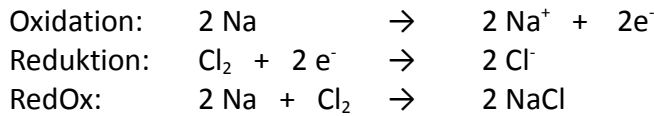


4. Redox- und Elektrochemie

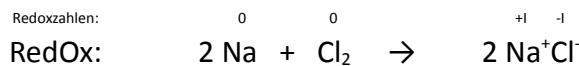
4.1 Oxidationszahlen

Eine Oxidation ist ein Vorgang, wo ein Teilchen Elektronen abgibt. Eine Reduktion ist ein Vorgang, wo ein Teilchen ein Elektron aufnimmt. Beide Vorgänge laufen immer gleichzeitig ab.

So z.B. die Reaktion zu Natriumchlorid:

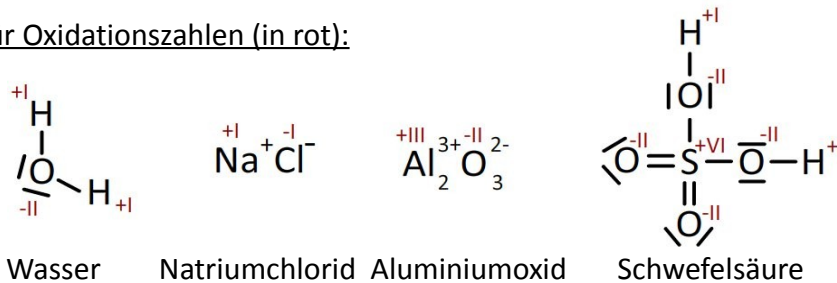


Um Oxidationen erkennen zu können werden für die Stoffe Oxidationszahlen gebildet:



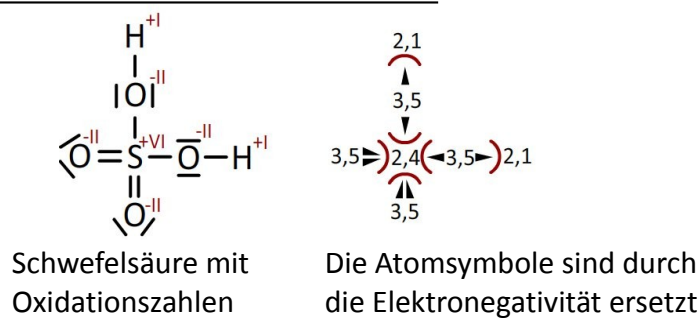
Elementare Stoffe besitzen eine Oxidationszahl von null. Ionen haben die Oxidationszahl ihrer Ladung. Im Falle vom Na^+ -Ion ist es z.B. eins.

Beispiele für Oxidationszahlen (in rot):



Die Regeln für Oxidationszahlen sind recht simpel. Man guckt sich jede einzelne Elektronenpaarbindung an und schiebt sie formal zu dem Atom, welches die höhere Elektronegativität besitzt. Bei Ionen ist dies natürlich hinfällig, da die Elektronen schon zum Atom mit der höheren Elektronegativität gewandert sind.

Beispiel für die Oxidationszahlen bei einem Molekül:

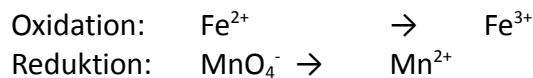


Die Sauerstoffatome ziehen formal jeweils zwei Elektronenpaare zu sich ran. Nun hätten die Sauerstoffatome acht Valenzelektronen, das sind zwei Elektronen zu viel. Da Elektronen negativ geladen sind hat das Sauerstoffatom nun eine zweifache negative Ladung, daher die Oxidationszahl „-II“. Das Schwefelatom ist in sechs Elektronenpaarbindungen mit dem Sauerstoff involviert. Da es formal sechs Elektronen abgibt, hätte es eine sechsfach positive Ladung, woher eine Oxidationszahl von „+VI“ resultiert.

