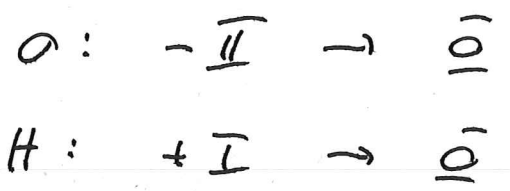
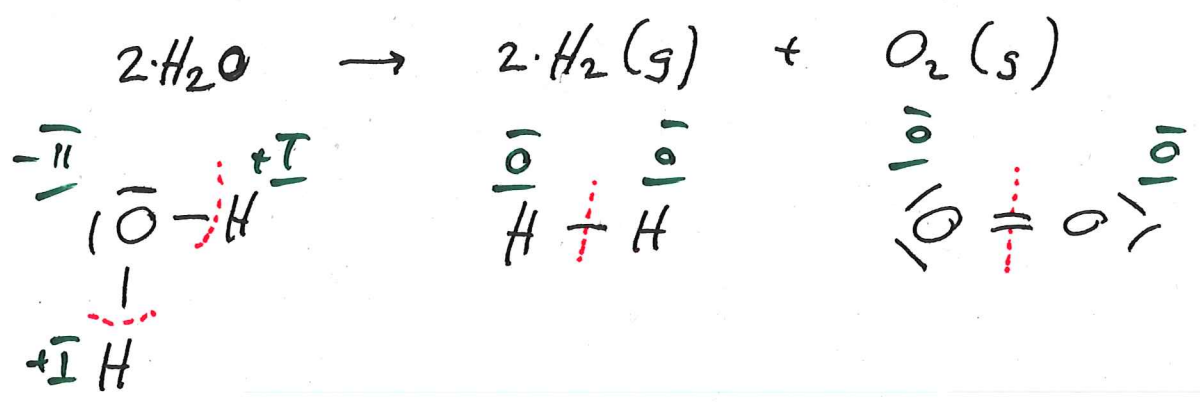


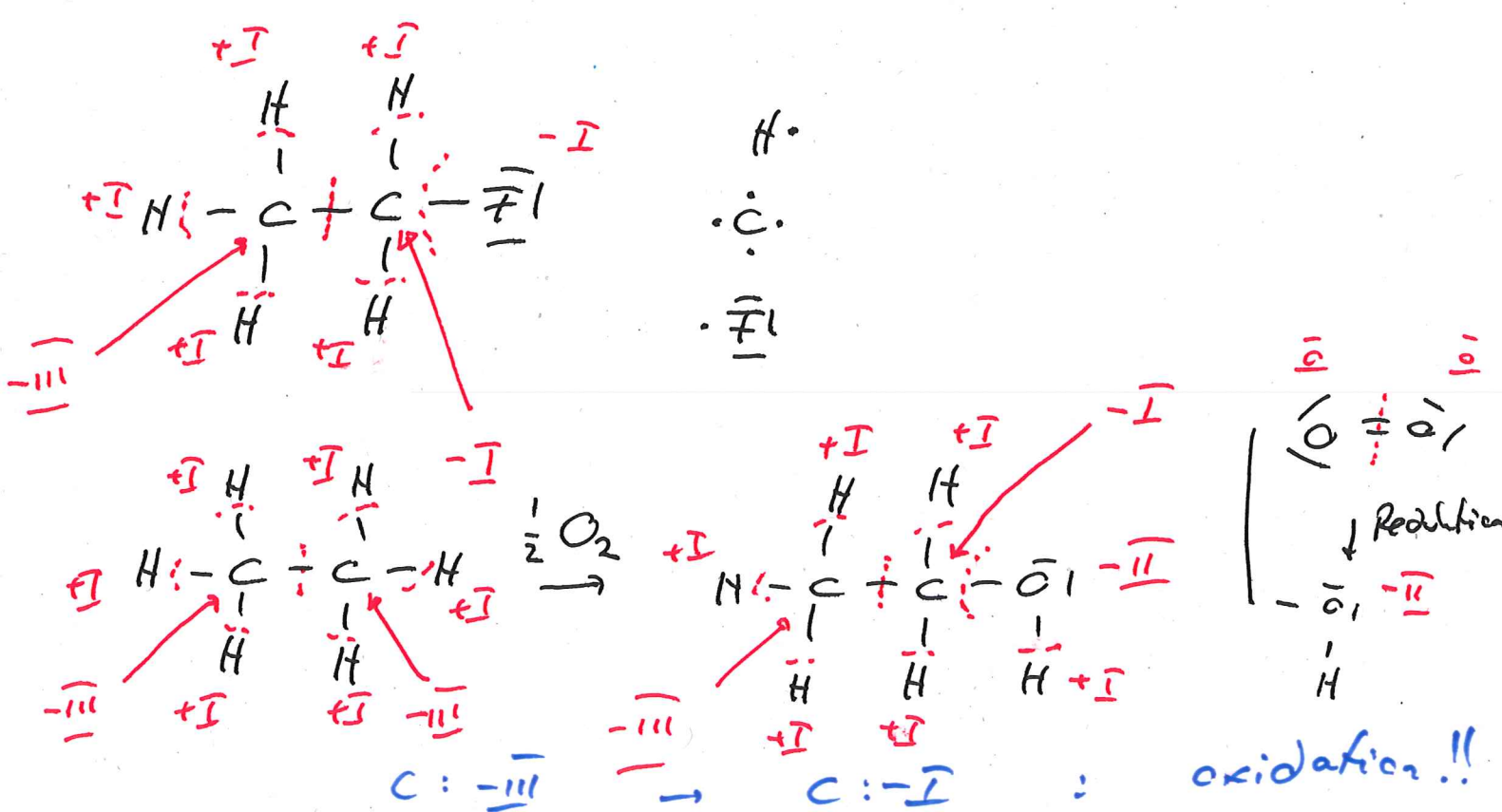
# Redox

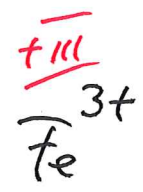
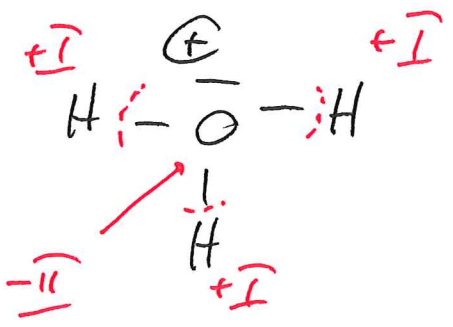
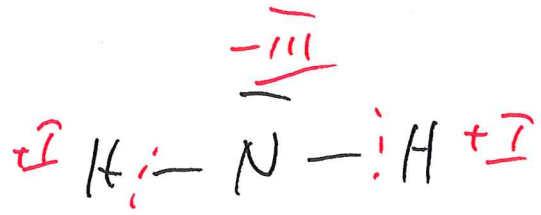
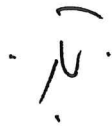
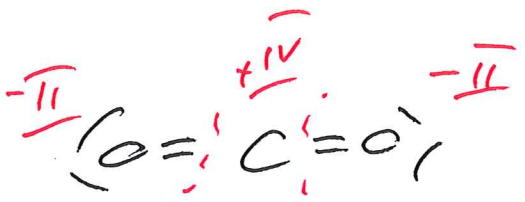
## Oxidationszahl



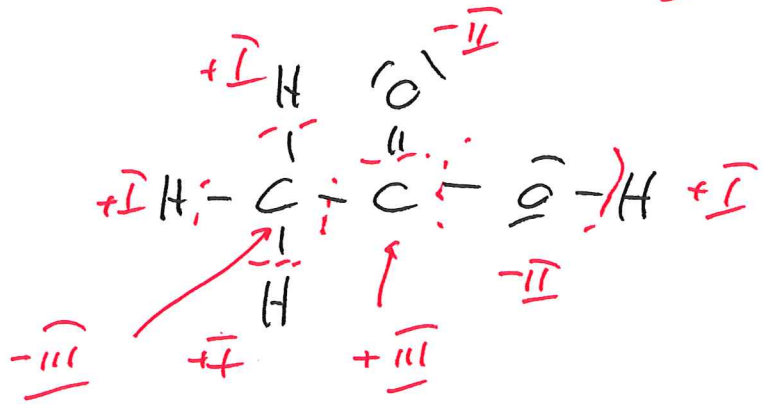
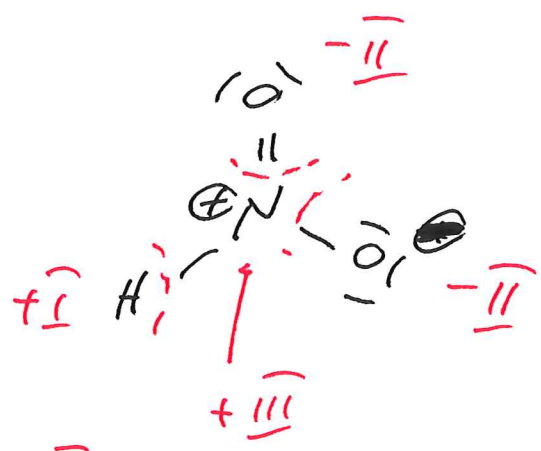
EN(O) = 3.4  
EN(H) = 2.2

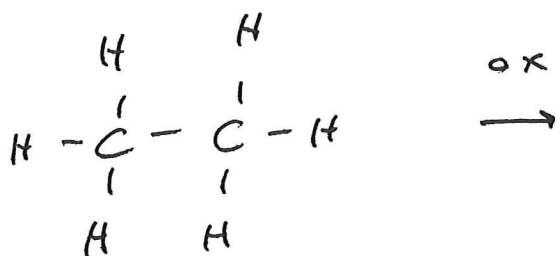
Oxidationszahlen haben sich verändert! Redox-Reaktion!



