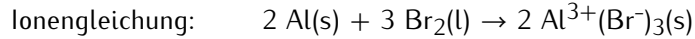
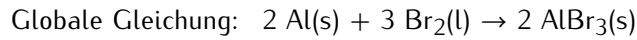


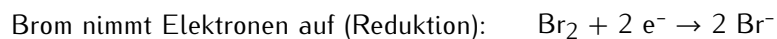
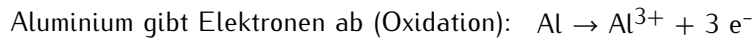
## 9 Redoxreaktionen und Elektrochemie

### 9.2 Elektronenübertragung

Am Beispiel der Reaktion von Aluminium mit Brom.



Aluminium wird zum Aluminiumkation und verliert 3 Elektronen. Das Brom wird zu Bromid und nimmt Elektronen auf. Die chemische Gleichung kann formal in zwei Teilgleichungen aufgeteilt werden.



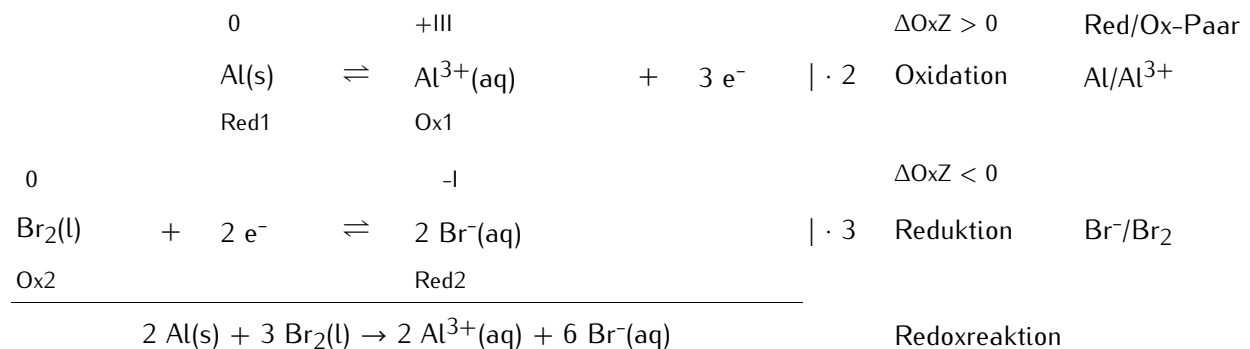
Aluminium ist das Reduktionsmittel (Red), es reduziert Brom und wird dabei selbst oxidiert. Brom ist das Oxidationsmittel (Ox), es oxidiert Aluminium und wird dabei selbst reduziert.

Elektronen werden von Aluminium auf Brom übertragen (Redoxreaktion). Es entsteht eine ionische Verbindung mit Aluminium-Kationen und Bromid-Anionen, Aluminiumbromid.

Die Oxidationszahl oder Oxidationsstufe entspricht hier der Ladung der Atome. Bei der Oxidation wird die Oxidationszahl erhöht. Bei der Reduktion wird die Oxidationszahl verringert.

Aus dem Reduktionsmittel Al (OxZ = 0) wird das korrespondierende Oxidationsmittel  $\text{Al}^{3+}$  (OxZ = III) gebildet:  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  ist ein Redox-Paar. Aus dem Oxidationsmittel  $\text{Br}_2$  (OxZ = 0) wird das korrespondierende Reduktionsmittel  $\text{Br}^-$  (OxZ = -I) gebildet.  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  ist ein Redox-Paar.

Die Oxidations- und Reduktionsteilgleichung ergeben in der Summe die Reaktionsgleichung und werden so gewichtet, dass genauso viele Elektronen abgegeben wie aufgenommen werden.



Analog zu den Säure-Base-Reaktionen werden die Redoxreaktionen als Übertragung von Elementarteilchen definiert. Im Gegensatz zu Säure-Base-Reaktionen, bei denen Protonen übertragen werden, werden bei Redoxreaktionen Elektronen übertragen.

