

## 13 Zusammenfassung Chemie - Redox und Elektrochemie

Begriff	Definition
Oxidationszahl	Charakterisiert den Oxidationsgrad eines Atoms.
Oxidation	Ein Atom/ Molekül gibt Elektronen ab (Erhöhung der Oxidationszahl).
Reduktion	Ein Atom/ Molekül nimmt Elektronen auf (Erniedrigung der Oxidationszahl)
Redox Reaktion	Eine Oxidationsreaktion verläuft immer gekoppelt mit einer Reduktionsreaktion - dieser Vorgang wird als Redoxreaktion bezeichnet
Reduktionsmittel	Spezies welche oxidiert wird (Elektronen abgibt).
Oxidationsmittel	Spezies welche reduziert wird (Elektronen aufnimmt).

### Bestimmung von Oxidationszahlen

#### Regeln für die Bestimmung von Oxidationszahlen

1. Die Oxidationszahl von Elementen beträgt immer  $\pm 0$ .
2. Die Summe der Oxidationszahlen in chemischen Verbindungen ist immer  $\pm 0$ .
3. Die Oxidationszahl von Fluor in Verbindungen beträgt immer  $-1$ .
4. Die Oxidationszahl von Metallen in Verbindungen ist immer positiv.
5. a) Die Oxidationszahl von Wasserstoff in Verbindungen mit Nichtmetallen beträgt stets  $+1$ .  
b) Die Oxidationszahl von Wasserstoff in Verbindung mit Metallen beträgt stets  $-1$ .
6. Die Oxidationszahl von Sauerstoff in Verbindungen beträgt meist  $-2$ . Ausnahmen (Beispiele):  
 $-1$  in Peroxiden;  $+2$  in  $\text{OF}_2$
7. Die Oxidationszahl eines einfachen Ions entspricht der Ladung des Ions.
8. Die Summe der Oxidationszahlen in zusammengesetzten Ionen entspricht der Ladung des Ions.
9. In organischen Verbindungen beträgt die Summe der Oxidationszahlen eines Kohlenstoffatoms und der daran gebundenen Atome  $\pm 0$ .

### Ausgleichen von Redoxgleichungen

Um die Stöchiometrie einer Redoxgleichung zu bestimmen, bedienen wir uns der *Halbzellen-Methode*. Dies bedeutet, dass wir uns zuerst getrennt die Oxidations-/ Reduktionsreaktion anschauen und diese anschliessend in der Redoxgleichung kombinieren. Dabei können Ladungen basisch bzw. sauer ausgeglichen werden (Es muss angegeben werden, ob sich die Reaktion in einem basischen bzw. sauren Milieu abspielt).

Schematisch:

- (i.) Bestimmen der Oxidationszahlen:  
Dadurch erhält man die Information, welche Spezies oxidiert, bzw. reduziert wird.
- (ii.) Oxidationsreaktion aufstellen (Oxidaions-Halbzelle)
- (iii.) Reduktionsreaktion aufstellen (Reduktions-Halbzelle)
- (iv.) Ausgleichen der Ladungen:  
Sauers Milieu: H<sup>+</sup> werden mittels H<sub>2</sub>O ausgeglichen  
Basisches Milieu: H<sup>+</sup> werden mittels OH<sup>-</sup> ausgeglichen
- (v.) Zusammenfügen der beiden Halbzellenreaktionen, wobei dafür die Anzahl der Elektronen auf beiden Seiten ausgeglichen wird. Spezies welche auf beiden Seiten vorkommen werden gekürzt.