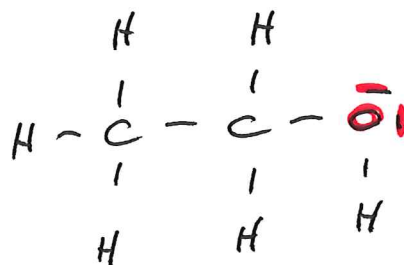


$HNO_2$





Alkan



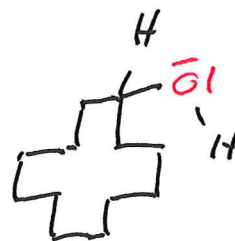
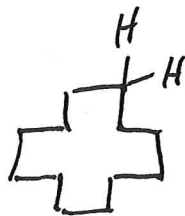
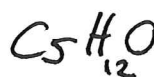
Alkohol



"Ethanol"



"Pentanol"



"Cyclo - de - decan - ol"

4

Danzell - Element

→ didit af Skript

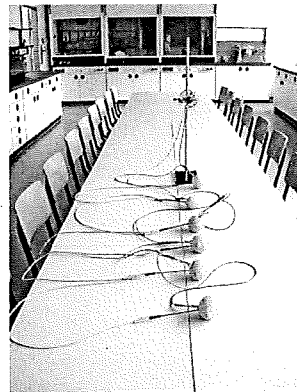
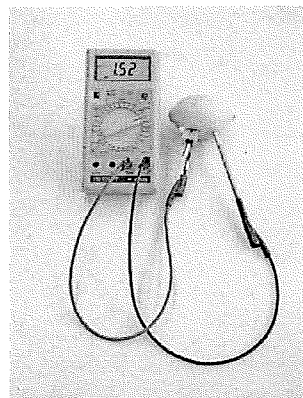
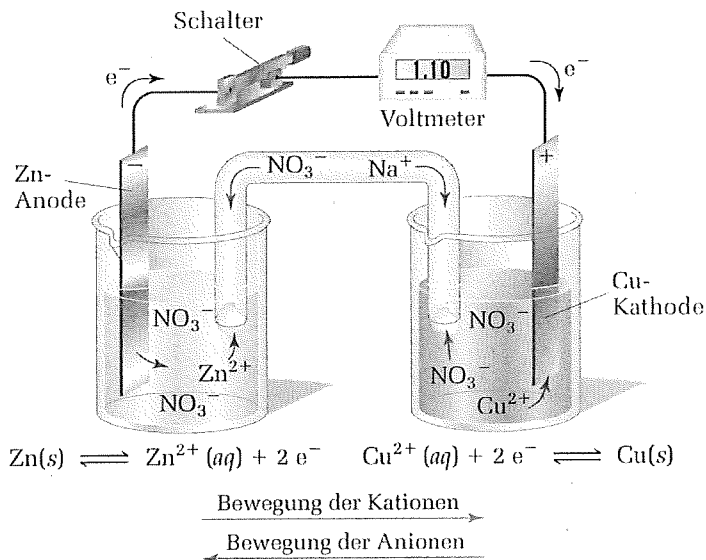
---

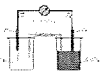


# Redox-Reaktionen

Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

Was ist eine Redoxreaktion, Oxidationszahl, Korrosion von Metallen, wie funktioniert eine Batterie, Brennstoffzellen und vieles mehr ...

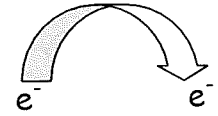




## 8.1 Redox-Reaktionen

### 8.1.1 Definitionen

Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.  
Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.



Reaktion einer Salzsäurelösung mit Magnesium

Beobachtung:

Elektronenübertragungsreaktion

Reaktion von Sauerstoff mit Magnesium  
(Verbrennung).

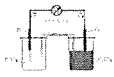
Beobachtung:

Elektronenübertragungsreaktion

Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.		
Oxidation	Elektronenabgabe	Gibt ein Teilchen Elektronen ab, spricht man davon, dass es oxidiert wird.
Reduktion	Elektronenaufnahme	Nimmt ein Teilchen Elektronen auf, so wird es reduziert.
Oxidationsmittel	Elektronenakzeptoren	Stoffe, die andere Stoffe oxidieren, bezeichnet man als Oxidationsmittel. Da sie von den anderen Stoffen zwangsläufig Elektronen aufnehmen, werden sie selbst reduziert.
Reduktionsmittel	Elektronendonatoren	Stoffe, die andere Stoffe reduzieren, bezeichnet man als Reduktionsmittel. Da sie zwangsläufig an die anderen Stoffe Elektronen abgeben, werden sie selbst oxidiert.

**Aufstellung von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen am Beispiel der Reaktion von Aluminium mit Brom zu Aluminiumbromid**

- Welches Teilchen ist das Reduktionsmittel, welches das Oxidationsmittel?
- Aufstellung der Teilreaktionen zur Verdeutlichung der Elektronenübertragung
- Aufstellung der Reaktionsgleichung
- Wie viele Elektronen werden gesamthaft übertragen? (Für die Reaktionsgleichung kalkuliert.)



## 8.1.2 Oxidationszahl

Handelt es sich bei der Elektrolyse von Wasser um eine Redoxreaktion?

Zur vereinfachten Zuordnung von Reaktionen zu den Redoxreaktionen und zur Berechnung der Faktoren wurde der Begriff der Oxidationszahl eingeführt.

### Regeln für die Erstellung von Oxidationszahlen

Unter Beachtung der Bindungspolarität (Elektronegativität) kann man jedem Atom in einem Molekül eine formale Ladung zuweisen. Diese **Oxidationszahl** macht die Elektronenverteilung im Molekül übersichtlich. Die Oxidationszahl entspricht der Ionenladung in ionischen Verbindungen.

Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen

1. Atome in Elementarsubstanzen haben die Oxidationszahl Null.
2. Einatomige Metallionen haben positive Oxidationszahlen.
3. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions in einer aus Ionen aufgebauten Substanz ist gleich seiner elektrischen Ladung.
4. Die Summe der Oxidationszahlen in einer Verbindung ist Null.
5. Die Oxidationszahl des Fluor ist -I.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist fast immer +I.
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist fast immer -II.

Beispiele:

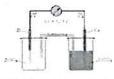
$\text{H}_2\text{O}$	H: +I	O: -II	
$\text{H}_2\text{O}_2$	H: +I	O: -I	
$\text{NH}_3$	N: -III	H: +I	
$\text{HNO}_3$	H: +I	N: +V	O: -II
$\text{PbO}$	Pb: +II	O: -II	
$\text{PbO}_2$	Pb: +IV	O: -II	
$\text{Pb}_2\text{O}_3$	Pb: +III	O: -II	

**Oxidationszahlen sind**

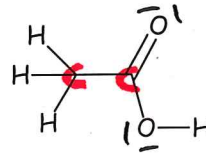
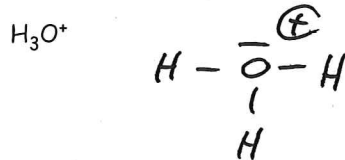
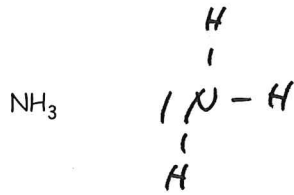
- hypothetische Ladungen von Atomen in Verbindungen
- hypothetische Ladungen von Atomen in Komplexionen
- reelle Ladungen bei einkernigen Ionen



Ändert sich die Oxidationszahl im Laufe der Reaktion, so handelt es sich um eine Redoxreaktion.



## Bestimmung der Oxidationszahlen



Mit Hilfe der Oxidationszahlen lässt sich leicht beurteilen, welches Teilchen an einer Redoxreaktion teilnimmt und ob es oxidiert wird oder reduziert.

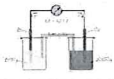
Erhöht sich bei einer Reaktion die Oxidationszahl eines Teilchens, so handelt es sich um eine Oxidation, wird sie erniedrigt, handelt es sich um eine Reduktion.

Beispiel: Eingangs erwähnte Verbrennung von Mg mit Sauerstoff.

Welches Teilchen wird oxidiert? Welches wird reduziert? Wie viele Elektronen werden übertragen?

Repetition: Oxidiere einen primären, sekundären und tertiären Alkohol





### 8.1.3 Redox-Gleichgewichte

#### 8.1.3.1 Redoxreihe



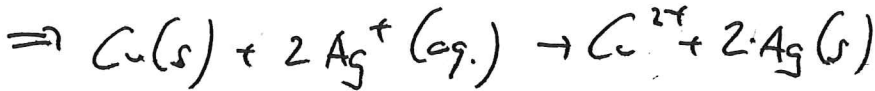
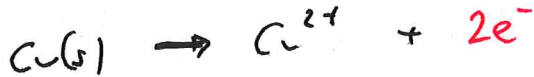
Reaktion von Kupfer mit Ag<sup>+</sup>-Ionen

ja

Reaktion von Silber mit Cu<sup>2+</sup>-Ionen

keine Reaktion

Beobachtung  
Reaktion



Beobachtung  
Reaktion

Labors!