Aluminiumbromid zersetzt sich nicht spontan in Brom und Aluminium. Beim Betrachten der Redox-Paare  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  wird festgestellt, dass die Reaktion zwischen Aluminium als Reduktionsmittel und Brom als Oxidationsmittel stattfindet und die Reaktion zwischen dem Aluminium-Kation und Bromid nicht.

Genau wie bei Säuren und Basen kann die Stärke verschiedener Oxidationsmittel beziehungsweise Reduktionsmittel unterschieden und quantifiziert werden.  $\text{Br}_2$  ist ein stärkeres Oxidationsmittel als  $\text{Al}^{3+}$  und Al ist ein stärkeres Reduktionsmittel als  $\text{Br}^-$ .

**Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf** (Elektronenakzeptoren). Sie oxidieren Reduktionsmittel und werden selbst reduziert.

**Reduktionsmittel geben Elektronen ab** (Elektronendonatoren). Sie reduzieren Oxidationsmittel und werden selbst oxidiert.

**Oxidation** bedeutet **Elektronenabgabe** und bezeichnet auch die Oxidationsteilgleichung:

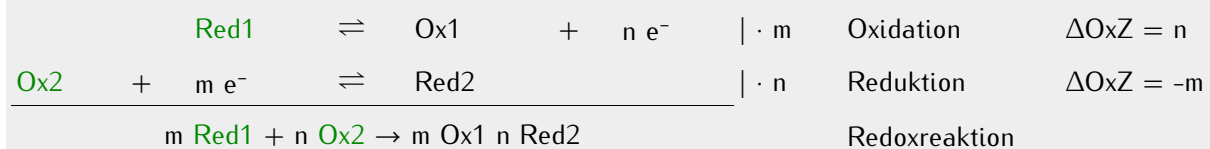
$\text{Red1} \rightarrow \text{Ox1} + n e^-$ . Die Oxidationszahl des betroffenen Elements steigt um  $n$ .

**Reduktion** bedeutet **Elektronenaufnahme** und bezeichnet auch die Reduktionsteilgleichung:

$\text{Ox2} + m e^- \rightarrow \text{Red2}$ .

Die Oxidationszahl des betroffenen Elements sinkt um  $m$ .

Eine **Redoxreaktion** ist eine Reaktion mit **Übertragung von Elektronen** von einem Reduktionsmittel auf ein Oxidationsmittel.



Bei einer **spontanen Redoxreaktion** gibt das **stärkste Reduktionsmittel (Red1)** Elektronen ab. Das **stärkste Oxidationsmittel (Ox2)** nimmt Elektronen auf. Das Reduktionsmittel Red1 wird zu Ox1 oxidiert und das Oxidationsmittel Ox2 wird zu Red2 reduziert. Red1 / Ox1 und Red2 / Ox2 sind jeweils korrespondierende Redoxpaare.

## 9.3 Oxidationszahlen

### 9.3.2 Definition

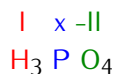
Die Oxidationszahl eines Atoms in einem Reinstoff entspricht der Ladung dieses Atoms wenn der Stoff in monoatomare Teilchen zerlegt würde, so dass die Elektronen aller Bindungen jeweils dem elektronegativeren Atom zugeordnet werden. Bei gleichen Elementen werden die Bindungselektronen zwischen beiden gebundenen Atomen gleich verteilt. Die Definition gilt gleichermaßen für Verbindungen und Grundstoffe sowie auch für neutrale oder geladene Teilchen.