**Bsp.: Stöchiometrie der Reaktion - MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> → Mn<sup>2+</sup> + CO<sub>2</sub>**

- (i.) Bestimmung der Oxidationszahlen:



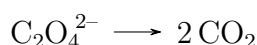
Edukte	Oxidationszahl	Produkte	Oxidationszahl
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn: +VII; O: -II	Mn <sup>2+</sup>	Mn: +II
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C: +III; O: -II	CO <sub>2</sub>	C: +IV, O: -II
⇒ Mangan wird reduziert (Oxidationsmittel) Kohlenstoff wird oxidiert (Reduktionsmittel)			

- (ii.) Oxidations-Halbzelle:

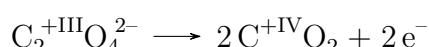
Wir starten bei



Zuerst gleichen wir wie gewohnt die Reaktion aus, damit wir auf beiden Seiten die gleiche Anzahl an Elementen besitzen. Es folgt:



Anschliessend müssen wir die übertragenen Elektronen mit in unsere Reaktionsgleichung aufnehmen. Danach haben wir die Oxidationsreaktion vollständig formuliert:



- (iii.) Reduktions-Halbzelle:

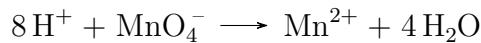
Wir starten erneut bei



Nun werden bei dieser Reaktion Sauerstoffatome frei. Wir benutzen Wasser, um die Sauerstoffatome, Protonen und Wasserstoffatome auszugleichen (iv.).  
(Vorgehen wenn wir uns im sauren Milieu befinden!)



Nun werden Protonen ( $\text{H}^+$ ) benötigt, damit wir auf die gleiche Anzahl an Elementen auf der linken sowie rechten Seite der Reaktion kommen. Diese Protonen sind anwesend, gerade weil wir uns in einem sauren Milieu befinden.



Nun müssen wir die Reduktion von Mangan berücksichtigen, sowie darauf achten, dass wir auf der linken bzw. rechten Seite der Reduktionsreaktion die gleiche Ladung haben. Es folgt:



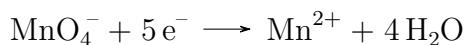
- (v.) Zusammenfügen der beiden Halbzellenreaktion: Um die Halbzellenreaktion zusammen zu führen, muss auf die Anzahl der Elektronen geachtet werden. Wir nehmen die Oxidations-/Reduktionsreaktion so oft, damit wir zur gleichen Anzahl an Elektronen gelangen. Es ist oftmals hilfreich mit folgendem Schema zu arbeiten:

Ox:	$\text{C}_2^{+\text{III}}\text{O}_4^{2-}$	$\longrightarrow$	$2 \text{C}^{+\text{IV}}\text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	$\times 5$
Red:	$8 \text{H}^+ + \text{Mn}^{+\text{VII}}\text{O}_4^- + 5 \text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}^{2+\text{+II}} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\times 2$
Redox:	?	$\longrightarrow$	?	

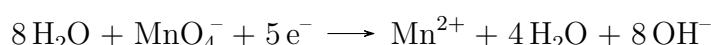
Kommt eine Spezies auf beiden Seiten vor, wird diese gekürzt. Wir erhalten folgende Stöchiometrie für unsere Redoxgleichung in saurem Milieu:

Ox:	$5 \text{C}_2^{+\text{III}}\text{O}_4^{2-}$	$\longrightarrow$	$10 \text{C}^{+\text{IV}}\text{O}_2 + 10 \text{e}^-$
Red:	$16 \text{H}^+ + 2 \text{Mn}^{+\text{VII}}\text{O}_4^- + 10 \text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2 \text{Mn}^{2+\text{+II}} + 8 \text{H}_2\text{O}$
Redox:	$16 \text{H}^+ + 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\longrightarrow$	$2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2$

Befinden wir uns nun in einem basischen Milieu müssen wir bei Schritt (iii.) und (iv.) folgendes anpassen: Wir verwenden Wasser als Sauerstoff und Protonenquelle, wodurch wir am Ende auf der rechten Seite der Reduktions-Halbzellenreaktion Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) erhalten.



