

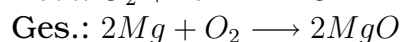
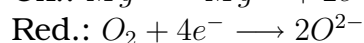
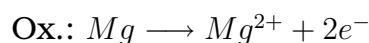
## 0.1 Redox-Gleichgewichte

### 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

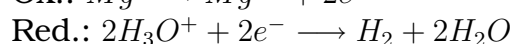
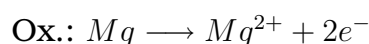
„Edle“ und „unedle“ Metalle

### 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!

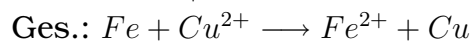
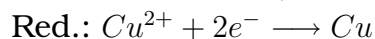
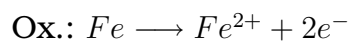


### Versuch

Eisennagel in Kupfersulfat-Lösung

### Beobachtung

Kupfer scheidet sich auf dem Eisennagel ab.



Das unedlere Eisen vermag das edlere Kupfer<sup>1</sup> zu reduzieren.

---

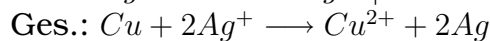
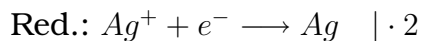
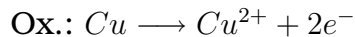
<sup>1</sup>eigentlich die  $Cu^{2+}$ -Ionen

**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	Re-	Stärkstes Oxidationsmittel	Oxidationsvermögen der Metallionen
(stark)	<i>Mg</i>	$\longleftrightarrow$	$Mg^{2+} + 2e^{-}$	(schwach)
	<i>Zn</i>	$\longleftrightarrow$	$Zn^{2+} + 2e^{-}$	
	<i>Fe</i>	$\longleftrightarrow$	$Fe^{2+} + 2e^{-}$	
	<i>Pb</i>	$\longleftrightarrow$	$Pb^{2+} + 2e^{-}$	
	$H_2 + 2H_2O$	$\longleftrightarrow$	$2H_3O^{+} + 2e^{-}$	
	<i>Cu</i>	$\longleftrightarrow$	$Cu^{2+} + 2e^{-}$	
(schwach)	<i>Ag</i>	$\longleftrightarrow$	$Ag^{+} + e^{-}$	(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  $Cu^{2+}$ :  

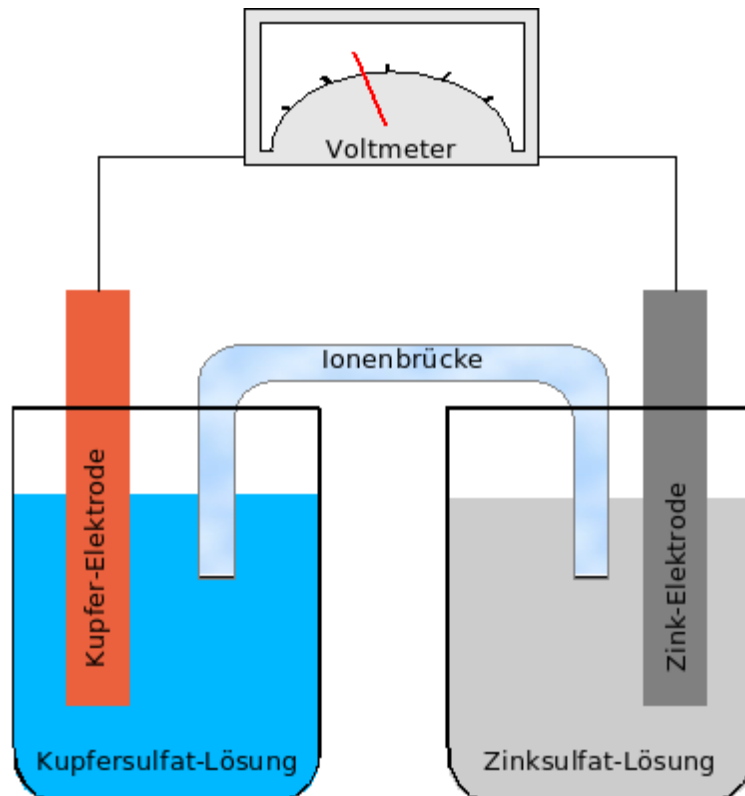
$$\text{Ox.: } Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$$

$$\text{Red.: } Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$$

$$\text{Ges.: } Pb + Cu^{2+} \longrightarrow Pb^{2+} + Cu$$
- *Ag* in  $Fe^{2+}$ : Keine Reaktion
- *Fe* in  $Mg^{2+}$ : Keine Reaktion
- *Ag* in  $HCl$ : Keine Reaktion
- *Fe* in  $HCl$ :  

$$Fe + 2H_3O^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + H_2O$$

### 0.1.2 Ein galvanisches Element<sup>2</sup>



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).