*Beispiele*

Mn	$\overset{0}{\text{Mn}}$	K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$(\overset{+1}{\text{K}})_2 \overset{-1}{\text{O}} \overset{-1}{\text{O}}^{2-}$	CO <sub>2</sub>	$\overset{-II}{\text{O}} \overset{+IV}{\text{C}} \overset{-II}{\text{O}}$
Cl <sub>2</sub>	$\overset{0}{\text{Cl}} \overset{0}{\text{Cl}}$	H <sub>2</sub> O	$\overset{+1}{\text{H}} \overset{-II}{\text{O}} \overset{+1}{\text{H}}$	MnO <sub>2</sub>	$\overset{+IV}{\text{Mn}}^{4+} (\overset{-II}{\text{O}})^2$
OH <sup>-</sup>	$\overset{-I}{\text{O}} \overset{+I}{\text{H}}$	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\overset{-II}{\text{O}} \overset{+IV}{\text{C}} \overset{-II}{\text{O}} \overset{-II}{\text{O}}^{2-}$	CaCl <sub>2</sub>	$\overset{+II}{\text{Ca}}^{2+} (\overset{-I}{\text{Cl}})^2$
Br <sup>-</sup>	$\overset{-I}{\text{Br}}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\overset{+1}{\text{H}} \overset{-I}{\text{O}} \overset{-I}{\text{O}} \overset{+1}{\text{H}}$	F <sub>2</sub> O	$\overset{-I}{\text{F}} \overset{+II}{\text{O}} \overset{-I}{\text{F}}$
Na <sup>+</sup>	$\overset{+I}{\text{Na}}$	Ethanol	$\overset{+1}{\text{H}} \overset{-III}{\text{C}} \overset{-I}{\text{C}} \overset{-II}{\text{O}} \overset{+1}{\text{H}}$		



## Beispiele

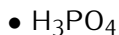


$$3 \cdot 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0$$

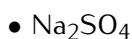
$$3 + x - 8 = 0$$

$$x = 5$$

$$O_X Z(P) = V$$



Ein Teilchen. Aus den Regeln 1 und 2 ergeben sich für Sauerstoff die Oxidationszahl  $-II$  und für Wasserstoff  $+I$ . Aus der Regel 3 kann die Oxidationszahl des Phosphors,  $x$ , berechnet werden. Die Summe der Oxidationszahlen der Wasserstoff-, Phosphor- und Sauerstoffatome ergibt null.



$$x + 4 \cdot (-2) = -2$$

$$x - 8 = -2$$

$$x = 6$$

$$O_x Z(S) = VI$$

Zwei verschiedene Teilchen:  $\text{Na}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$

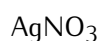
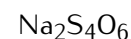
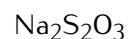
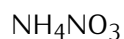
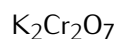
Regel 3 ergibt für  $\text{Na}^+$ :  $\text{OxZ}(\text{Na}) = +1$ .

Die Regel 2 ergibt für  $\text{SO}_4^{2-}$  die Oxidationszahl -II für Sauerstoff. Aus der Regel 3 kann die Oxidationszahl des Schwefels, x, berechnet werden.