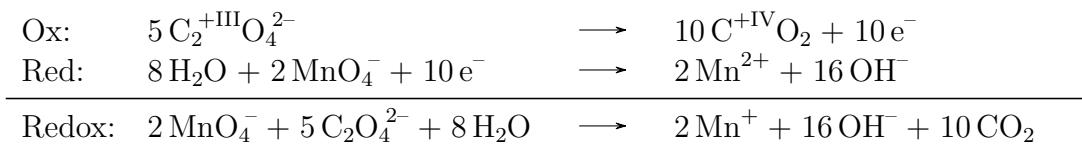
Nun ergänzen wir die linke Seite der Reaktionsgleichung mit genügend Wassermolekülen und gleichen die Anzahl der Elemente und Ladungen mittels Hydroxidionen aus.



Nun kürzen wir Wasser, da es auf beiden Seiten auftaucht



Nun gleichen wir die Anzahl der Elektronen für Oxidations<sup>a</sup>-/ Reduktionsreaktion aus und erhalten folgende Gesamtgleichung für unsere Redoxreaktion im basischen Milieu



## Elektrochemische Spannungsreihe in wässriger Lösung

Die elektrochemische Spannungsreihe ordnet Metalle nach ihrer Bereitschaft oxidiert zu werden. Dabei gilt:

Je unelnder ein Metall, desto leichter geht es eine Oxidation ein.

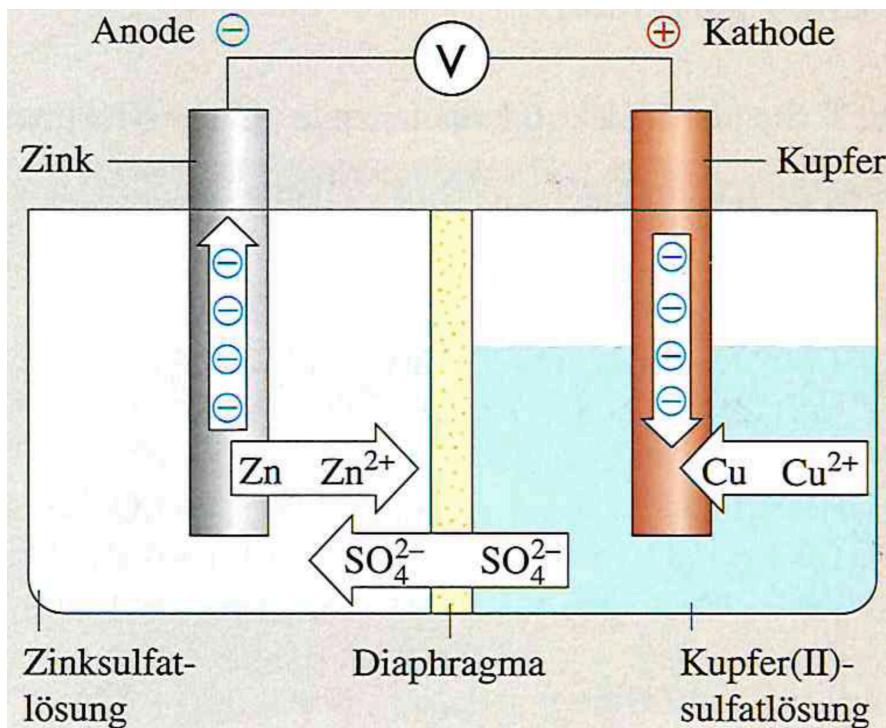
Metall	Oxidationsreaktion	↑
Lithium	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(aq) + \text{e}^-$	
Kalium	$\text{K}(s) \longrightarrow \text{K}^+(aq) + \text{e}^-$	
Barium	$\text{Ba}(s) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Calcium	$\text{Ca}(s) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Natrium	$\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{e}^-$	
Magnesium	$\text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Aluminium	$\text{Al}(s) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	
Mangan	$\text{Mn}(s) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Zink	$\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Chrom	$\text{Cr}(s) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	
Eisen	$\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Cobalt	$\text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Nickel	$\text{Ni}(s) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Zinn	$\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Blei	$\text{Pb}(s) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Wasserstoff	$\text{H}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}^+(aq) + 2\text{e}^-$	
Kupfer	$\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Silber	$\text{Ag}(s) \longrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{e}^-$	
Quecksilber	$\text{Hg}(l) \longrightarrow \text{Hg}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Platin	$\text{Pt}(s) \longrightarrow \text{Pt}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	
Gold	$\text{Au}(s) \longrightarrow \text{Au}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	

Oxidation wird einfacher

## Galvanische Zelle

Verbinden wir zwei Halbzellen miteinander, und ermöglichen Ladungsaustausch zwischen den beiden Elektrolytlösungen, mittels einer Ionenbrücke (Diaphragma), erhalten wir eine *galvanische Zelle*.

