

ELEKTROCHEMIE

REDUKTION + OXIDATION = REDOXREAKTION

«HISTORISCHE» DEFINITION

Reduktion: Abspaltung von Sauerstoff aus Verbindungen, Gewinnung von Metallen aus Oxiden

Oxidation: Verbrennung, Reaktion mit Sauerstoff

NEUE DEFINITION

Reduktion: Ein Teilchen, welches Elektronen aufnimmt. + Wenn OZ von einem Teilchen von vorher zu nachher sinkt

Oxidation: Ein Teilchen, welches Elektronen abgibt. + Wenn OZ von einem Teilchen von vorher zu nachher steigt

WEITERE DEFINITIONEN

Oxidationsmittel: Teilchen, welches Elektronen aufnimmt – Elektronenrezeptor – wird selbst reduziert

Reduktionsmittel: Teilchen, welches Elektronen abgibt – Elektronendonator – wird selbst oxidiert

Oxidierterform: Die Elektronen ärmere Form eines Teilchens

Reduzierterform: Die Elektronen reichere Form eines Teilchens

Korrespondierendes Redoxpaar: Die oxidierte und die reduzierte Form eines Teilchens

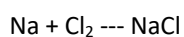
Redoxreaktion: Reaktion bei denen Elektronen von einem Teilchen abgegeben wird und vom anderen Teilchen aufgenommen wird + Wenn OZ von vorher zu nachher sich ändert

REDOXGLEICHUNGEN

Bei der Redoxgleichung wird die Anzahl der übertragenen Elektronen beachtet, daher ist sie komplizierter als eine normale Gleichung.

1. ERMITTELN DER GRUNDGLEICHUNG

Zuerst wird festgehalten, welche Edukte zu welchen Produkten reagieren. Achtung: BrINClHOFl müssen alleine immer an sich selber gebunden sein.



2. AUFSTELLEN DER TEILGLEICHUNG FÜR OXIDATION UND REDUKTION

Man schaut dann welcher der Teile oxidiert/reduziert werden und stellt dann eine Teilgleichung für Oxidation/Reduktion.

Reduktion: $2e^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$

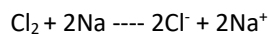
Oxidation: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$

3. ELEKTROBILLANZ

Man multipliziert so, dass auf beiden Seiten gleich viele Elektronen sind, damit man diese dann streichen kann.

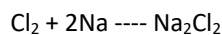
4. VEREINEN DER BEIDEN TEILGLEICHUNGEN

Man vereint die beiden Teilgleichung und übernimmt die Ladung – Ionengleichung

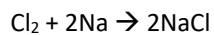


5. ERSTELLEN DER STOFFGLEICHUNG

Man fügt die Teilchen zusammen.



Kürzen falls möglich.



6. KONTROLLE

Man überprüft ob die Anzahl Atome auf beiden Seiten gleich ist.

OXIDATIONSZAHLEN

Auch wenn keine Elektronenübertragung stattfindet spricht man von Redoxreaktionen – man spricht von einer formalen Ionenbildung. Bei der formalen Ionenbildung verwendet man OZ um die «Ladung» zu bestimmen.

SCHEMA

Man betrachtet das Atom in der Lewisformel. Bindungselektronen werden den beteiligten Atomen wie folgt zugeordnet: Bindungspartner mit höherer EN bekommt beide Elektronen, bei gleicher EN wird je ein Elektron zugeordnet.

$\rightarrow OZ(\text{Atom}) = \text{Anzahl Valenzelektronen des ungeladenen Atoms} - \text{Anzahl zugeordneter Elektronen des Atoms im Molekül}$

FAUSTREGELN

1. Einzelne Atome und Elemente haben immer $OZ = 0$
2. Die Summe aller OZ in einem Teilchen ist gleich der Ladung des Teilchens
 - a. Molekül: Summe aller OZ ist Null
 - b. Einatomige Ionen: $OZ = \text{Ladung des Ions}$
 - c. Mehratomige Ionen: Summe aller OZ = Ladung des Ions
3. Sauerstoff hat meistens $OZ = -II$
4. Wasserstoff hat meistens $OZ = +I$
5. Fluor hat in allen Verbindungen $OZ = -I$
6. Alkalimetalle haben in allen Verbindungen $OZ = +I$

7. Erdkalimetalle haben in allen Verbindungen OZ = +II

DIE REDOXREIHE

Werden die Metalle nach ihrem Bestreben, durch Elektronenabgabe positiv geladene Ionen zu bilden (Oxidationsbestreben), geordnet, so ergibt sich die Redoxreihe der Metalle.