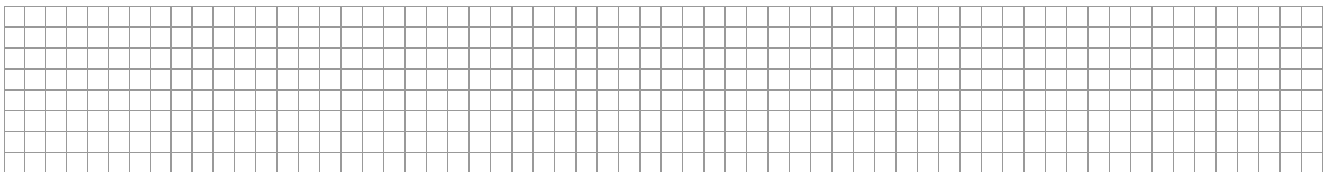
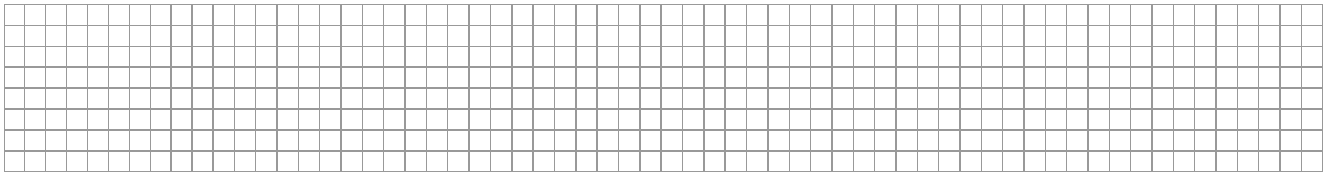
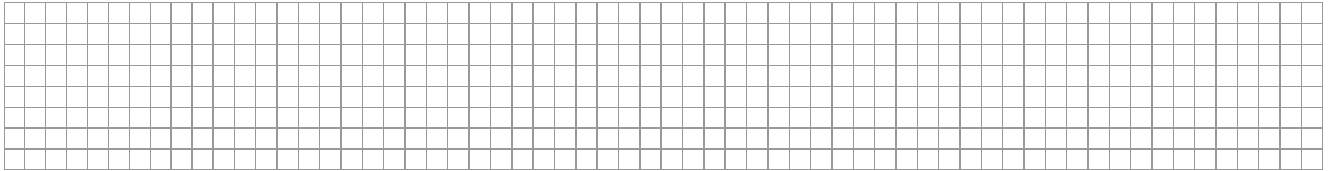
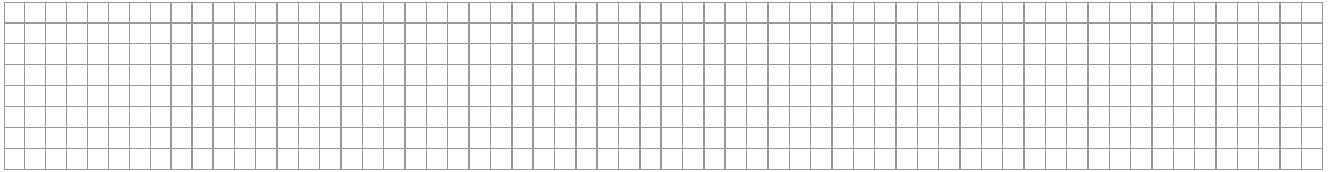
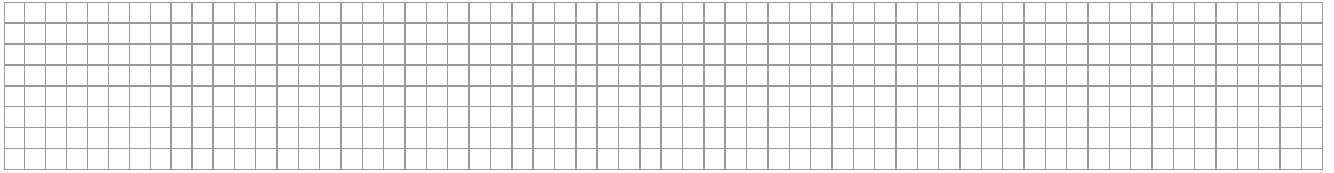
Die Summe der Oxidationszahlen der Schwefel- und Sauerstoffatome ergibt null.

## Aufgabe

Geben Sie jeweils die Oxidationszahlen aller Atome in folgenden Verbindungen an:

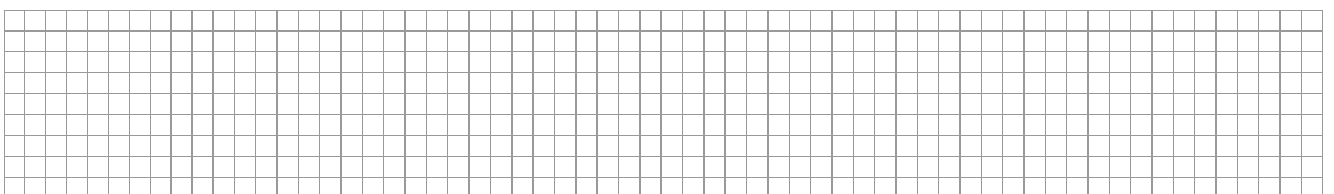
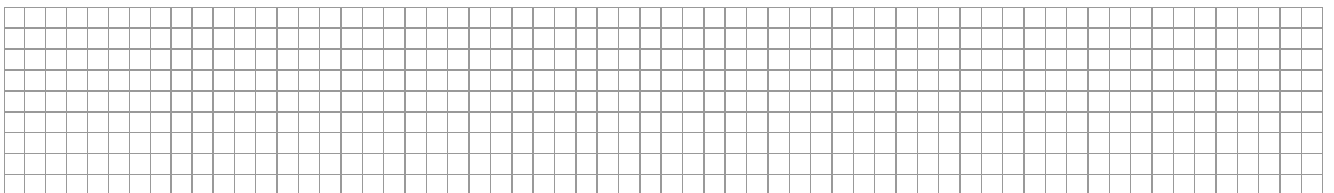
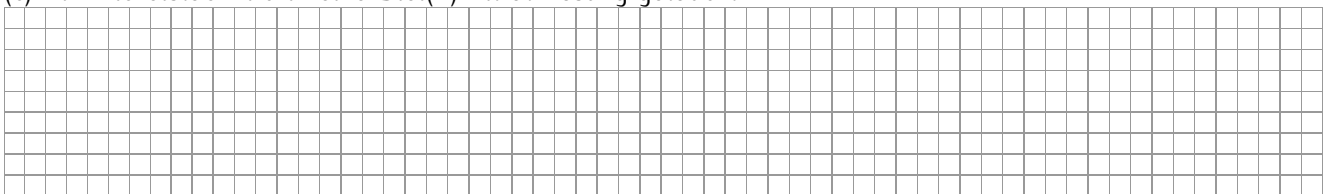
[illegible][illegible][illegible]