Auch Redox-Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Das Kupfer gibt offensichtlich leichter die Elektronen an Silberionen ab als Silber an Kupferionen. Diese Beobachtung ist in der Tabelle der Standard-Elektrodenpotentiale oder auch Redoxreihe genannt, systematisiert. Die Einordnung eines Stoffes in die Tabelle gibt die Tendenz an, mit der Elektronen abgegeben oder aufgenommen werden. Die Systematik und der Umgang mit den Standard-Elektrodenpotentialen ist dem der Säure-Base-Tabelle sehr ähnlich, nur dass es sich hier um Elektronenübertragungen handelt und dass sich ein paar Vokabeln ändern.

starke  
Red.-Mittel

Standard-Elektrodenpotentiale  
Ionenkonzentrationen: 1 mol/l in Wasser, 25 °C

		Volt
Li		-3.05
K	K <sup>+</sup>	-2.93
Ca	Ca <sup>2+</sup>	-2.87
Na	Na <sup>+</sup>	-2.71
Mg	Mg <sup>2+</sup>	-2.37
Al	Al <sup>3+</sup>	-1.66
H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	2 H <sub>2</sub> O (pH=14)	-0.83
Zn	Zn <sup>2+</sup>	-0.76
Cr	Cr <sup>3+</sup>	-0.74
2 Ag + S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S	-0.71
S <sup>2-</sup>	S	-0.51
Fe	Fe <sup>2+</sup>	-0.44
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=7)	-0.42
Pb + HSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	PbSO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-0.36
Ni	Ni <sup>2+</sup>	-0.25
Sn	Sn <sup>2+</sup>	-0.14
Pb	Pb <sup>2+</sup>	-0.13
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	± 0.00
Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	0.15
Cu	Cu <sup>2+</sup>	0.35
4 OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (pH=14)	0.40
I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	0.54
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0.75
Ag	Ag <sup>+</sup>	0.80
NO <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	HNO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.81
4 OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (pH=7)	0.83
Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.85
2 Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	1.07
Pt	Pt <sup>2+</sup>	1.20
6 H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	1.24
2 Cr <sup>3+</sup> + 21 H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.35
2 Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	1.39
Au	Au <sup>3+</sup>	1.42
Mn <sup>2+</sup> + 12 H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	1.51
PbSO <sub>4</sub> + 5 H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.68
2 F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	2.87

unedel

schwaches  
Ox. - Mittel

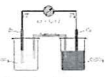
schwaches  
Red.-Mittel

edel

starkes  
Ox. Mittel

Säure-Base-Tabelle

	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HI	I <sup>-</sup>	
	HCl	Cl <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
-1,74	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	15,74
-1,32	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,32
1,92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,08
2,13	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11,87
2,22	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	11,78
3,14	HF	F <sup>-</sup>	10,86
3,35	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10,65
3,75	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	10,25
4,75	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,25
4,85	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	9,15
6,52	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,48
6,92	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7,08
7,00	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,00
7,20	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,80
9,25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	4,75
9,40	HCN	CN <sup>-</sup>	4,60
10,40	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,60
12,36	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,64
13,00	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1,00
15,74	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	-1,74
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	
	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	
	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	



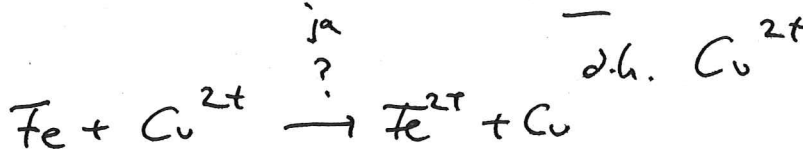
Redox-Reaktionen	Säure-Base-Reaktionen
Starke Reduktionsmittel stehen oben links, starke Oxidationsmittel unten rechts.	Starke Säuren stehen oben links, starke Basen unten rechts.
Starke <u>Reduktionsmittel</u> haben eine grosse Tendenz Elektronen abzugeben. Starke <u>Oxidationsmittel</u> haben eine grosse Tendenz Elektronen aufzunehmen.	Starke Säuren haben eine grosse Tendenz Protonen abzugeben. Starke Basen haben eine grosse Tendenz Protonen aufzunehmen.
Es reagiert immer das stärkere Reduktionsmittel mit dem stärkeren Oxidationsmittel. Die Bergabreaktion ist dann möglichst steil.	Es reagiert immer die stärkere Säure mit der stärkeren Base. Die Bergabreaktion ist dann möglichst steil.
Das Gleichgewicht liegt bei Redox-Reaktionen immer auf der Seite der schwächeren Reduktionsmittel bzw. Oxidationsmittel.	Das Gleichgewicht liegt bei Säure-Base-Reaktionen immer auf der Seite der schwächeren Säure bzw. Base.
Bei Bergaufreaktionen liegt das GG links, bei Bergabreaktionen rechts.	Bei Bergaufreaktionen liegt das GG links, bei Bergabreaktionen rechts.

Klären Sie mit Hilfe der Bergauf- und Bergabreaktionstechnik die Befunde des Eingangsexperiments der Reaktion von Silber mit Kupfer(II)ionen und von Kupfer mit Silberionen. Benutzen Sie die Redox-tabelle.

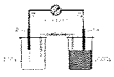
Labo.!

Beispiele  
Aufgaben

Beurteilen Sie ob sich ein Eisenschlüssel in einer Kupfer(II)salzlösung mit metallischem Kupfer überzieht.



Die einzelnen Komponenten der eingangs erwähnten Photosynthesemaschinerie liessen sich auf analoge Weise in die Redox-tabelle integrieren. Dies würde zeigen, von welchem Protein zu welchem Protein die Elektronen freiwillig fliessen, und wo man die Reaktion erzwingen müsste. Die erzwungene Reaktion ist ja bei der Photosynthese der übliche Fall, da Lichtenergie eine Grundvoraussetzung für die Primärreaktion ist.



### 8.3 Gemessene Spannung, wie definieren?

Oftmals liest man in verschiedenen Quellen, dass das Potential auf folgende Art berechnet werden kann:

Variante A:	$U_Z = E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$	im Vergleich zu
Variante B:	$U_Z = E^\circ_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$	

Wobei ja an der Kathode eine Reduktion und an der Anode eine Oxidation stattfindet. Was stimmt nun? Gibt es jetzt ein '-', oder '+' Zeichen bei der Berechnung des Potentials? Es stimmen beide Aussagen!

Der Haken bei der Berechnung liegt in den Definitionen:

Betrachten wir Reaktionen an der Kathode resp. Anode so lassen sich die beteiligten Prozesse relativ einfach aufschreiben und der Reaktion auch ein Potential zuweisen. Dazu wieder das Daniell-Element:

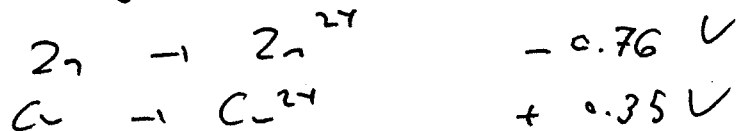
Die  $E^\circ$ -Werte in der Tabelle beziehen sich immer auf eine Reduktion, genauer müsste man schreiben:

Variante A:

... Bsp. Daniell-Element

Spannung ...

Variante B:



$$\rightarrow U = +1.11 \text{ V}$$

Aus email mit Herrn oder Frau Beck, [www.biokurs.de](http://www.biokurs.de)

Steiger:

... nur glaube ich, dass beim Voltmeter das positive Zeichen stehen sollte ... also +0.76 Volt anstelle -0.76 Volt ...

Beck:

... Bei der Zn-Standardhalbzelle meine ich allerdings, dass ich richtig liege.

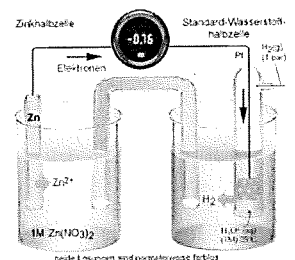
$E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$  d.h.  $E^\circ_{\text{Zelle}} = 0 + (-0,76) = -0,76$ . Steht ja auch in jeder Tabelle ...

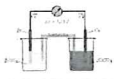
Steiger:

... tja, glaube meine variante (+0.76, experiment laeuft ja freiwillig) sollte richtiger sein. wenn das experiment durchgeführt wird, so zeigt das voltmeter +0.76 an. aus  $E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}} = 0.76$  folgt, dass  $E^\circ_{\text{ox}} = 0.76$ . In den Tabellen sind \_aber\_ die  $E^\circ_{\text{red}}$  aufgelistet... also  $E^\circ_{\text{red}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76$

Beck:

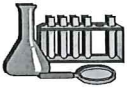
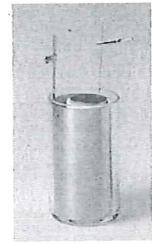
... wenn Sie Recht haben haben Sie Recht. Ich habe trotz besseres Wissen Unsinn geschrieben, da  $E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$  d.h.  $E^\circ_{\text{Zelle}} = 0 + (-0,76) = -0,76$ . Klar sind die Reduktionspotentiale aufgeführt und Zn wird oxidiert. bevor ich die Antwort geschrieben habe hatte ich unsere Kollegen gefragt: deren Antwort war falsch, ich hatte Fachbücher studiert und im Internet recherchiert: Ergebnis der eine + der andere -0,76. Und natürlich war mir klar, das Experiment zeigt ... Problem ist nur, was stelle ich im Bild dar? Ich glaube ich schiebe Voltmeter hin und schreibe hin gemessene Spannung und weise auf die Stolperstelle hin.