Jedes Metall verdrängt die in der Redoxreihe rechts von ihm stehenden Metalle aus den Lösungen ihrer Salze, d.h. es wirkt gegenüber den Ionen aller Metalle, die in der Redoxreihe weiter rechts stehen, als Reduktionsmittel. Umgekehrt wirken Metall-Ionen gegenüber allen Metallen, die in der Redoxreihe weiter links stehen, als Oxidationsmittel.

VERSUCH NAGEL IN KUPFERSULFAT LÖSUNG UND VERSUCH KUPFERPLECH IN KUPFERSULFATLÖSUNG S. 11 UND 12

TABELLE

In dieser Tabelle stellen die Metalle Reduktionsmittel dar, während die Metall-Kationen Oxidationsmittel sind. Anhand der Beobachtungen kann man zudem die Metalle nach ihrem Reduktions- und die Metallkationen nach ihrem Oxidationsvermögen geordnet.

JE LEICHTER EIN METALLATOM OXIDIERT WERDEN KANN, DESTO STÄRKER WIRKT ES ALS REDUKTIONSMITTEL // JE LEICHTER EIN METALLKATION REDUZIERT WERDEN KANN, DESTO STÄRKER WIRKT ES ALS OXIDATIONSMITTEL

JE STÄRKER EIN REDUKTIONSMITTEL IST, DESTO SCHWÄCHER IST DAS ZUGEHÖRIGE OXIDATIONSMITTEL (DIE OXIDIERTE FORM) UND UMGEKEHRT

Edle Metalle (allg. Stoffe), welche schlechte Reduktionsmittel sind/schwer oxidiert werden, stehen in der Redoxreihe unter $H_2 \rightarrow H^+$. Unedle Metalle (allg. Stoffe), welche gute Reduktionsmittel sind/leicht oxidiert werden, stehen in der Redoxreihe über $H_2 \rightarrow H^+$.

Reagiert Teilchen von oben rechts mit Teilchen unten links, läuft die Reaktion freiwillig. Ansonsten muss sie erzwungen werden. Je weiter entfernt, desto besser.

GALVANISCHE ZELLEN – BATTERIEN UND AKKUS

GALVANISCHES ELEMENT

Redoxreaktionen können einen elektrischen Strom liefern, wenn die Teilreaktionen an voneinander getrennten Orten ablaufen, die zwei Orte aber elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Chemische Energie wird dabei in elektrische Energie umgewandelt.

Elektronen Übertragung \rightarrow Elektronen fließen \rightarrow elektrischer Strom

DAS DANIELL-ELEMENT

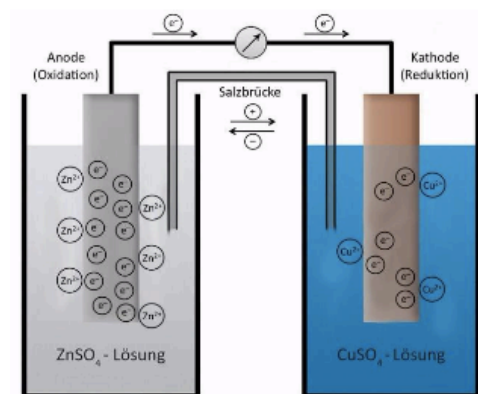
Zinkstab in Cu^{2+} -Sulfat-Lösung: Elektronen wandern vom Zink zum Cu^{2+}

→ Um den Elektronenfluss auszunützen, muss man die direkte Übertragung verhindern...

Cu^{2+} -Lösung ist über einen Verbraucher mit dem Zinkstab verbunden: Es findet kein Stromfluss statt

→ Es braucht einen geschlossenen Stromkreis für einen Stromfluss

Cu-Stab in Cu^{2+} -Lösung mit ist über einem Verbraucher und mit einer Salzbrücke mit dem Zn-Stab in Zn^{2+} -Lösung verbunden: Es gibt Stromfluss



Zn ist weniger edel als Cu, es steht höher in der Redoxreihe. Die Cu^{2+} -Ionen können es daher zu Zn^{2+} -Ionen oxidieren, die Cu^{2+} -Ionen selbst werden reduziert. Zn/Zn^{2+} bilden den negativen Pol, Elektronen werden von der Reduktion an den äusseren Stromkreis geliefert. Cu/Cu^{2+} bilden den positiven Pol, Elektronen werden vom äusseren Stromkreis entnommen.