<sup>a</sup>Diese hat sich zur Redoxgleichung im sauren Milieu nicht verändert.



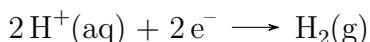
Zwischen den beiden Halbzellen werden Elektronen, welche durch eine Oxidationsreaktion frei werden, zur anderen Halbzelle transportiert, wobei die Elektronen an der Reduktionsreaktion der zweiten Halbzelle teilnehmen. Der Elektronenfluss führt zu einer messbaren Spannung zwischen den beiden Halbzellen, welche wiederum die treibende Kraft hinter dem Elektronenfluss ist und daher als *elektromotorische Kraft (EMK)* bezeichnet wird.

Der Betrag der elektromotorischen Kraft (auch Zellspannung  $E_{\text{Zelle}}$ ) hängt von den Reaktionen innerhalb der beiden Halbzellen ab. Dabei besteht eine Konzentrations- sowie Temperaturabhängigkeit. Zu Beginn möchten wir uns jedoch mit *Standardreduktionspotentialen* beschäftigen. Dafür müssen wir uns die *Standardwasserstoffelektrode* anschauen.

### Standardwasserstoffelektrode

Da ein Standardreduktionspotential nicht direkt gemessen werden kann werden alle Standardreduktionspotentiale relativ zu einer Referenzelektrode angegeben. Es wurde sich dabei für eine Halbzelle bestehend aus  $H_2(g)$  und einer Hilfselektrode aus Platin entschieden.

Wasserstoff wird nun unter Standardbedingungen<sup>b</sup> oxidiert bzw. reduziert - diese Referenzelektrode wird auch als *Standardwasserstoffelektrode (SHE)* bezeichnet, wobei ihr Standardreduktionspotential auf  $E_{\text{Red}}^0 = 0 \text{ V}$  festgelegt wurde. Reaktion:



Nun wurden diversen Halbzellen gegen die SHE gemessen, wodurch folgende Standardreduktionspotentiale für die dazugehörigen Reaktionen innerhalb der Halbzelle gemessen wurden:

<sup>b</sup>Standardbedingungen:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$

$E_{\text{red}}^{\circ} \text{ (V)}$	<b>Halbzellenreaktion (Reduktion)</b>
+2.87	$\text{F}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(aq)$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8 \text{H}^+(aq) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.36	$\text{Cl}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(aq)$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14 \text{H}^+(aq) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(aq) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.23	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1.06	$\text{Br}_2(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(aq)$
+0.96	$\text{NO}_3^-(aq) + 4 \text{H}^+(aq) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+0.80	$\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$
+0.68	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4 \text{OH}^-(aq)$
+0.54	$\text{I}_2(s) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(aq)$
+0.40	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$
0 [defined]	$2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(s)$
-2.71	$\text{Na}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(s)$
-3.05	$\text{Li}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(s)$

Bemerkung:

1. Sobald wir uns nicht mehr bei Standardbedingungen befinden, müssen wir die Standardreduktionspotentiale korrigieren (dazu später mehr).
2. Das (Standard-)Reduktionspotential einer Halbzellenreaktion ist ein Mass dafür, wie bereitwillig die Reduktionsreaktion stattfindet. Dabei gilt, je positiver  $E_{\text{Red}}$ , desto eher neigt die Spezies dazu reduziert zu werden.  
→ Bei einem spontanen Elektronenfluss<sup>c</sup>: Elektronen fliessen immer von der Elektrode mit einem kleineren  $E_{\text{Red}}$ -Wert zur Elektrode mit dem grösseren  $E_{\text{Red}}$ -Wert.