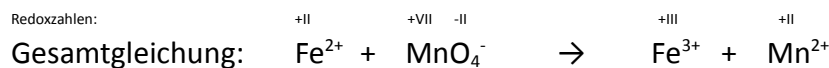
4.2 Formulierung einer Redoxgleichung

Beispielaufgabe:

Kaliumpermanganat oxidiert in saurer Lösung Eisen(II) zu Eisen(III) und reduziert dabei zu Mn(II)

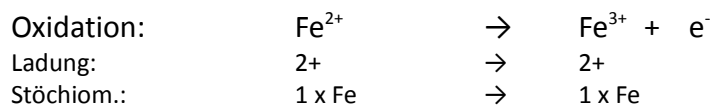


Die Teilgleichungen kann man der Aufgabe entnehmen. Jedoch stimmen diese einerseits stöchiometrisch nicht und andererseits stimmen die Ladungsausgleiche nicht. Diese müssen noch ergänzt werden. Durch die Oxidationszahlen kann man erkennen welche Stoffe oxidiert bzw. reduziert werden.



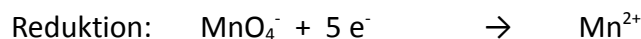
1. Teilgleichung der Oxidation

Eine Oxidation ist eine Elektronenabgabe, daher muss das Eisenteilchen mindestens ein Elektron abgeben. Man fügt in diesem Fall also so viele Elektronen hinzu, bis es einen Ladungsausgleich gibt. Diese Oxidation ist also recht einfach: Ein Eisen(II)-Ion gibt ein Elektron ab und wird zum Eisen(III)-Ion.

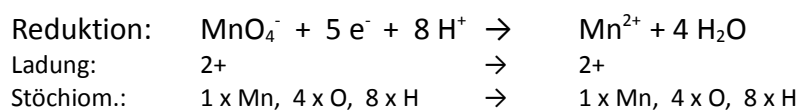


2. Teilgleichung der Reduktion

Eine Reduktion ist eine Elektronenaufnahme, daher muss das Teilchen, welches reduziert, Elektronen aufnehmen. In diesem Fall ist dies das Manganteilchen, welches fünf Elektronen aufnimmt (Oxidationszahl +VII geht runter auf +II, Differenz ist fünf!). Wir wissen also folgendes:

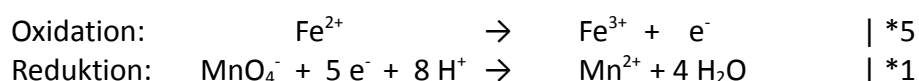


Jedoch stimmen hier weder die Stöchiometrie noch der Ladungsausgleich. Daher müssen wir noch die Sauerstoffe chemisch korrekt ausgleichen. Da wir hier im sauren Milieu arbeiten haben wir viele H^+ -Ionen mit denen wir arbeiten können:

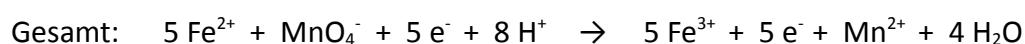


3. Elektronenausgleich

Nun stimmen auch der Ladungsausgleich und die Stöchiometrie. Nun gucken wir uns noch das Verhältnis zwischen Elektronenabgabe und -aufnahme an.



Nun müssen die beiden Elektronen auf einen gleichen Nenner gebracht werden!



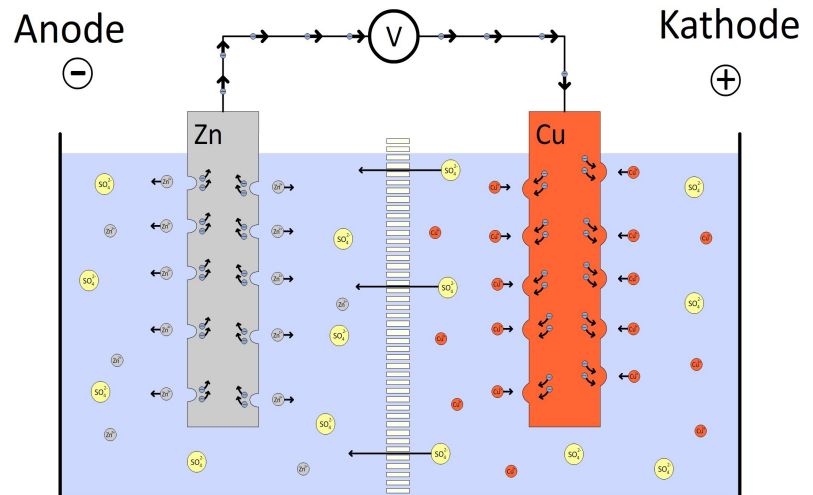
Fünf Eisen(II)-Teilchen geben fünf Elektronen zum Mangan(VII), welches zu einem Mn(II) reagiert.

