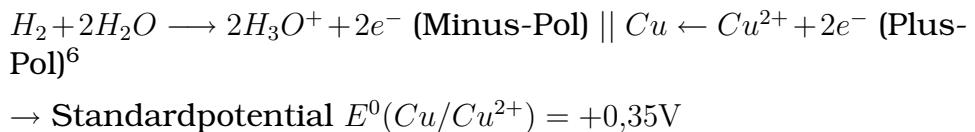
Das Standardpotential

Da Redox-Potentiale nur relativ gemessen werden können, wurde als Bezugspunkt (Nullpunkt) die Standard-Wasserstoff-Halbzelle gewählt, deren Standardpotential per Definition $E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$ beträgt.

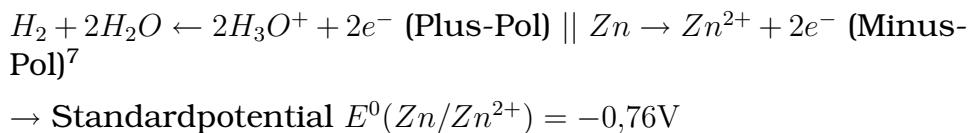
[Siehe auch Abbildung auf Zettel]

Beispiele:

- M : Kupfer



- M : Zink



Merke: Mit Hilfe der Standardpotentiale kann man (unter Standardbedingungen) die Spannung jedes beliebigen galvanischen Elements berechnet werden.

$$U^0 = E^0(\text{Akzeptorhalbzelle}) - E^0(\text{Donatorhalbzelle})$$

⁶Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

⁷Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

Beispiel: $U(Zn||Cu) = E^0(Cu/Cu^{2+}) - E^0(Zn/Zn^{2+}) = +0,35V - (-0,76V) = 1,11V$

Überlegung: *Zn* „löst“ sich in verdünnter Salzsäure, *Cu* hingegen nicht! Warum?

Vermutung: „*Zn*“ besitzt ein negativeres, „*Cu*“ ein positiveres Standardpotential als das System H_2/H_3O^+ .

Hypothetische Gleichungen:

- $Zn + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2 + Zn^{2+} + 2H_2O$
 Donator/Ox.: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^0(Zn/Zn^{2+}) = -0,76V$
 Akzeptor/Red.: $2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 \quad E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$
 $U^0(H_2||Zn) = 0V - (-0,76V) = 0,76V$
- $Cu + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2 + Cu^{2+} + 2H_2O$
 Donator/Ox.: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0,35V$
 Akzeptor/Red.: $2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 \quad E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$
 $U^0(H_2||Cu) = 0V - 0,35V = -0,35V$

0.1.4 Die nutzbare Energie ΔG

Die Spannung eines galvanischen Elements muss einen positiven Wert besitzen, damit die Reaktion spontan abläuft.

$$\Delta G = -UzQ$$

ΔG in $\frac{J}{mol}$
 Freie (nutzbare) Energie

z

Zahl der übertragenen Elektronen

$Q = 96485 \frac{C}{mol}$
 Ladungsmenge

- $\Delta G < 0 \Rightarrow$ Energie wird abgegeben, exergonisch
- $\Delta G > 0 \Rightarrow$ Energie wird aufgenommen, endergonisch

Beispiele:

- Das Daniell-Element liefert elektrische Energie. Berechne ΔG .

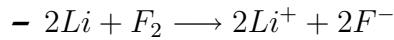


$$z = 2$$

$$U^0(Zn||Cu) = E^0(Cu/Cu^{2+}) - E^0(Zn/Zn^{2+}) = 0,35V - (-0,76V) = 1,11V$$

$$\Delta G = -1,11V \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = -214 \frac{kJ}{mol}$$

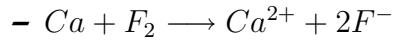
- Welches galvanische Element liefert mehr freie Energie pro Metall? ($Li||F^-$) oder ($Ca||F^-$)?



$$z = 2$$

$$U^0(Li||F^-) = E^0(F^-/F_2) - E^0(Li/Li^+) = 2,87V + 3,04V = 5,91V$$

$$\Delta G = -U^0(Li||F^-)zQ = -5,91V \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = -1140 \frac{kJ}{mol}$$