**Berechnen der Zellspannung  $E_{\text{Zelle}}^0$  unter Standardbedingungen**

Die Zellspannung unter Standardbedingungen berechnet sich wie folgt

$$\begin{aligned} E_{\text{Zelle}}^0 &= E_{\text{Red}}^0(\text{Kathode}) - E_{\text{Red}}^0(\text{Anode}) \\ &= E_{\text{Red}}^0(\text{Kathode}) + E_{\text{Ox}}^0(\text{Anode}) \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- a. Halbzellenreaktion sind reversibel, dies hat zur Folge, dass  $E_{\text{Red}}^0 = -E_{\text{Ox}}^0$
- b. Definition Anode/ Kathode:

In der Chemie sind Anode und Kathode wie folgt definiert:

Anode: Ort der Oxidation

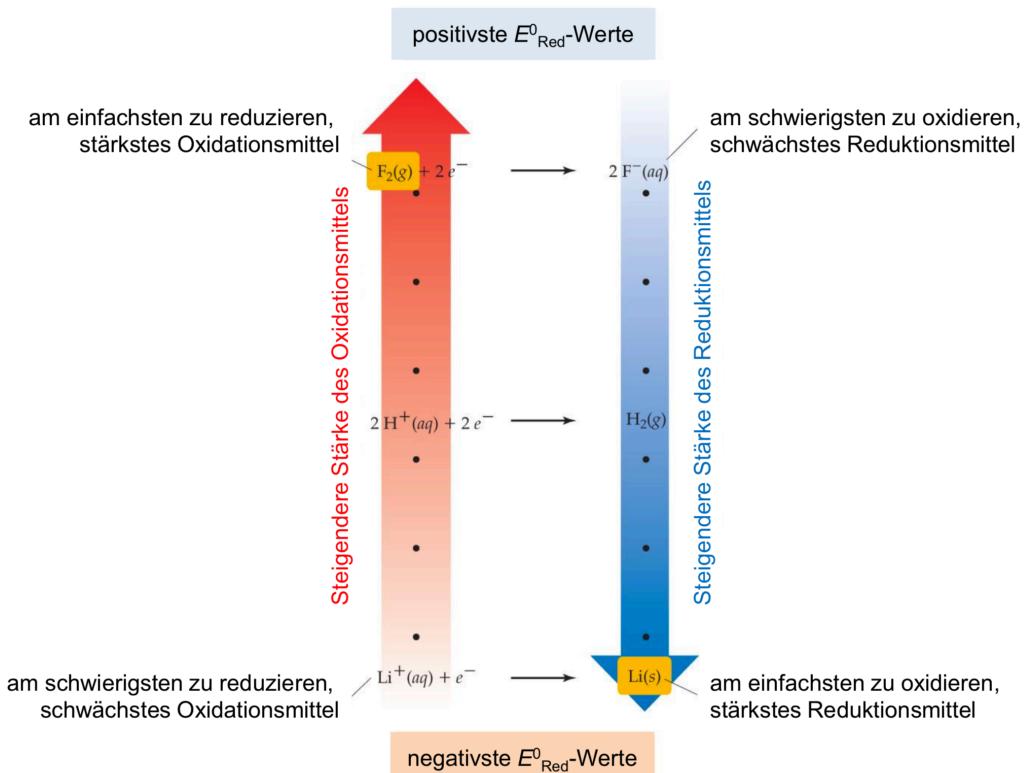
<sup>c</sup>Solange  $E_{\text{Zelle}} > 0$  findet ein spontaner Elektronenfluss statt.

Kathode: Ort der Reduktion

⇒ Elektronen wandern immer von der Anode zur Kathode.

- c. Die Stöchiometrie einer Redoxreaktion hat keine Auswirkung auf  $E_{\text{Zelle}}^0$ , da das Verhältnis zwischen Energie und Ladung konstant bleibt. Dies führt zu einem konstanten Wert für die Zellspannung.