4.3 Galvanische Zellen

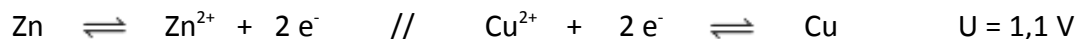
Am 6. November 1789 entdeckte Luigi Galvani zufällig ein wichtiges Prinzip der Elektrochemie. Er präparierte einen Froschschenkel und fixierte diesen mit einer Eisenklammer und legt dies auf eine Kupferplatte. Galvani beobachtete eine Muskelkontraktion. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Stromkreis geschlossen wurde. Elektronen sind vom Eisen, über die Salzlösung im Muskel des Froschschenkels, zum Kupfer gewandert. Nach diesem Prinzip werden auch heute noch Batterien und Akkumulatoren gebaut.

Daniellelement:

Ein galvanisches Element besteht aus zwei Halbzellen. Im Falle des Daniellelements ist es eine Zinkhalbzelle und eine Kupferhalbzelle. Eine Halbzelle besteht aus einer Elektrode, welche aus einem einzigen Element besteht. Diese Elektrode befindet sich in einer Salzlösung (1 molar) des Elementes, in diesem Fall Zink in Zinksulfat und Kupfer und Kupfersulfat. Die beiden Halbzellen sind durch ein Diaphragma getrennt, welches einen Ionenaustausch ermöglicht.



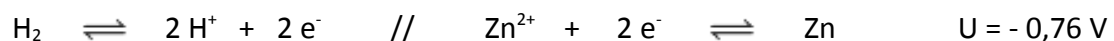
Man kann nun eine Spannung zwischen den beiden Halbzellen von 1,1 V messen. Zinkteilchen von der Elektrode gehen also in Lösung und geben dabei Elektronen ab, die zur Kupferelektrode wandern. Kupferionen aus der Salzlösung nehmen die Elektronen auf und setzen sich als elementares Kupfer an der Elektrode ab. Die Zinkelektrode löst sich also allmählich auf und die Kupferelektrode nimmt an Volumen zu. Die Reaktionsgleichungen sind also:



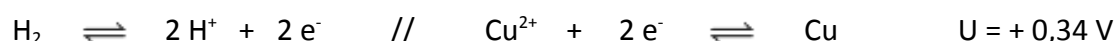
Das Zink wird oxidiert (Anode) und das Kupfer reduziert (Kathode)! Man nennt diese Beiden ein Redoxpaar. Dieses Redoxpaar hat ein Potential von 1,1 V. Die Anode wird immer zuerst genannt.

4.4 Bezugshalbzelle und Spannungsreihe

Das Daniellelement weist eine Spannung von 1,1 Volt auf. Ersetzt man nun die Kupferhalbzelle durch eine Wasserstoffhalbzelle, so erhält man eine Spannung von -0,76 Volt. Die Wasserstoffhalbzelle benutzt als Elektrode ein Netz aus Platin und es wird Wasserstoffgas über das Netz geleitet.



Diese Wasserstoffhalbzelle ist als Standard definiert. Demnach hat Zink das Standardpotential von -0,76 Volt ($E_0 = -0,76 \text{ Volt}$).



Das Standardpotential von Kupfer ist also +0,34 Volt ($E_0 = +0,34 \text{ Volt}$).