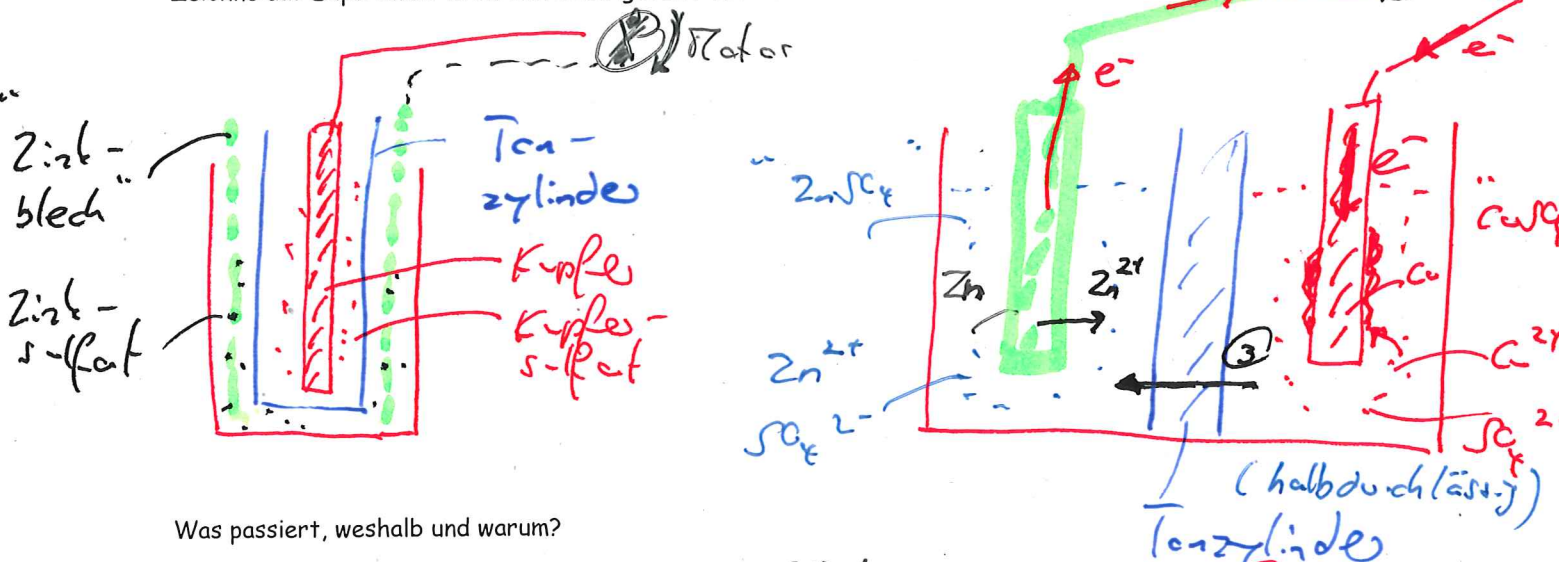


### 8.2 Elektodenpotentiale, Daniell-Element

Strom aus dem ‚Nichts‘!

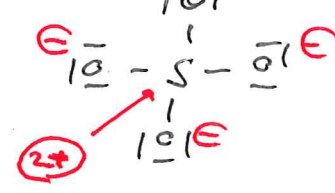


Zeichne das Experiment in all den wichtigsten Punkten nach.

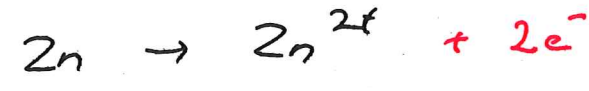


Was passiert, weshalb und warum?

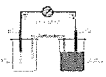
- ① Kupfersulfat:  $CuSO_4$  ;  $Cu^{2+} / SO_4^{2-}$
- Zinksulfat:  $ZnSO_4$  ;  $Zn^{2+} / SO_4^{2-}$



② Redox-Tabelle, Gesamtreaktion:

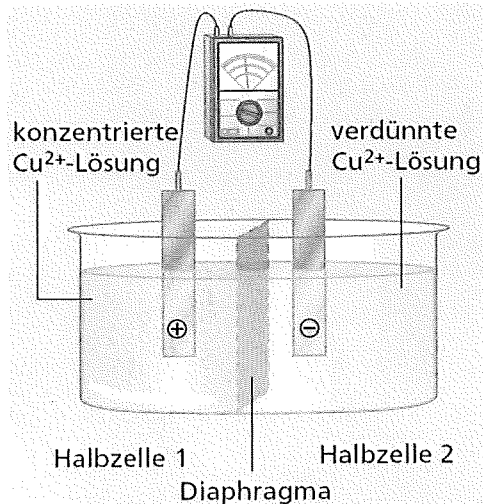


③ Kreislauf: Ladungsausgleich:  $SO_4^{2-}$



### 8.3.1 Spannung zwischen zwei gleichen Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

#### Konzentrationsketten



Kontaktiert man zwei gleiche Metallelektroden, die jeweils in unterschiedliche Konzentrationen ihres leicht löslichen Salzes tauchen, dann erhält man eine Konzentrationszelle bzw. **Konzentrationskette**. Auch hier kann mit einem Voltmeter eine Zellspannung gemessen werden. Das hängt damit zusammen, dass sich die beiden Elektrodenpotenziale aufgrund der unterschiedlichen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenkonzentrationen in den jeweiligen Halbzellen unterscheiden.

Was muss passieren, dass beide Halbzellen die gleiche Kupferkonzentration aufweisen?

Über das Diaphragma erfolgt kein Austausch von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, sodass die beiden Halbzellen räumlich voneinander getrennt bleiben und die folgenden elektrochemischen Reaktionen separat ablaufen.

Kathode:

Anode:

Gesamt:

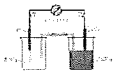
Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotenziale der Kathode und der Anode. Da die Standardpotenziale in beiden Fällen  $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$  sind, wird die Zellspannung allein durch die Konzentration der beiden  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzlösungen in den beiden Halbzellen bestimmt.

$U_Z =$

$U_Z =$

Die Gesamtelektrodenreaktion läuft so lange freiwillig und in die angegebene Richtung ab, bis die Konzentrationen an  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in den beiden Halbzellen gleich gross sind. Dann sind die Elektrodenpotenziale in den beiden elektrochemischen Halbzellen ebenfalls gleich gross und die resultierende Zellspannung ist Null.

Konzentrationsketten sind galvanische Zellen, die aus gleichartigen Elektroden bestehen. Die Zellspannung ergibt sich ausschliesslich aus der unterschiedlichen Ionenkonzentration der Elektrolyten.



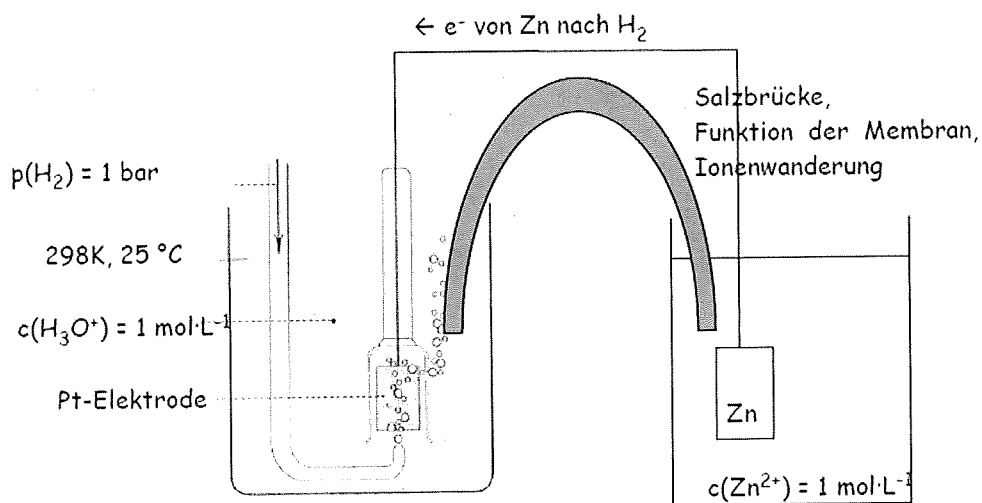
## 8.4 Die Nernstsche Gleichung

### Standardwasserstoffhalbzelle

Die Standardwasserstoffhalbzelle stellt die Basis der Redoxreihe dar. Der  $H_2$ -Halbzelle wurde per Definition das Potenzial "Null" zugeordnet. Zur Wasserstoffhalbzelle wurde z.B. eine Zn-Halbzelle (Zn-Metall eintauchend in  $Zn^{2+}$ -Lösung der Konzentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) kombiniert. Die Messung des Potentials ergibt  $E^\circ = -0.76 \text{ Volt}$ .