<sup>2</sup>Bild von Wikipedia<sup>3</sup>

<sup>4</sup>umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

<sup>5</sup>umgekehrte 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

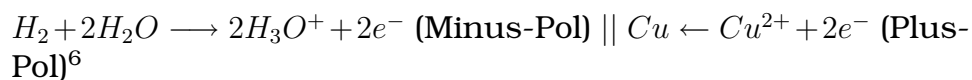
### Das Standardpotential

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]

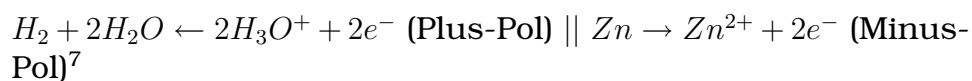
Beispiele:

- $M$ : Kupfer



→ Standardpotential  $E^0(Cu/Cu^{2+}) = +0,35V$

- $M$ : Zink



→ Standardpotential  $E^0(Zn/Zn^{2+}) = -0,76V$

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

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

<sup>6</sup>Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

<sup>7</sup>Jeweils 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 negatives, „ $Cu$ “ ein positives 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 $\Delta G$

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

$$\Delta G = -UzQ$$

$\Delta G$  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  $\Delta G$ .



$$z = 2$$

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

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

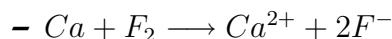
- Welches galvanische Element liefert mehr freie Energie pro Metall? ( $\text{Li}||\text{F}^-$ ) oder ( $\text{Ca}||\text{F}^-$ )?



$$z = 2$$

$$U^0(\text{Li}||\text{F}^-) = E^0(\text{F}^-/\text{F}_2) - E^0(\text{Li}/\text{Li}^+) = 2,87\text{V} + 3,04\text{V} = 5,91\text{V}$$

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



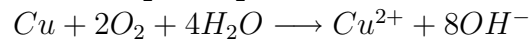
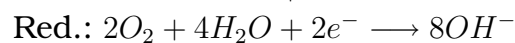
$$z = 2$$

$$U^0(\text{Ca}||\text{F}^-) = E^0(\text{F}^-/\text{F}_2) - E^0(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}) = 2,87\text{V} + 2,87\text{V} = 5,74\text{V}$$

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

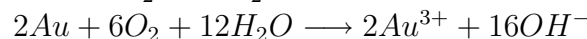
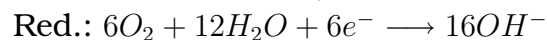
$\Rightarrow$  ( $\text{Ca}||\text{F}^-$ ) liefert mehr freie Energie pro Metall<sup>8</sup>.

- $\text{Cu}$  läuft an feuchter Luft allmählich an, Gold dagegen bleibt glänzend. Erkläre!



$$U(\text{Cu}||\text{OH}^-) = E(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,47\text{V}$$

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



$$U(\text{Au}||\text{OH}^-) = E(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E^0(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = -0,59\text{V}$$

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

---

<sup>8</sup>Da  $2\text{Li} \leftrightarrow 1\text{Ca}$

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

#### Versuch

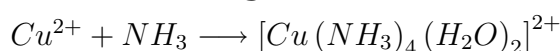
$Cu||Cu$ -System

#### 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)

<sup>9</sup>Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

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

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

### Die Nernstsche Gleichung

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

- Berechne die Spannung einer Konzentrationskette

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

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

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

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

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

- Zwei Zink-Halbzellen

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

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

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

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

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

- Ein galvanisches Element wird gebildet aus einer  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$ -Halbzelle und einer  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$ -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.