Wenn man nun die Differenz der beiden Standardpotentiale bildet erhält man die Spannung des Daniellelements. Man kann also die Spannung eines Galvanischen Elements durch die Standardpotentiale vorhersagen.

Spannungsreihe:

Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	+ e ⁻	E ₀ = -3,04 V
Mg	\rightleftharpoons	Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = -2,37 V
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = -0,76 V
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = -0,45 V
Ni	\rightleftharpoons	Ni ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = -0,26 V
H ₂	\rightleftharpoons	2 H ⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = 0 V (Bezugshalbzelle)
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = +0,34 V
2 I ⁻	\rightleftharpoons	I ₂	+ 2 e ⁻	E ₀ = +0,54 V
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺	+ e ⁻	E ₀ = +0,80 V
Pt	\rightleftharpoons	Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	E ₀ = +1,12 V
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	E ₀ = +1,50 V

Beispiele: Erwartete Spannungen von Halbzellenkombinationen

$$| E_{0, \text{Kathode}} - E_{0, \text{Anode}} | = \Delta U$$

Zink- und Silberhalbzelle ergeben eine Spannung von:

$$E_{0, \text{Ag}} - E_{0, \text{Zn}} = \Delta U$$

$$0,80 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,56 \text{ V}$$

Kupfer- und Goldhalbzelle ergeben eine Spannung von:

$$E_{0, \text{Au}} - E_{0, \text{Cu}} = \Delta U$$

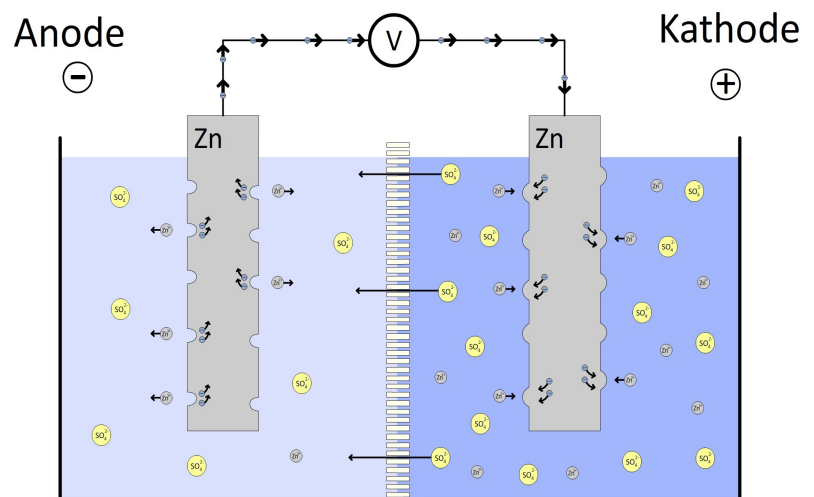
$$1,50 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 1,16 \text{ V}$$

4.5 Konzentrationsabhängigkeit von Halbzellen und Nernst-Gleichung

Die Normalpotentiale von den Redoxpaaren gelten nur für 1 molare Salzlösungen. Wenn man nun zwei Halbzellen des gleichen Elements, welche allerdings unterschiedliche Salzkonzentrationen haben, hintereinander schaltet, misst man auch eine Spannung. Die Salzlösung mit der geringeren Ionenkonzentration strebt zu einer Zunahme von Ionen und somit zu einem Ausgleich der Salzkonzentration. Die Spannung kann man mit der Nernst-Gleichung beschreiben:

Nernst-Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$



R = Universelle Gaskonstante = 8,314 J * mol⁻¹ * K⁻¹
 F = Faraday-Konstante = 96485 C * mol⁻¹
 z = Zahl der Elektronen * Teilchen⁻¹

4.6 Elektrolyse

Mithilfe von einer Spannungsquelle können Redoxreaktionen auch rückgängig gemacht werden. Dies ist also der Umkehrprozess von der freiwillig ablaufenden Reaktion eines galvanischen Elements.

Die benötigte Elektrolysespannung muss höher sein, als das Standardpotential, damit die Umkehrreaktion stattfinden kann. Im Falle des Daniellelements müsste die Spannung ungefähr 1,15 Volt betragen.