Oxidation

Reduktion



Viele Reaktionen laufen nicht unter Standardbedingungen ab. Oft liegen die Konzentrationen nicht bei  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  oder die Temperatur liegt nicht bei  $298 \text{ K}$ . Belasst man der Einfachheit halber die Temp. bei  $298 \text{ K}$  so ergibt sich für den Konzentrationseinfluss folgende Nernst'sche Gleichung für eine Halbzelle:

$M/M^{n+}$  = Redoxpaar

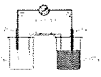
$n$  = Anzahl der übertragenen Elektronen

$c(\text{Ox})$  = Konzentration der oxidierten Form

$c(\text{Red})$  = Konzentration der reduzierten Form

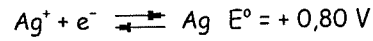
$a$  und  $b$  = Faktoren aus der Reaktionsgleichung

Die Konzentrationen reiner fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe wird als  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  festgesetzt.



### 8.4.1 Anwendungen der nernstschen Gleichung

Mit dieser Gleichung ist es nun möglich, Potentiale von Zellen zu berechnen, die nicht 1-molare Lösungen enthalten. Als Beispiel sollen Silberhalbzellen mit unterschiedlicher Silberionen-Konzentration dienen:



Die reduzierte Form ist elementares Silber:

Bei der Reaktion wird ein Elektron übertragen:

Die Nernstsche Gleichung lautet für dieses Redox-Gleichgewicht:

#### Zelle 1

$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$E_1 =$$

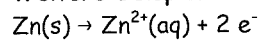
#### Zelle 2

$$[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ mol/l}$$

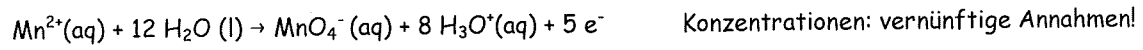
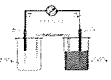
$$E_2 =$$

Werden diese beiden Zellen miteinander verbunden, misst man zwischen den Elektroden eine Spannung von:

#### Weitere Beispiele



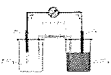
$$c(\text{Zn}) = 1 \text{ mol/l}; \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l};$$



#### Gesamtbeispiel

Welche Spannung errechnet sich für das Daniell Element wenn bei 298 K die Konzentration der Zinksulfatlosung =  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und die der Kupfersulfatlosung =  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ist?





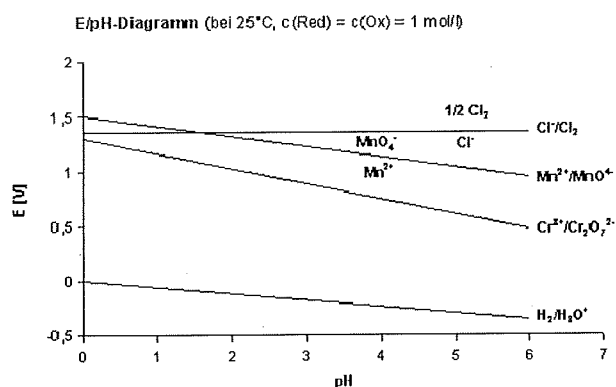
## 8.4.2 pH-Abhängigkeit von Redox-Potentialen<sup>1</sup>

Das Potential der Standardwasserstoff-Elektrode ist abhängig vom pH-Wert. Dies wird aus der Reaktionsgleichung und der daraus formulierten Nernstschen Gleichung deutlich:

Das Standardpotential  $E^\circ$  beträgt hierfür 0 V (bei einem pH-Wert von 0). Für die oxidierte Form wird die Protonen-Konzentration, für die reduzierte Form die  $H_2$ -Konzentration eingesetzt. Bei einem Formelumsatz werden zwei Elektronen übertragen:  $z = 2$ .

Die Konzentration von Wasser ist um mindestens das 100fache grösser als die Protonen-Konzentration (bei pH 1:  $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $[H_2O] = 56 \text{ mol/l}$ ) und ändert sich daher bei der Reaktion praktisch nicht. Sie kann vernachlässigt werden.  $[H_2]$  ist bei Standarddruck (1,013 bar) gleich 1. Die Nernstsche Gleichung vereinfacht sich so zu:

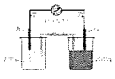
Auch alle anderen Redox-Reaktionen, bei denen neben Elektronen auch Protonen ausgetauscht werden, sind pH-abhängig. Der pH-Wert beeinflusst somit die Potentiale dieser Redox-Prozesse. Umgekehrt ist es möglich, durch entsprechende elektrochemische Zellen pH-Werte zu messen.



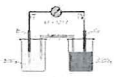
Redoxpaare, deren Redoxpotential vom pH-Wert abhängt<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> [www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/redox/phabh.html](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/redox/phabh.html)

<sup>2</sup> <http://www.old.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rxpotential/rxpotential.htm>

**Aufgabe:**

Kann man mit einer Lösung, die Permanganat- und Mangan(II)-Ionen jeweils der Konzentration  $c = 1 \text{ mol/l}$  enthält, bei  $\text{pH} = 3$  Chlorid-Ionen ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) zu Chlormolekülen oxidieren?

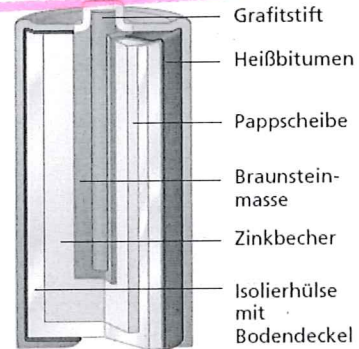


## 8.5 Typische Batterien

LECLANCHÉ ...

### <sup>3</sup>LECLANCHÉ-Element

Eine handelsübliche Monozelle bzw. Zink-Kohle-Batterie ist nach dem Prinzip des LECLANCHÉ-Elements aufgebaut. Die negative Anode wird durch einen äusseren Zinkbecher gebildet. Die Katode besteht aus einem Grafitstab, der von Braunstein ( $MnO_2$ ) umgeben ist.  $MnO_2$  bindet den im ersten Schritt entstandenen Wasserstoff und trägt durch diese Redoxreaktion zur Erhöhung der Zellspannung bei. Als Elektrolyt dient mit Stärke angedickte Ammoniumchloridlösung. Deshalb bezeichnet man das LECLANCHÉ-Element auch als Trockenbatterie. Diese Primärzellen liefern eine Spannung von 1,5 V.

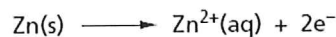


Beteiligte Reaktionen:

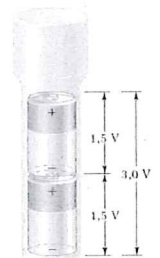
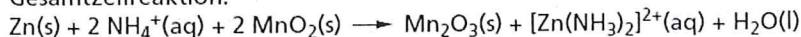
Katode (Grafitstift):



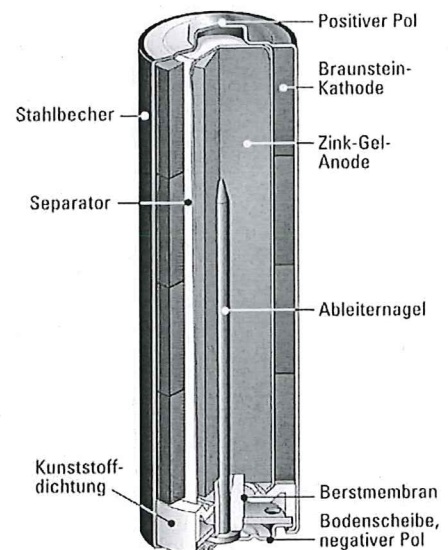
Anode (Zinkmantel):



Gesamtzellreaktion:



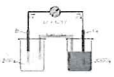
Bei der *Alkali-Mangan-Batterie* wird eine Paste aus Zinkpulver eingesetzt, was die Oberfläche gegenüber dem Zinkbecher des Leclanché Elements deutlich erhöht. Als Oxidationsmittel wird wieder ein Braunstein ( $MnO_2$ ) / Graphit-Gemisch verwendet. Elektrolyt ist KOH, vermischt mit dem Reduktions- und Oxidationsmittel. Durch die Verwendung von KOH anstatt Säure (daher der Ausdruck *Alkaline* für alkalisch), wird die Wasserstoffbildung (s.o.) vermieden. Durch einen Stahlmantel wird diese Batterie auslaufsicher verschlossen. Die Spannung beträgt 1.5 V.



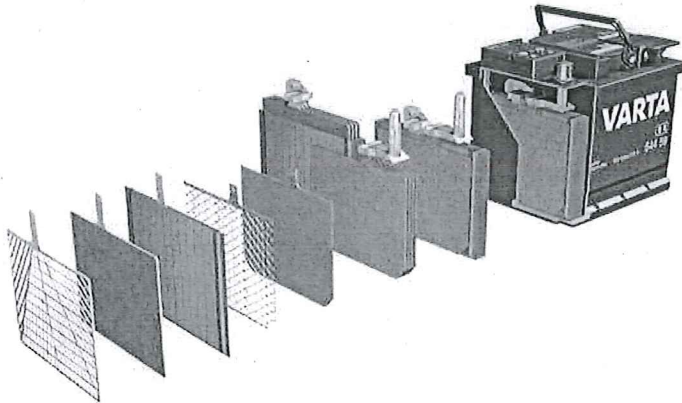
Anode

Kathode

Gesamt

**Blei-Akkumulator**

Der Bleiakkumulator hat enorme wirtschaftliche Bedeutung als Auto-Startbatterie. Mit ihm lässt sich elektrische Energie in Form von chemischer Energie speichern. Die chemischen Reaktionen sind reversibel (umkehrbar). In der Schweiz fahren zur Zeit ('98) ca. 5 Mio. Einheiten, alle mit einer Starterbatterie.