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

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

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

Die Konzentration von  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen wird zunehmen.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>XXX



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

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

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

## pH-Abhängigkeit von Redoxreaktionen

### Versuch

$MnO_4^-$  reagiert mit Halogenidsalzlösungen

### Beobachtung

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

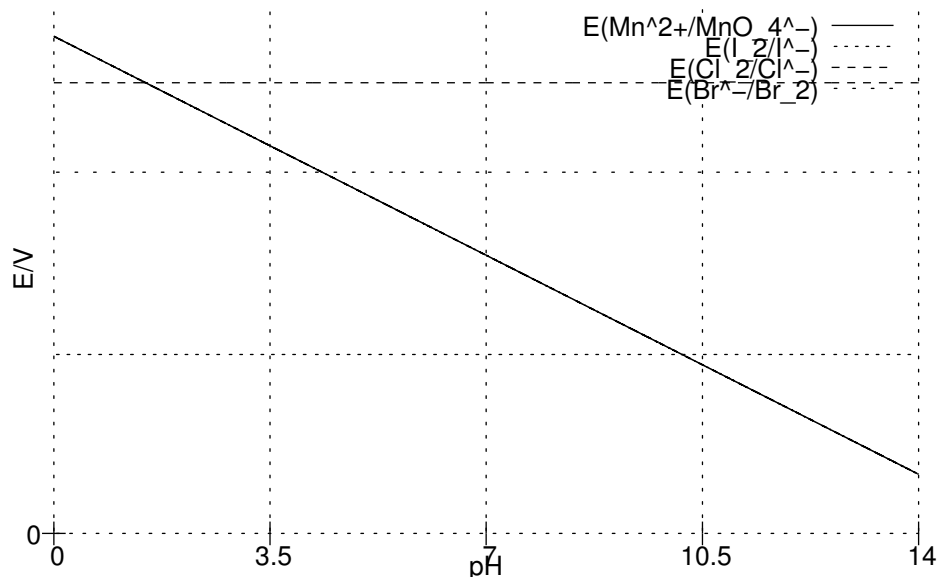
Red.:  $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$  (Das Gleichgewicht ist pH-abhängig.)

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

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

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

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



<sup>11</sup>Da diese beiden nur in die erste statt in die achte Potenz gehoben werden.

<sup>12</sup> $\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$

Exakte Werte:

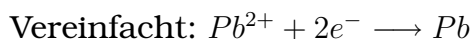
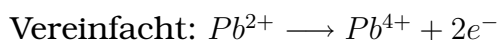
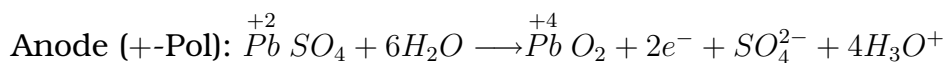
- Reaktion mit Iod:  $pH = 10,2$
- Reaktion mit Chlor:  $pH = 1,48$
- Reaktion mit Brom:  $pH = 4,34$

### 0.1.6 Der Bleiakкумулятор – 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:  $H_2O \rightarrow H_3O^+$ ]



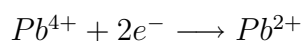
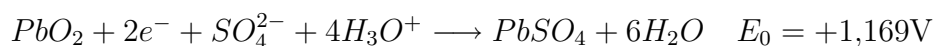
#### Versuch: Entladevorgang

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

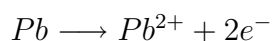
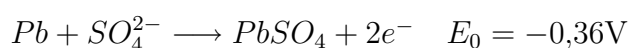
[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einem Voltmeter, am Pluspol (braun):  $2e^- \rightarrow PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ ,  $SO_4^{2-}$  zur Platte rein, am Minuspol (grau):  $Pb \rightarrow 2e^-$  und  $PbSO_4$ ]

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

Anodenreaktion beim Entladen:



Kathodenreaktion beim Entladen:



Merke: Der Bleiakкумулятор 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

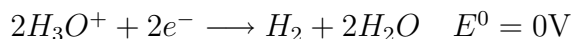
Betrachtung der denkbaren Redox-Reaktionen:

#### Reduktion 1



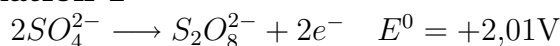
$$E_{Ab} = E + E_{\ddot{U}} = -2,71V + 0,0059V \cdot \lg 2 + 0V = -2,69V$$

#### Reduktion 2



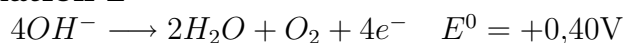
$$E_{Ab} = 0V + \frac{0,0059V}{2} \cdot \lg c^2(H_3O^+) + (-0,05V) = -0,46V$$

#### Oxidation 1



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

#### Oxidation 2



$$E_{Ab} = +0,40V + \frac{0,0059V}{4} \cdot \lg \frac{1}{c^4(OH^-)} + 0,64V = +1,45V$$

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

[Diagramm hier]