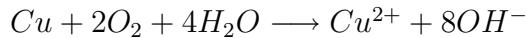
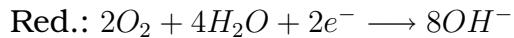
$$z = 2$$

$$U^0(Ca||F^-) = E^0(F^-/F_2) - E^0(Ca/Ca^{2+}) = 2,87V + 2,87V = 5,74V$$

$$\Delta G = -U^0(Ca||F^-)zQ = -5,74V \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = -1108 \frac{kJ}{mol}$$

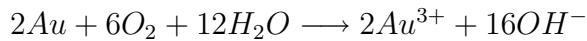
$\Rightarrow (Ca||F^-)$ liefert mehr freie Energie pro Metall⁸.

- Cu läuft an feuchter Luft allmählich an, Gold dagegen bleibt glänzend. Erkläre!



$$U(Cu||OH^-) = E(OH^-/O_2) - E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0,47V$$

$$\Delta G = -UzQ = -U(Cu||OH^-) \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = -91 \frac{kJ}{mol}$$



$$U(Au||OH^-) = E(OH^-/O_2) - E^0(Au/Au^{3+}) = -0,59V$$

$$\Delta G = -UzQ = -U(Au||OH^-) \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = 114 \frac{kJ}{mol}$$

⁸Da $2Li \leftrightarrow 1Ca$

0.1.5 Das Redox-Potential – Einfluss der Konzentration auf E^0

Versuch

$Cu||Cu$ -System

Beobachtung

Nach dem Zutropfen von NH_3 verfärbt sich die linke Halbzelle tiefblau. Es tritt eine Spannung von ca. 0,1V auf.

Erklärung

Cu^{2+} -Ionen reagieren mit NH_3



⇒ Abnahme von $c(Cu^{2+})$ in der linken Halbzelle

⇒ Änderung des Redox-Potentials dieser Halbzelle

Links	Rechts
$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$Cu \longleftarrow Cu^{2+} + 2e^-$
Minus-Pol	Plus-Pol
Oxidation	Reduktion

Nach dem Prinzip von Le Chatelier begünstigt die Abnahme von $c(Cu^{2+})$ die Reaktion, bei der die Cu^{2+} -Ionen gebildet werden. Die Halbzelle mit der verdünnteren Lösung bildet nun den Minus-Pol dieser sogenannten Konzentrationskette.

Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

Versuch: Konzentrationskette mit Ag/Ag^+ -Halbzellen, Strombrücke (NH_4NO_3 -Lösung), jeweils Ag -Elektroden, $AgNO_3$ -Lösung

c_1	c_2	U	$\frac{c_1}{c_2}$	$\lg \frac{c_1}{c_2}$
$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	58mV	10	1
$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	98mV	100	2

Die Spannung steigt linear, proportional zu $\lg \frac{c_1}{c_2}$. Genauere Messungen ergeben folgenden Zusammenhang:

$$U = 0,059V \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Versuch: Konzentrationsabhängigkeit bei Cu/Cu^{2+} -Konzentrationskette (Literaturwerte)

⁹Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

c_1	c_2	U	$\frac{c_1}{c_2}$	$\lg \frac{c_1}{c_2}$
$1 \frac{\text{mol}}{1}$	$0,1 \frac{\text{mol}}{1}$	30mV	10	1
$1 \frac{\text{mol}}{1}$	$0,01 \frac{\text{mol}}{1}$	60mV	100	2
$1 \frac{\text{mol}}{1}$	$0,001 \frac{\text{mol}}{1}$	90mV	1000	3

$$U = 0,030\text{V} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Die Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \{c(Me^{z+})\}$$