**Aufbau einer Varta Blue dynamic-Batterie**

eigene Notizen  
//

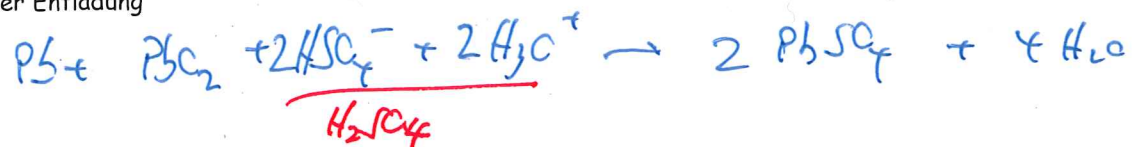
**Entladevorgang**

In 12 Volt Bleiakkumulatoren sind sechs Plattenblöcke bestehend aus einer negativen Platte (Pb) und einer positiven Platte (PbO<sub>2</sub>) hintereinander geschaltet. Zwischen den Platten befinden sich säurefeste Separatoren. Die Plattenblöcke sind in 32%ige Schwefelsäure getaucht.

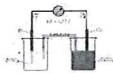
Formuliere mit Hilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Teilreaktionen an der Anode (Oxidation) und an der Kathode. Suche die dazu passend erscheinenden Reaktionen aus der Tabelle heraus.



Gesamtreaktion der Entladung



Stoffliche Unterschiede zwischen geladenem und entladenelem Bleiakkumulator



Ladevorgang

Anode



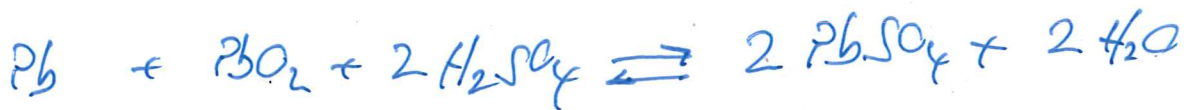
Kathode



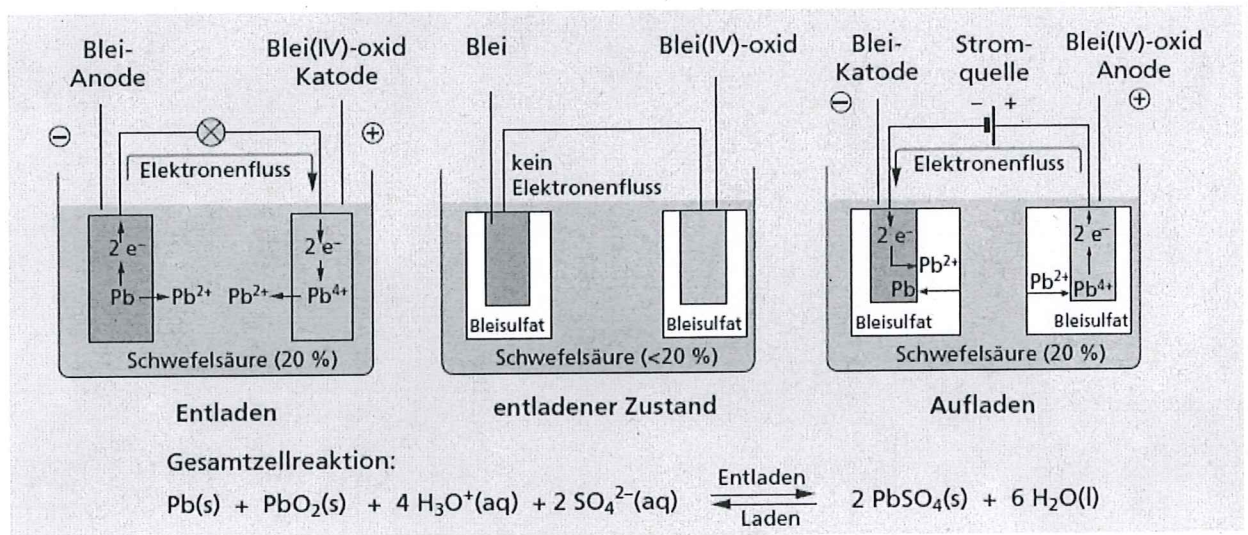
Ist ein Bleiakкумулятор vollständig aufgeladen, so bildet sich Knallgas, da Wasser elektrolysiert wird. Der Akku beginnt zu gasen.



Gesamtreaktion des Bleiakкумуляtors:



Übersicht<sup>4</sup>:





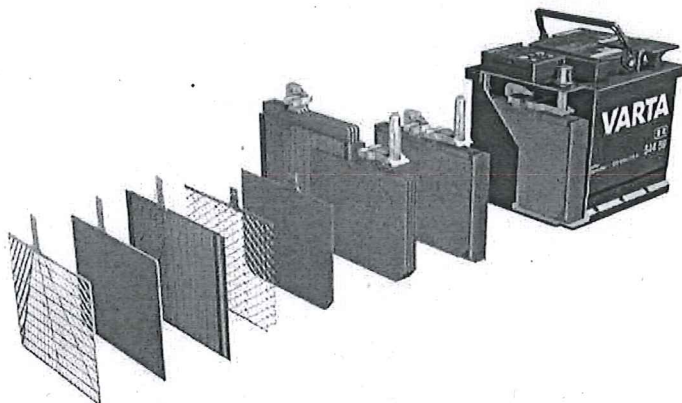


21. 9. 2017

### Blei-Akkumulator

Der Bleiakкумуляtor hat enorme wirtschaftliche Bedeutung als Auto-Startbatterie. Mit ihm lässt sich elektrische Energie in Form von chemischer Energie speichern. Die chemischen Reaktionen sind reversibel (umkehrbar). In der Schweiz fahren zur Zeit ('98) ca. 5 Mio. Einheiten, alle mit einer Starterbatterie.

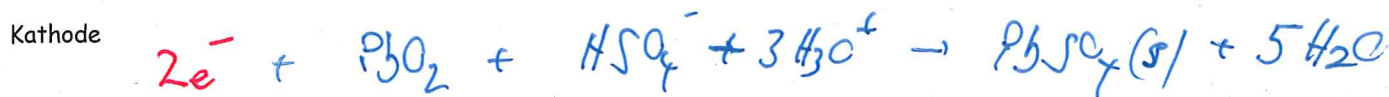
## Aufbau einer Varta Blue dynamic-Batterie



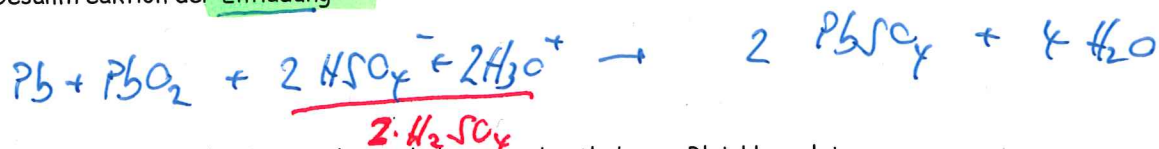
### Entladevorgang

In 12 Volt Bleiakкумуляtoren sind sechs Plattenblöcke bestehend aus einer negativen Platte (Pb) und einer positiven Platte (PbO<sub>2</sub>) hintereinander geschaltet. Zwischen den Platten befinden sich säurefeste Separatoren. Die Plattenblöcke sind in 32%ige Schwefelsäure getaucht.

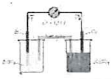
Formuliere mit Hilfe der Tabelle der Standardelektrodenpotentiale die Teilreaktionen an der Anode (Oxidation) und an der Kathode. Suche die dazu passend erscheinenden Reaktionen aus der Tabelle heraus.



Gesamtreaktion der Entladung



Stoffliche Unterschiede zwischen geladenem und entlademem Bleiakкумуляtor



21.9.  
2017

Ladevorgang

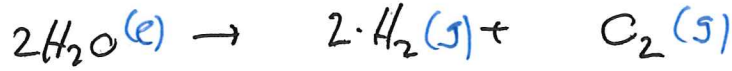
Anode



Kathode



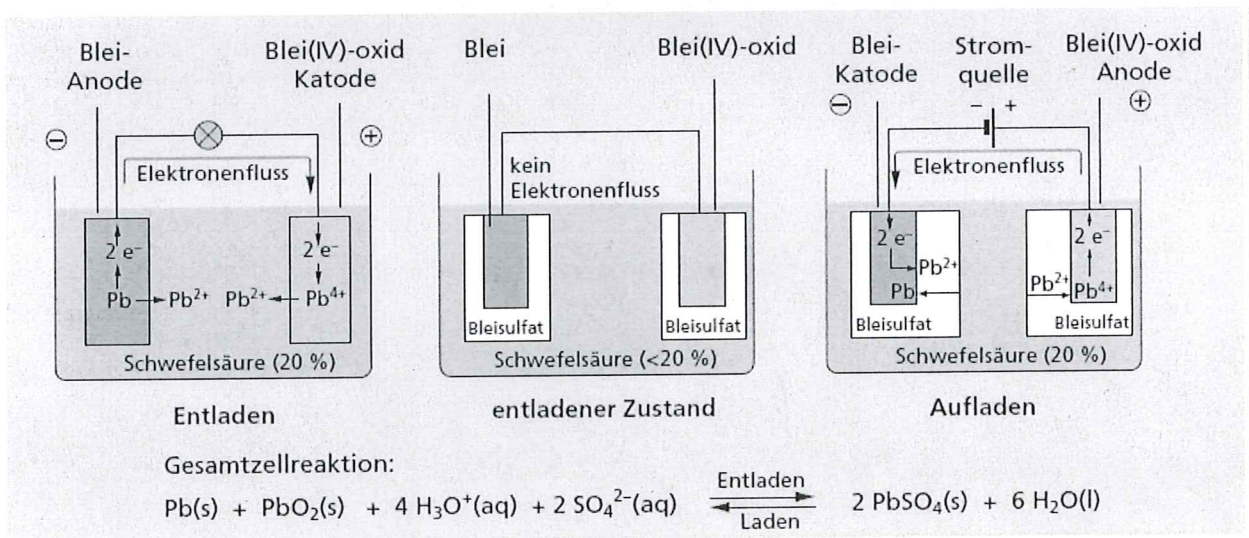
Ist ein Bleiakкумулятор vollständig aufgeladen, so bildet sich Knallgas, da Wasser elektrolysiert wird. Der Akku beginnt zu gasen.