## Übersicht Oxidations-/ Reduktionsmittel



## Gibbs-Energie und Redoxreaktionen - Nernst-Gleichung

Je nachdem, ob unsere Zellspannung positiv oder negativ ist, können wir eine Aussage darüber treffen, ob unsere elektrochemische Reaktion spontan ablaufen wird oder nicht. Es gilt:

$E^0 > 0$	Die elektrochemische Reaktion verläuft spontan.
$E^0 < 0$	Die elektrochemische Reaktion verläuft nicht spontan.

Dabei besteht folgender Zusammenhang zwischen unserer Zellspannung und der freien Gibbs'schen Energie  $\Delta G$

$$\Delta G = -n F E$$

wobei:

- $n$  Anzahl transferierter Elektronen
- $F$  Faraday-Konstante
- $E$  Elektromotorische Kraft (Zellspannung) unter nicht Standardbedingungen

Mit der Hilfe der uns schon bekannten Definition für die freie Gibbs'sche Energie

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

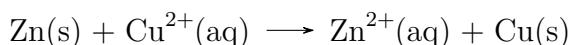
können wir die *Nernst-Gleichung* herleiten, womit wir die Temperatur-/ Konzentrationsabhängigkeit der elektromotorischen Kraft beschreiben können.

*Nernst-Gleichung:*

Nach einsetzen von  $\Delta G = -nFE$  und kurzem umformen erhält man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q && Q : \text{Reaktionsquotient} \\ &= E^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q && \text{bei } T = 298 \text{ K} \end{aligned}$$

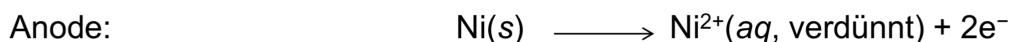
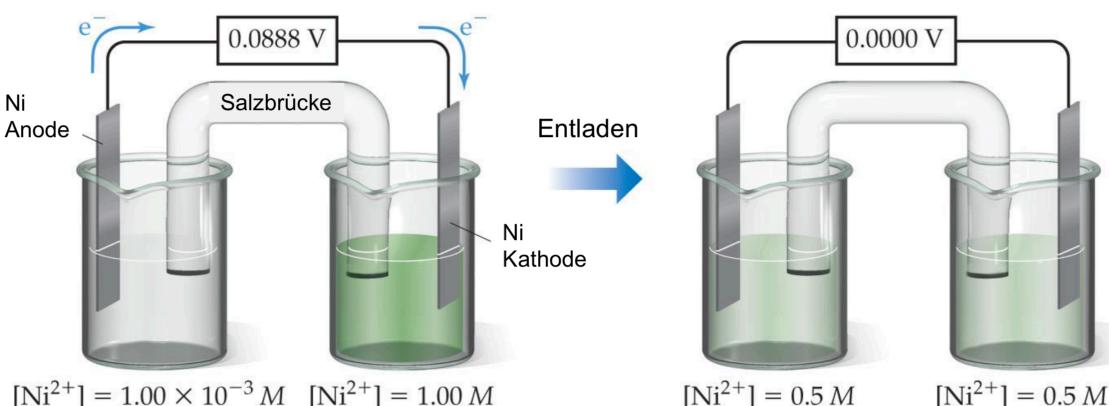
Bsp:



Nun müssen wir den Reaktionsquotienten  $Q$  aufstellen, der ein Ionenprodukt wiederspiegelt → wir vernachlässigen Feststoffe. Für unsere Nernst-Gleichung erhalten wir dann:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

### Konzentrationsabhängigkeit der EMK



Bemerkungen:

- In der Halbzelle mit der verdünnten Lösung findet die Oxidationsreaktion statt (Anode).
- Es wird solange eine Spannung gemessen, bis  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{Anode}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{Kathode}}$

c. Die EMK berechnet sich dabei wie folgt

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{Anode}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{Kathode}}} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{verdünnt}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{konzentriert}}}$$

### Anwendung von galvanischen Zellen - Batterien, Akkumulatoren

Allgemein basieren Batterien auf dem Prinzip einer galvanischen Zelle. Man spricht von einem Akkumulator, wenn sich der Entladungsprozess (Vorgang einer galvanischen Zelle) umkehrt - sich also wieder aufladen lässt.