- Berechne die Spannung einer Konzentrationskette

$$c_1(Al^{3+}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$c_2(Al^{3+}) = 0,001 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$E_1 = -1,66\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{3} \lg 0,1 = -1,68\text{V}$$

$$E_2 = -1,66\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{3} \lg 0,001 = -1,72\text{V}$$

$$U = E_A - E_D = E_1 - E_2 = 0,04\text{V}$$

- Zwei Zink-Halbzellen

$$c_1(Zn^{2+}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$c_2(Zn^{2+}) = 2 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$E_1 = -0,799\text{V}$$

$$E_2 = -0,754\text{V}$$

$$U = E_A - E_D = 0,07\text{V}$$

- Ein galvanisches Element wird gebildet aus einer Pb/Pb^{2+} -Halbelle und einer Sn/Sn^{2+} -Halbzelle. Berechne die Spannung unter Standardbedingungen. Gib an, wie sich die Konzentrationen ändern, wenn ein Verbraucher in den Stromkreis eingeschaltet wird. Berechne [unter der Annahme gleicher Volumina], bei welcher Konzentration die Spannung 0V erreicht werden würde.

$$E(Pb/Pb^{2+}) = -0,13\text{V}$$

$$E(Sn/Sn^{2+}) = -0,14\text{V}$$

$$U = E_A - E_D = E(Pb/Pb^{2+}) - E(Sn/Sn^{2+}) = 0,01\text{V}$$

Die Konzentration von Sn^{2+} -Ionen wird zunehmen.¹⁰

¹⁰XXX

$$U = E^0(Pb/Pb^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(Pb^{2+}) - [E^0(Sn/Sn^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(Sn^{2+})] = 0V$$

$$c(Sn^{2+}) + c(Pb^{2+}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(Pb^{2+}) = 0,63 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

pH-Abhängigkeit von Redoxreaktionen

Versuch

MnO_4^- reagiert mit Halogenidsalzlsungen

Beobachtung

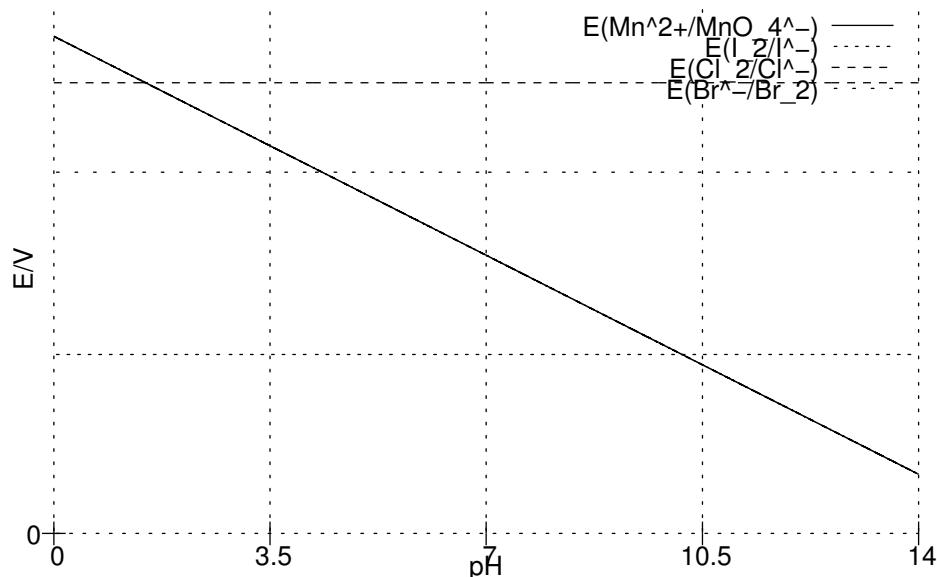
Farbumschlag bei der Reaktion mit KI , keine sichtbare Reaktion bei KCl

Red.: $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$ (Das Gleichgewicht ist pH-abhängig.)

$$c(MnO_4^-) \approx c(Mn^{2+})^{11}$$

$$\Rightarrow E(Mn^{2+}/MnO_4^-) = E^0(Mn^{2+}/MnO_4^-) + \frac{0,059V}{5} \lg \frac{c(MnO_4^-)c^8(H_3O^+)}{c(Mn^{2+})} = 1,50V + \frac{0,059V}{5} \lg c^8(H_3O^+) = 1,50V - 0,0944V \cdot pH^{12}$$

Bis ca. pH = 1.5 können Cl-Ionen von MnO_4^- oxidiert werden



¹¹Da diese beiden nur in die erste statt in die achte Potenz gehoben werden.