Anode: Hier läuft immer die Oxidation ab, (in der galvanischen Zelle der Minuspol (weil Elektronen an den äusseren Stromkreis abgegeben werden, bei der Elektrolyse der Pluspol))

Kathode: Hier läuft immer die Reduktion ab, in der galvanischen Zelle der Pluspol (weil Elektronen vom äusseren Stromkreis aufgenommen werden), bei der Elektrolyse Minuspol)

Halbzelle: Ist ein Ion mit seinem dazugehörigen Metall, System aus Metall und seinem Elektrolyten
(**Zelldiagramm** als Schreibweise → $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$)

Elektroden: Leitfähiger Feststoff

Elektrolyt: Leitfähige Flüssigkeit

Salzbrücke: Eine Salzbrücke dient als ionenleitende Verbindung zwischen Elektrolyt-Lösungen. Sie ermöglicht den freien Fluss von Ionen zwischen verbundenen Systemen. Im Falle eines aus zwei Halbzellen bestehenden galvanischen Elementes verhindert die Salzbrücke den Aufbau von Ladung in den Halbzellen, welche den Stromfluss ansonsten frühzeitig zum Erliegen bringen würde.

Diaphragma: Eine stromdurchlässige Trennung in oder an einer elektrochemischen (Halb-)Zelle, z. B. eine Membran oder poröse Trennwand. Das Diaphragma verhindert die Durchmischung, lässt aber einen Strom durch Ionenleitung hindurch.

ERLÄUTERUNG: DIE BEIDEN HALBZELLEN AUS METALLION SIND ELEKTRISCH VIA VERBRAUCHER UND SALZBRÜCKE VERBUNDEN. AN DER ANODE FINDET DIE OXIDATION STATT, DIE ELEKTRONEN WANDERN DURCH DEN ÄUSSEREN STROMKREIS ZUR KATHODE, DORT FINDET DIE REDUKTION STATT. UM DEN STROMKEISZUSCHLIESSEN MÜSSEN DIE HALBZELLEN AUSSERDEM ÜBER EINE SALZBRÜCKE, ODER DIAPHRAGMA VERBUNDEN SEIN.

Das Daniell-Element ist unhandlich und schnell verbraucht, außerdem liefert es nicht sehr viel Spannung.

ALLTAGSTAUGLICHE GALVANISCHE ZELLEN

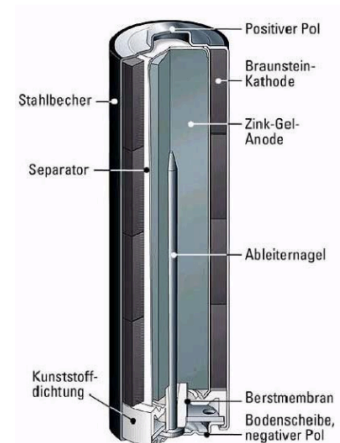
In der mobilen Energieversorgung spielen Batterien eine grosse Rolle. Man sucht nach einem galvanischen Element, welches weniger schnell Energie verbraucht, handlich ist und viel Spannung liefert.

ALKALI-MANGAN-BATTERIE (ALKALINE)

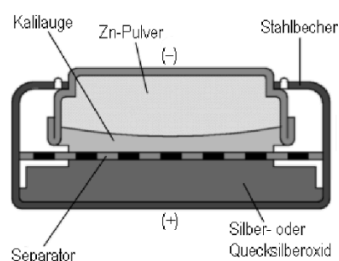
Sie ist eine Weiterentwicklung des Leclanché-Elements. Zinkpulver/Gel bildet die Anode/Minuspol. In der Anode findet die Oxidation von Zn zu $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ statt. Der negative Pol ist auf die ganze Halbzelle verteilt. Chemikalien müssen über eine kleinere Distanz zum Ort der Reaktion transportiert werden. Der Transport ist jetzt schnell genug und Spannung sinkt langsamer ab. → Es können über längere Zeit Ströme fließen.

Der Positive Pol besteht aus einer Baustein-Graphit-Mischung. Die Reduktion ist komplizierter. Sie ist auch eine Säure-Base- sowie Komplex-Reaktion. Es findet folgende Reaktion statt: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{OH}^-$

Anode und Kathode werden durch ein Diaphragma getrennt. Als Elektrolyt gebraucht man eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung. Diese erstarrt erst bei tiefen Temperaturen. Die Batterie ist in ein Stahlgehäuse eingefasst. Maximale Spannung = 1.5V. Die Spannung fällt nur kurz vor der Entladung deutlich ab. Nachteil ist, dass sie nicht aufladbar ist.