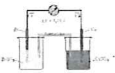
Gesamtreaktion des Bleiakкумуляtors:



Übersicht<sup>4</sup>:



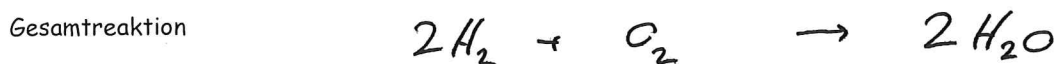
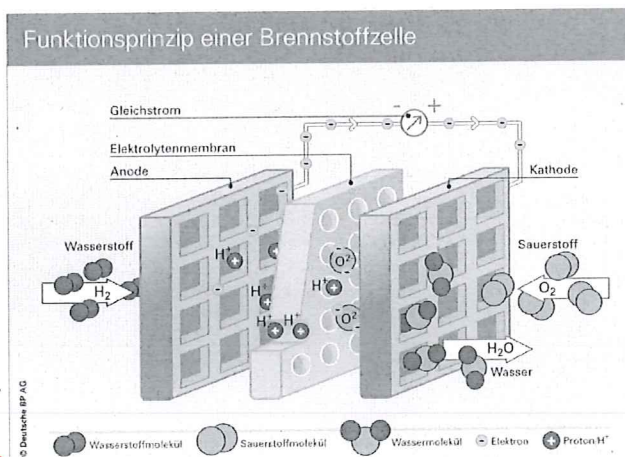




## 8.6 Brennstoffzellen

Heute wird in grossem Umfang elektrische Energie aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugt. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 30%. Die elektrische Energie wird wiederum eingesetzt für das Laden von Akkumulatoren, auch mit einem gewissen geringen Wirkungsgrad.

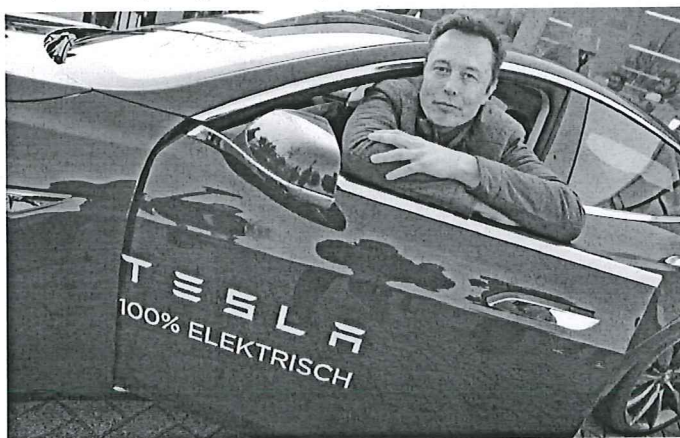
Die direkte Umsetzung von chemischer Energie in elektrische Energie ist in den Brennstoffzellen verwirklicht worden. Bei der Knallgaszelle werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Räumen an Katalysatoren umgesetzt. Als Elektrolyt dient KOH. Die Spannung beträgt 1,23 V. 1,25



Exkurs (<http://tesladrivers.blogspot.ch/2013/02/kampf-der-elektroautos-gegen.html>):

"Ich kann mir nicht vorstellen, dass die Leute ernsthaft Wasserstoff als Antriebsquelle für Fahrzeuge verwenden wollen", sagte Elon Musk in einer E-Mail, als er gefragt wurde, warum er seine Tesla Autos mit Batterien anstelle von Brennstoffzellen ausrüstet.

Toyota und BMW haben erst vor wenigen Wochen eine Allianz für Brennstoffzellen-Autos geschlossen um gemeinsam Wasserstoffautos zu entwickeln.. Daimler, Ford und Nissan, haben die Hoffnung, Fahrzeuge bis 2017 zur Serienreife zu entwickeln. Und die Autobauer glauben, dass die Infrastruktur von Wasserstoff-Tankstellen ausgebaut wird, wenn genügend Wasserstoff betriebene Autos auf der Straße sind. Und das Ganze soll sich in 4 Jahren erledigen lassen! Laut Jennifer Kurtz, Sprecherin des National Renewable Energy Laboratory Fuel Cell and Hydrogen Technologies Program können Brennstoffzellen-Auto mit Wasserstoff "Gas" in Kalifornien, Hawaii und an einer wachsenden Zahl von Stationen an der Ostküste der Vereinigten Staaten tanken. Mit flüssigen H<sub>2</sub> könnten Fahrzeuge bis zu 430 Meilen fahren. Wasserstoff ist die Zukunft!



Dennoch meint Elon Musk, dass "mit Ausnahme in der oberen Stufe einer Rakete, Wasserstoff keinen Sinn macht." Der Steve Jobs der Auto (Tesla) und Raumfahrtindustrie (SpaceX), Elon Musk, dessen batteriebetriebener Tesla Model S den Trend Car of the Year Award 2013 gewann, schrieb, dass Wasserstoff "nicht natürlich auf der Erde vorkomme, So ist es selbst keine Energiequelle, weil man Energie benötigt, um Wasserstoff herzustellen, um dann noch mehr Energie zu benötigen, um es zu sehr hohen Drücken zu komprimieren und/oder zu verflüssigen.

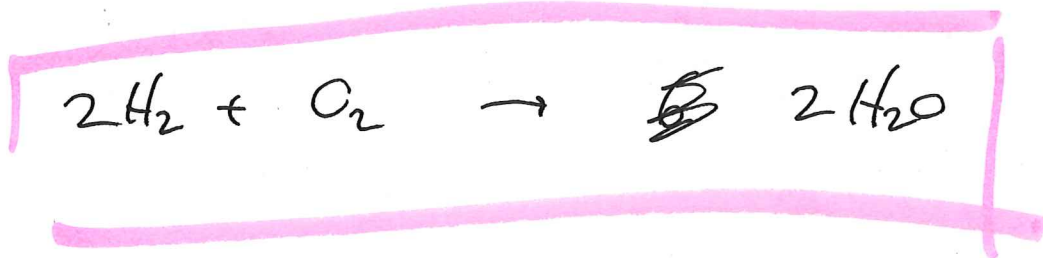
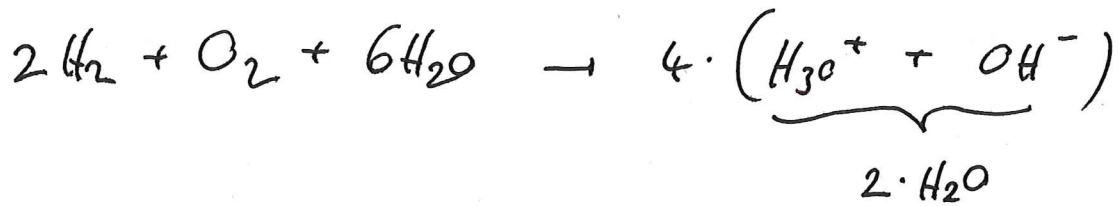
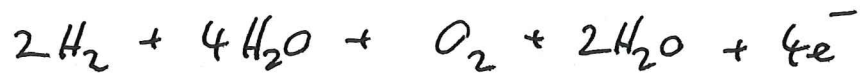
"Da Wasserstoff eine derart niedrige Dichte (0,03012 kg/l) hat, ist extrem anfällig für Verflüchtung und ist nur nahe am absoluten Nullpunkt flüssig. Und Wasserstoff aus fossilen Kraftstoff wie Methan (Hauptbestandteil von Erdgas) oder aus Erdölprodukten herzustellen, macht die Energiebilanz restlos zu nichte."

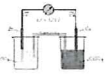
"Da Wasserstoff eine derart niedrige Dichte (0,03012 kg/l) hat, ist extrem anfällig für Verflüchtung und ist nur nahe am absoluten Nullpunkt flüssig. Und Wasserstoff aus fossilen Kraftstoff wie Methan (Hauptbestandteil von Erdgas) oder aus Erdölprodukten herzustellen, macht die Energiebilanz restlos zu nichte."