**Aufgabe 9.4**

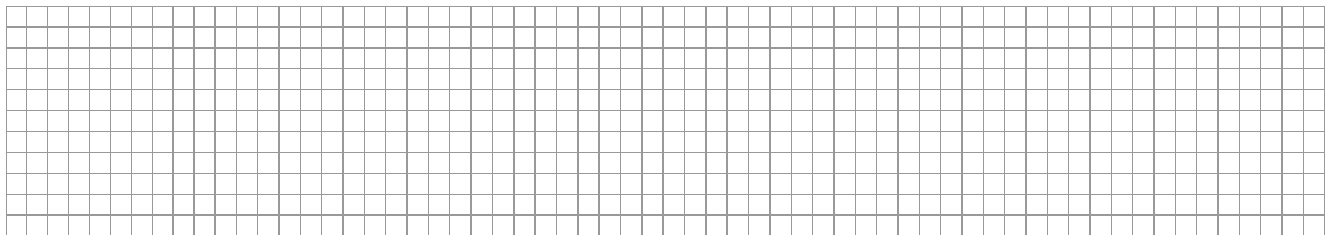
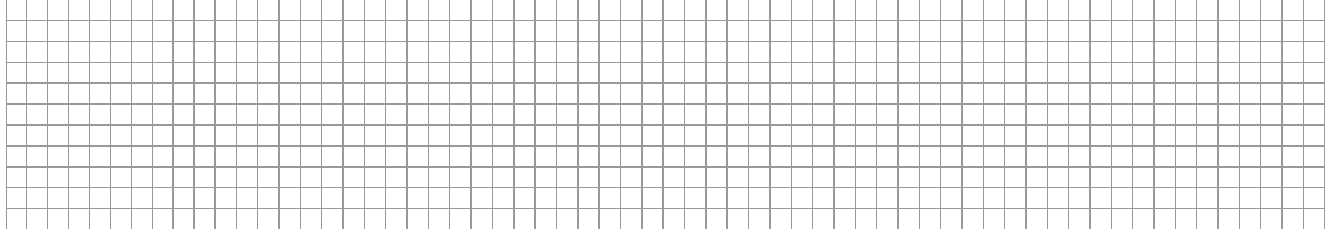
Bestimmen Sie anhand der Redoxreihe aus Abb. 9.7 ob sich für folgende Versuche ein Überzug bilden kann oder nicht. Erstellen Sie jedesmal die entsprechende Gleichung.

- (a) Ein Goldblättchen wird in eine Blei(II)-acetat-Lösung getaucht.
- (b) Eine Bleikugel fällt in eine Quecksilber(II)-nitrat-Lösung.
- (c) Ein Nickelstab wird in eine Blei(II)-nitrat-Lösung getaucht.