¹² $\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$

Exakte Werte:

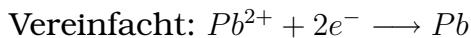
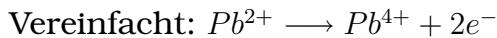
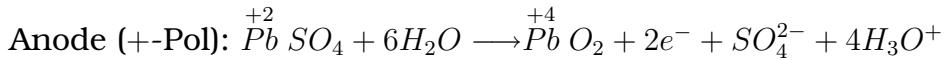
- Reaktion mit Iod: $pH = 10,2$
- Reaktion mit Chlor: $pH = 1,48$
- Reaktion mit Brom: $pH = 4,34$

0.1.6 Der Bleiakkumulator – ein Sekundärelement

Versuch: Aufladevorgang

Zwei mit Bleisulfat überzogene Bleiplatten werden in Schwefelsäure getaucht und mit einer Gleichstromquelle verbunden ($U = 2,3V$).

[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einer Stromquelle, am Pluspol: $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$ und $2e^-$, am Minuspol: $PbSO_4 \rightarrow Pb$ und $2e^-$, jeweils Lösung von $PbSO_4$ im Wasser, Nebenreaktion: $H_2O \rightarrow H_3O^+$]



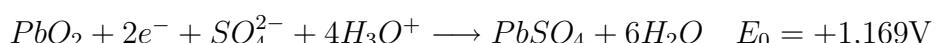
Versuch: Entladenvorgang

Die mit PbO_2 bzw. Pb verbundenen Platten werden über ein Voltmeter verbunden.

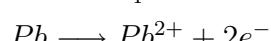
[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einem Voltmeter, am Pluspol (braun): $2e^- \rightarrow PbO_2 \rightarrow PbSO_4$, SO_4^{2-} zur Platte rein, am Minuspol (grau): $Pb \rightarrow 2e^-$ und $PbSO_4$

Beobachtung: Es liegt eine Spannung von $\approx 2,1V$ an.

Anodenreaktion beim Entladen:



Kathodenreaktion beim Entladen:



Merke: Der Bleiakkumulator ist ein sogenanntes Sekundärelement, d.h. die ablaufenden Prozesse sind reversibel. Im Gegensatz dazu sind die stromliefernden Prozesse beim Leclanché irreversibel. Es ist ein Primärelement.

0.1.7 Ionenkonkurrenz um die Entladung

Skizze

[U-Rohr mit wässriger Lösung von Na_2SO_4 , Elektronen aus platinisiertem Platin]

$$c(Na_2SO_4) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Beobachtung

Gasentwicklung ab ca. 1,9V

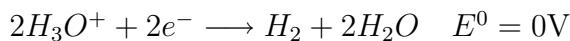
Betrachtung der denkbaren Redox-Reaktionen:

Reduktion 1



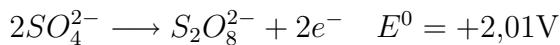
$$E_{\text{Ab}} = E + E_{\text{Ü}} = -2,71V + 0,0059V \cdot \lg 2 + 0V = -2,69V$$

Reduktion 2



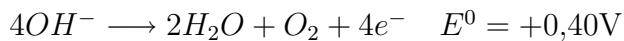
$$E_{\text{Ab}} = 0V + \frac{0,0059V}{2} \cdot \lg c^2(H_3O^+) + (-0,05V) = -0,46V$$

Oxidation 1



$$E_{\text{Ab}} = E_0 = +2,01V$$

Oxidation 2



$$E_{\text{Ab}} = +0,40V + \frac{0,059V}{4} \cdot \lg \frac{1}{c^4(OH^-)} + 0,64V = +1,45V$$

Merke: Es findet stets die Reaktion mit dem am wenigsten negativen Abscheidungspotential und die Oxidation mit dem an wenigsten positiven Abscheidungspotential statt.

[Diagramm hier]