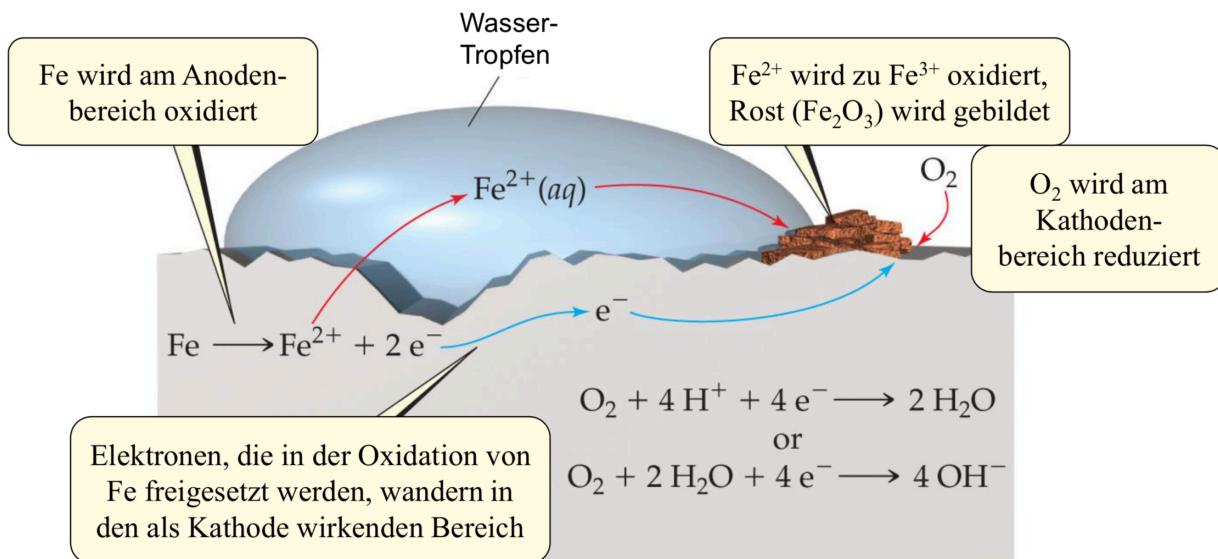
### Elektrolyse

Wird an zwei elektrolytisch miteinander verbundene Elektroden eine elektrische Gleichspannung angelegt, die die Zellspannung der galvanischen Zelle überkompeniert, so erfolgt zwischen den Elektroden ein Ladungstransport. Es wird eine Redoxreaktion erzwungen, die an den Elektroden freiwillig nicht ablaufen würden.

Elektrolyse wird bei der Produktion von Metallen eingesetzt, beispielsweise bei der Herstellung von Natrium und Chlor aus einer NaCl-Schmelze.

### Korrosion

In der folgenden Abbildung ist einerseits die *Sauerstoff-Korrosion* ( $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ ) und andererseits die *Säure-Korrosion* ( $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ) dargestellt.



Korrosion findet statt, da auf Grund eines Konzentrationsgradienten eine galvanische Zelle entsteht. Dies hat zur Folge, dass das Metall an einer Stelle korrodiert wird und an einer anderen das gebildete Oxid abgelagert wird → Korrosion findet an zwei Orten statt.

## Korrosionsschutz

Im folgenden werden wir zwei Methoden des Korrosionsschutzes besprechen:

- (1) Verzinkung:

Wenn sich nun eine galvanische Zelle ausbilden sollte, wird Zink zur Anode und dadurch oxidiert.

- (2) Verwendung einer Opferanode:

Durch eine Opferanode werden Teile zur Kathode eines galvanischen Elements gemacht, indem Sie mit dem unedleren Metall der Opferanode leitend verbunden sind. Nun wird die Opferanode oxidiert anstelle des Eisens.