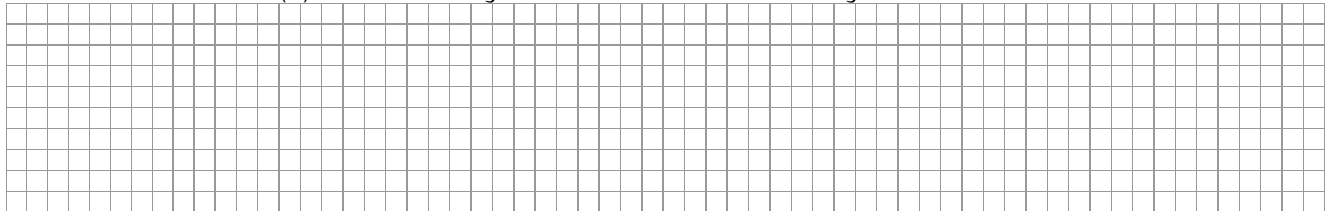
### Aufgabe 9.5

Ein in Kupfer(II)-sulfat-Lösung getauchter Bleistab erhält einen schwarzen Überzug aus Kupfer. Wird eine Quecksilber(II)-nitrat-Lösung auf ein blankes Kupferblech gegeben, entsteht ein dunkelgrauer Fleck mit metallischem Quecksilber. Erstellen Sie die entsprechenden Oxidations- und Reduktionshalbgleichungen sowie die Redoxgleichungen. Bestimmen Sie Position des  $\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  Redoxpaares in der [Redoxreihe \(Abb. 9.7 Seite 92\)](#).



### Aufgabe 9.6

Ein Streifen Zinkblech wird in eine Zinn(II)-chlorid-Lösung getaucht. Es bildet sich ein Zinnbaum. Erstellen Sie die Oxidations- und Reduktionshalbgleichung sowie die Redoxgleichung. Ist es theoretisch möglich auf Zinnblech in einer Blei(II)-chlorid-Lösung einen Bleibaum oder Überzug aus Blei herzustellen?



### Versuch 2 (Redoxreihe der Halogene)

#### Vorversuche

*Bromwasser,  $\text{Br}_2(\text{aq})$ , wird mit Heptan geschüttelt. Die wässrige Phase, das gelb-orange Bromwasser, entfärbt sich und die organische Phase wird rot.*

Brom wird in die organische Phase extrahiert. Die Lösung von Brom in Heptan hat eine rote Farbe.

*Iodwasser,  $\text{I}_2(\text{aq})$ , wird mit Heptan geschüttelt. Die wässrige Phase, das gelbliche Iodwasser, entfärbt sich und die organische Phase wird violett.*

Iod wird in die organische Phase extrahiert. Die Lösung von Iod in Heptan hat eine violette Farbe.

#### Versuch

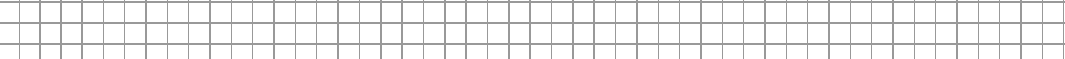
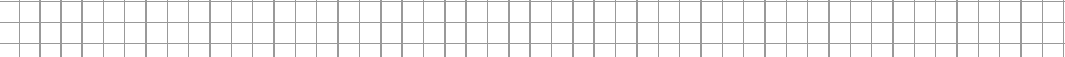
*Wässrige Halogenidsalz-Lösungen,  $\text{X}^-(\text{aq})$ , werden mit wässrigen Halogenlösungen,  $\text{X}_2(\text{aq})$ , und Heptan geschüttelt. Die Farbe der organischen Phase wird festgestellt.*

$\text{X}^-(\text{aq})$	$\text{X}_2(\text{aq})$	Heptan	Produkt	Schlussfolgerung
$\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}_2(\text{aq})$	rot	$\text{Br}_2$	Chlor oxidiert Bromid
$\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})$	violett	$\text{I}_2$	Chlor oxidiert Iodid
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	violett	$\text{I}_2$	Brom oxidiert Iodid

- $\text{Cl}_2$  ist das stärkste Oxidationsmittel.
- $\text{Br}_2$  ist das zweitstärkste Oxidationsmittel.
- $\text{Br}^-$  ist das zweitstärkste Reduktionsmittel.
- $\text{I}^-$  ist das stärkste Reduktionsmittel.
- Dem stärksten Oxidationsmittels  $\text{Cl}_2$  entspricht das schwächste korrespondierende Reduktionsmittel,  $\text{Cl}^-$ .
- Dem stärksten Reduktionsmittel,  $\text{I}^-$  entspricht das schwächste korrespondierende Oxidationsmittels,  $\text{I}_2$ .