ZINK-SILBEROXID-KNOPFZELLEN



Das sind besonders kleine Batterien. Sie liefern sehr konstante Spannung von 1.5V. Als Elektrolytlösung dient auch hier die Kalilauge. Oxidation an der Anode ist auch gleich: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

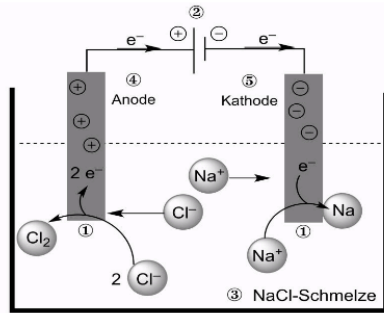
Die Reduktion an der Kathode ist: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{OH}^-$

ELEKTROLYSE – GRUNDBEGRIFFE UND ANWENDUNG

Eine technische wichtige Redoxreaktion ist: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Diese Reaktion ist exotherm und freiwillig, das GGW liegt rechts. Die Rückreaktion – also die Zerlegung von Natriumchlorid – ist zwar nicht freiwillig aber technisch sehr wichtig. Na und Cl sind aber in der Natur nicht verfügbar, Natriumchlorid schon. Man kann also mit Hilfe von Energie mit der Rückreaktion von Kochsalz, Natrium und Chlor herstellen. **Eine unter dem Einfluss von elektrischem Strom erzwungene Redoxreaktion heisst Elektrolyse.**

Beispiel: Elektrolyse von Natriumchlorid



Zwei elektrische Platten aus Graphit oder einem Metall, sogenannte Elektroden, werden über eine Spannungsquelle (2) stromleitend miteinander verbunden. Man taucht sie, in einigem Abstand voneinander, in einen Elektrolyten ein. Wird die Spannungsquelle eingeschaltet, so wirkt sie als Elektronenpumpe und befördert ständig Elektronen von der einen Elektrode zur anderen; die Elektroden werden elektrisch aufgeladen. Dort, wo Elektronen weggepumpt werden, entsteht ein Mangel an negativer Ladung, das heisst die Elektrode wird positiv geladen. Damit an dieser Elektrode Elektronen weggepumpt werden können, muss hier die Oxidation stattfinden - Anode. Dort, wo die Elektronen hin gepumpt werden, entsteht ein Überschuss an negativer Ladung, das heisst die Elektrode wird negativ geladen. Die ankommenden Elektronen werden für die Reduktion verwendet (Kathode). Zwischen den Elektroden herrscht elektrische Spannung.

Im Elektrolyten: Gemäss Coulomb-Gesetz die negativ geladenen Ionen (Anionen) zum positiven Pol (Anode) hingezogen, während die positiv geladenen Ionen (Kation) zum negativen Pol (Kathode) hingezogen werden. An den Elektroden kommt es dann zu einer Halbreaktion. (Anode Oxidation und Kathode Reduktion).

CHEMISCHE PROZESS

NaCl gehört zu den Salzen. Die kleinsten Teilchen in geschmolzenen NaCl sind daher Ionen. Na⁺ und Cl⁻ sind die kleinsten Teilchen des Edukts (NaCl).

Das Ziel der Elektrolyse ist es, die Elemente Natrium und Chlor herzustellen.

Natrium → Metall → kleinstes Teilchen Atom → Na

Chlor → Molekülverbindung → kleinstes Teilchen Molekül → Cl₂

Na und Cl₂ sind die kleinsten Teilchen der Produkte.

Oxidation: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Reduktion: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$

Ionengleichung: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$

Stoffgleichung $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$

→ Sobald es Spannung gibt, werden Na⁺-Ionen zum Minuspol hingezogen und nehmen die Elektronen auf, um den Überschuss zu kompensieren, es entsteht elementares Natrium. Der Pluspol zieht die Cl⁻-Ionen an, diese geben Elektronen ab, um den Elektronen Mangel zu kompensieren.