# Ergänzung

①. 2



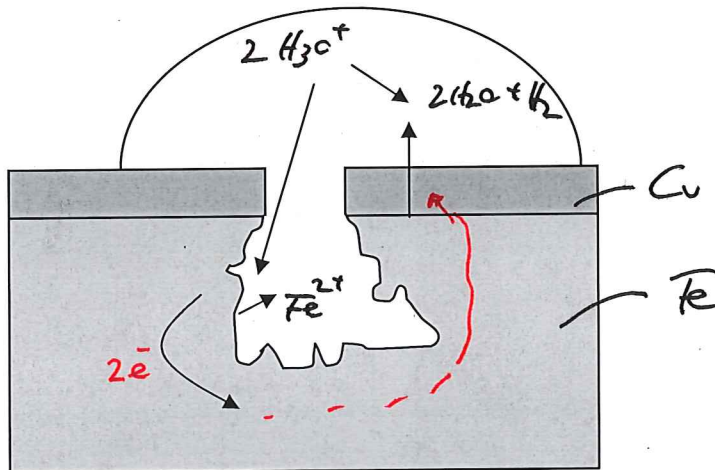


### 8.7 Lokalelemente

Berührt man mit der Zunge gleichzeitig ein Stück Blei und ein Stück Silber, die miteinander in Kontakt stehen, bemerkt man einen unangenehmen, scharfen Geschmack. Trennt man die Metalle, so bleibt der Geschmack aus.

Definition *Lokalelement: kurzgeschlossenes galvanisches Element*

Beispiele für Lokalelemente

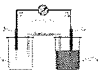


Solche Lokalelemente sind äusserst unerwünscht, da die Korrosion an ganz bestimmten Stellen sehr schnell abläuft, man spricht auch von Lochfrasskorrosion.

Korrosion von Eisennägeln

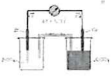
Agar-Platte mit Kochsalzlösung und 2 Indikatoren: rot = Elektronenfluss und Produktion von H<sub>2</sub>, blau = austretende Fe<sup>2+</sup>-Ionen

Fe	Fe	Fe/Zn
langsam	schnell	keine sichtbare Reaktion

**Weitere Lokalelemente:**

Korrosion von Eisen im Kontakt mit Wasser

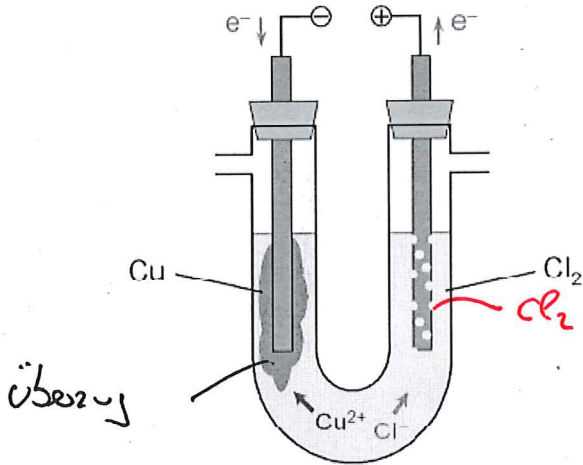
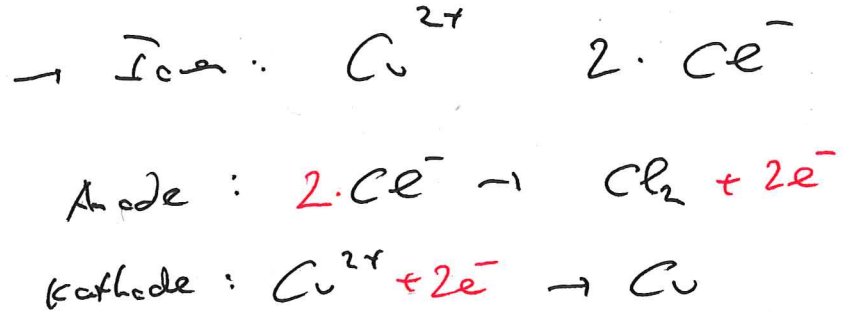
Kathodischer Schutz von Eisen durch den Kontakt mit Zink.



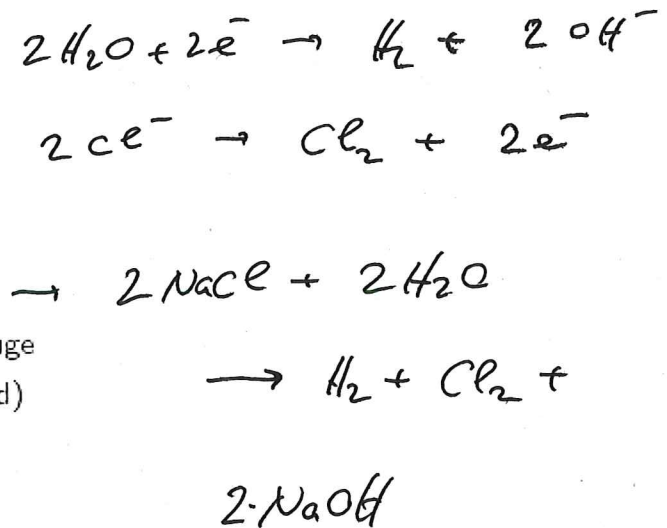
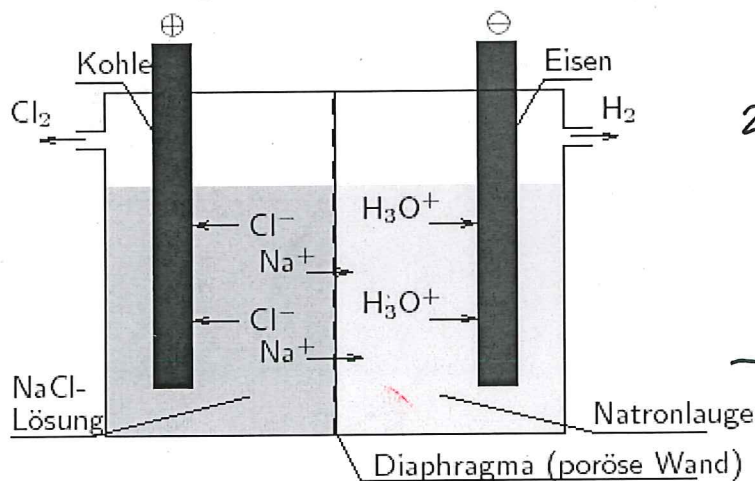
### Ergänzung Elektrolyse (aus DUDEN)

Bei den freiwillig ablaufenden galvanischen Prozessen wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Es ist jedoch auch möglich, die Redoxreaktion umzukehren, d. h. durch Anlegen einer äusseren Gleichspannung eine chemische Reaktion zu erzwingen. Diese zweite Variante elektrochemischer Reaktionen heisst Elektrolyse und wird zur Synthese von Stoffen wie Chlor oder Aluminium genutzt, die durch chemische Redoxprozesse nicht oder nur schwer hergestellt werden können.

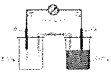
Beispiele: Elektrolyse einer CuCl<sub>2</sub>-Lösung



Elektrolyse einer Kochsalz-Lösung



Faraday-Gesetz (ohne Herleitung)



Aufgaben:

- 1) Wieviel Kupfer scheidet sich ab, wenn ein Strom von 0.75 A 10 Minuten lang durch eine wässrige Kupfersulfat-Lösung geleitet wird.
- 2) Bei der Elektrolyse einer Zinkbromidlösung wurden in 20 Minuten 360 mg Zink abgeschieden. Wie groß war die Stromstärke?
- 3) Aus einer Kupfersulfatlösung sollen 800 mg Kupfer bei  $I = 180 \text{ mA}$  an der Katode abgeschieden werden. Berechnen Sie die Zeitdauer der Elektrolyse und bestimmen Sie das Volumen an Sauerstoff, das unter Normbedingungen gleichzeitig entsteht.

# Standard-Elektrodenpotentiale

Ionenkonzentrationen : 1 mol/l in Wasser , 25 °C

		Volt
Li	Li <sup>+</sup>	- 3.05
K	K <sup>+</sup>	- 2.93
Ca	Ca <sup>2+</sup>	- 2.87
Na	Na <sup>+</sup>	- 2.71
Mg	Mg <sup>2+</sup>	- 2.37
Al	Al <sup>3+</sup>	- 1.66
H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	2 H <sub>2</sub> O (pH=14)	- 0.83
Zn	Zn <sup>2+</sup>	- 0.76
Cr	Cr <sup>3+</sup>	- 0.74
2 Ag + S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S	- 0.71
S <sup>2-</sup>	S	- 0.51
Fe	Fe <sup>2+</sup>	- 0.44
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=7)	- 0.42
Pb + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	PbSO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	- 0.36
Ni	Ni <sup>2+</sup>	- 0.25
Sn	Sn <sup>2+</sup>	- 0.14
Pb	Pb <sup>2+</sup>	- 0.13
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	± 0.00
Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	0.15
Cu	Cu <sup>2+</sup>	0.35
4 OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (pH=14)	<u>0.40</u>
2 I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	0.54
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	0.75
Ag	Ag <sup>+</sup>	0.80
NO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.81
4 OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (pH=7)	0.83
Hg	Hg <sup>2+</sup>	0.85
2 Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	1.07
Pt	Pt <sup>2+</sup>	1.20
6 H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	1.24
2 Cr <sup>3+</sup> + 21 H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.35
2 Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	1.36
Au	Au <sup>3+</sup>	1.42
Mn <sup>2+</sup> + 12 H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (pH=0)	1.51
PbSO <sub>4</sub> + 5 H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1.68
2 F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	2.87