### Aufgabe 9.7

Erstellen Sie die Oxidations- und Reduktionshalbgleichungen sowie die Redoxgleichungen für die drei Reaktionen des vorangegangenen Versuchs.



A large grid of graph paper with a vertical margin line on the left side. The grid consists of 20 columns and 10 rows of squares. The first column is shaded light blue and serves as a margin. The remaining 19 columns are white with light gray grid lines.

### Aufgabe 9.8

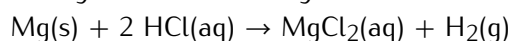
Erstellen Sie die Redoxreihe der drei Redoxpaare RedM/OxM mit von oben nach unten absteigender Stärke des Oxidationsmittels.

[illegible]

### Versuch 3 (edle und unedle Metalle)

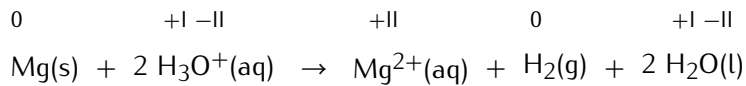
Edelmetalle sind korrosionsbeständig, das heißt chemisch stabil gegen Luft und Wasser. Edelmetalle reagieren nicht mit Salzsäure beziehungsweise Oxonium-Ionen. Diese Eigenschaft grenzt sie von den unedlen Metallen ab, welche mit Säuren reagieren.

Magnesium reagiert mit Salzsäure unter Bildung von Wasserstoff und Magnesiumchlorid. Nachweise: positiver Knallgastest und Bildung farbloser Kristalle beim Abdampfen.

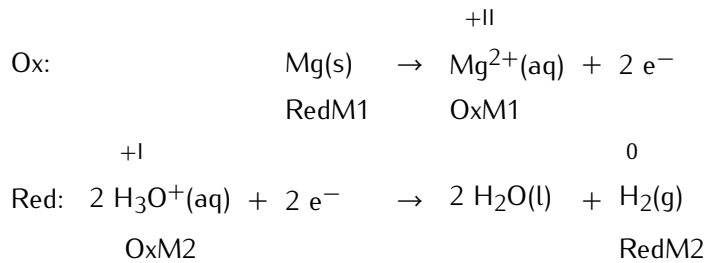




Die Oxidationszahlen der Elemente zeigen, dass es eine Redoxreaktion ist. Das Magnesium wird zu Magnesiumkationen oxidiert, da seine Oxidationszahl zunimmt und der Wasserstoff der Oxonium-Ionen wird zu Wasserstoff reduziert. Seine Oxidationszahl verringert sich.



Die Teilgleichungen zeigen die Redoxpaare.



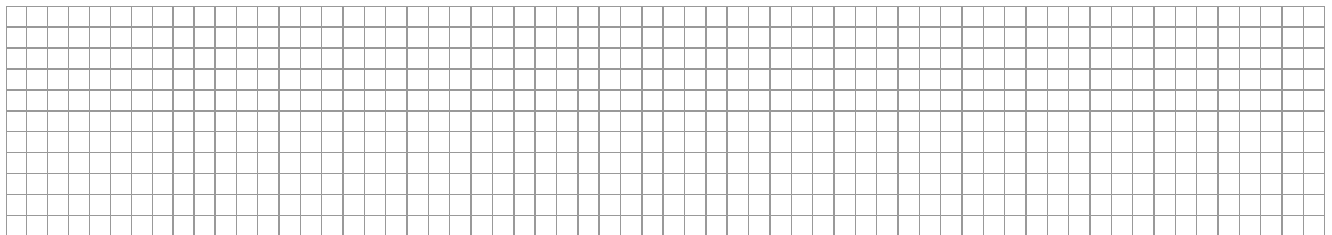
$\text{H}_3\text{O}^+$  ist ein stärkeres Oxidationsmittel als  $\text{Mg}^{2+}$  und Mg ist ein stärkeres Reduktionsmittel als  $\text{H}_2$ . Magnesium ist ein unedles Metall.