VERSUCH ELEKTROLYSE EINER KUPFER(II)-CHLORID-LÖSUNG S. 26

ANWENDUNG DER ELEKTROLYSE

HERSTELLUNG VON ALUMINIUM

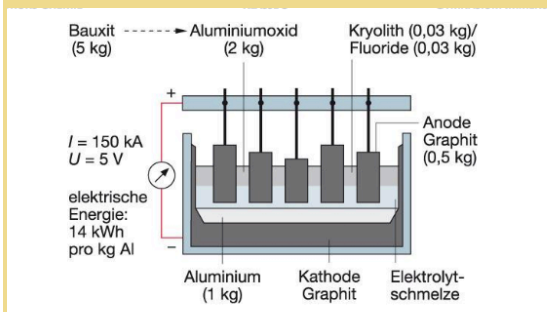
Aluminium kommt in der Natur als Aluminiumoxid vor. Zur Reinigung der Tonerde nutzt man die Tatsache, dass Al^{3+} in stark basisches Milieu gut löslich ist, anders als die Verunreinigung. Nach der Filtration, fällt man das Aluminium bei tiefen pH-Werten als $\text{Al}(\text{OH})_3$ wieder aus und erhält nach einer Hochtemperatur-Trocknung reines Aluminiumoxid. $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Al^{3+} -Ion ist ein schwaches Oxidationsmittel. Elektrolyse kann nur mit geschmolzener Form stattfinden, das Wasser sonst reduziert werden würde. Da es aber erst bei 2045° schmelzen würde, verwendet man ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Kryolith (schmilzt bei 950°). Mittels Schmelzfluss-Elektrolyse wird an der Kathode Al^{3+} -Ionen zu Aluminium reduziert. $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al} + 3 e^-$

Die mit dem Kryolith ins System gebrachte Fluorid-Ionen stören nicht. Sie sind schwache Reduktionsmittel und oxidieren nicht. An der Anode passiert folgendes: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 e^-$

Weil die Temperaturen so hoch sind, reagiert Sauerstoff mit Graphit-Anoden weiter: $4 \text{C} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CO}$
→ Die Elektroden werden also verbraucht und müssen ersetzt werden

Gesamtreaktion der Elektrolyse: $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{C} \rightarrow 4 \text{Al} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CO}$



Aluminium Herstellung braucht viel Energie, darum dort errichtet wo leistungsfähige Wasserkraftwerke sind. Wenn man recycelt braucht man 5% (mit Transport 10%) des Energieaufwands der Herstellung von Neu-Aluminium.

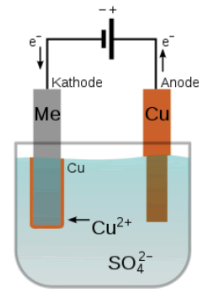
LITHIUM, Natrium UND Kalium

Man elektrolysiert Schmelze ihrer Chloride (LiCl , NaCl , KCl). Weil sie so starke Reduktionsmittel sind, kommen Alkalimetalle in der Natur elementar nicht vor. Nebenprodukt → Chlor

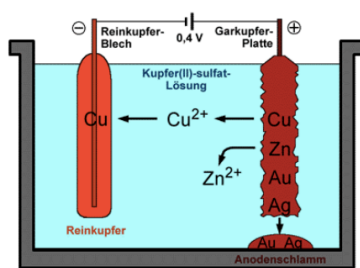
GALVANISIEREN

Die elektrolytische Beschichtung von Werkstücken mit Metallen. → Verschönerung, Schutz, Katalysatoren, Leitfähigkeit verbessern.

Verkupferung: Der metallische Gegenstand wird als Kathode in eine Elektrolyse-zelle gebaut. Das Elektrolyt enthält Cu^{2+} -Ionen, welche während der Elektrolyse reduziert werden und sich dabei auf dem metallischen Gegenstand als Kupfer abscheiden.



GEWINNUNG HOCHREINER EDELMETALLE AUS DEM ROHMATERIAL – ELEKTROLYTISCHE RAFFINATION



Rohkupfer hat nach seiner Gewinnung aus Erzen eine Reinheit von 99%. Man nimmt hochreine Kupferplatte als Kathode und das zu reinigende als Anode und man verwendet eine schwefelsäurehaltige Lösung von Kupfer(II)-sulfat als Elektrolyt.

Spannung hoch genug um das Kupfer der Anode, sowie metallische Verunreinigungen (grössere Redoxpotentiale als Kupfer) in Form von Kationen in die Lösung zu bringen. Aber so klein, das edlere metallische Verunreinigungen nicht oxidiert werden können – diese sinken als Anodenschlamm auf den Boden. Die Cu^{2+} -Ionen wandern zur kathodischen Kupferplatte, werden dort reduziert und als Kupfer abgeschieden. (Spannung reicht nicht für die anderen Kationen, sie sind schwächere Oxidationsmittel)

ELOXALVERFAHREN (ELEKTROLYTISCHE OXIDATION VON ALUMINIUM)

Aluminium wird gegen Korrosion geschützt. Das zu schützende Werkstück wird als Anode gebraucht. Das anodische geschaltete Aluminium wird oxidiert: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$

Nach der Oxidation reagieren Al^{3+} -Ionen mit dem Wasser des Elektrolyten weiter: $2 \text{Al}^{3+} + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_3\text{O}^+$

Das schwerlösliche Aluminiumoxid bildet einen Schutzfilm über das elementare Aluminium, welches nun nicht mit dem Wasser, Sauerstoff in Berührung kommen kann.