Kupfer reagiert nicht mit Salzsäure.

$\text{H}_3\text{O}^+$  ist ein schwächeres Oxidationsmittel als Kupferkationen ( $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^+$ ). Cu ist ein schwächeres Reduktionsmittel als  $\text{H}_2$ . Kupfer gehört zu den Edelmetallen.

### Aufgabe 9.9

Ordnen Sie das Redoxpaar mit Wasserstoff und Oxonium-Ion in die Redoxreihe der Metalle aus dem ersten Versuch ein.



## 10.1. Galvanische Elemente

### 10.1.1 Strom aus der Zitrone (sorgfältig lesen)

**Elektrischer Strom** ist der Transport von beweglichen Ladungsträgern. In Metallen und Graphit sind es Elektronen. In wässrigen Lösungen oder Salzschnmelzen sind es Ionen.

**Elektroden** sind Elektronenleiter, die mit einem nicht elektronenleitenden Medium in Kontakt sind.

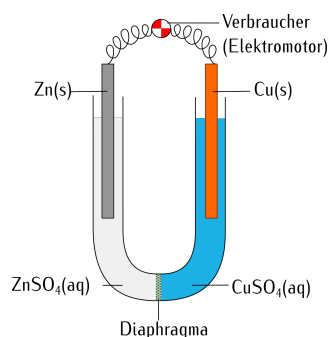
**Elektrolyte** sind Ionenleiter.

Die **Elektrodenreaktionen** finden an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt statt und gewährleisten die Umstellung des elektrischen Stromes von Elektronen zu Ionen als Ladungsträger.

In einem **galvanischen Element** oder **galvanischen Zelle** finden Oxidation und Reduktion einer spontanen Redoxreaktion, als Elektrodenreaktionen, an zwei, durch einen Elektrolyten getrennten, Elektroden statt. Die Elektronen werden nicht direkt zwischen den Edukten, sondern über das Stromkabel, das die Elektroden verbindet, ausgetauscht. Die Entladung eines galvanischen Elements liefert aus chemischer Energie elektrischen Strom, es dient der elektrochemischen Stromerzeugung.

Die **Elektrochemie** ist das Teilgebiet der Chemie, das sich mit Vorgängen befasst, die chemische Reaktion und elektrischen Strom verknüpfen.

### 10.1.2 Allgemeiner Versuchsaufbau einer galvanischen Zelle

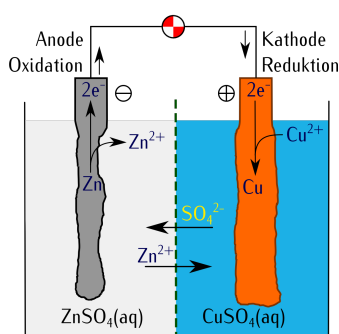


Der Aufbau einer galvanischen Zelle beinhaltet im Prinzip:

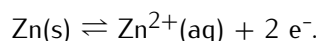
- Zwei **Halbelemente** auch Halbzellen genannt, bestehen aus einer Elektrode die in einen Elektrolyten eingetaucht ist.
- Gegebenenfalls eine poröse Trennwand, die ein schnelles Vermischen der Elektrolyte verhindert. Ein solches **Diaphragma** gewährleistet durch Ionenwanderung den Ladungsausgleich zwischen den Elektrolyten und schließt den Stromkreis.
- Stromkabel und Verbraucher verbinden beide Elektroden und schließen extern den Stromkreis. Der an den Elektroden generierte Elektronenfluss kann so vom Verbraucher genutzt werden. Der Verbraucher wäre beispielsweise eine Glühlampe oder Elektromotor.

Ein einfaches Beispiel einer galvanischen Zelle ist das Daniell- Element. Es besteht aus zwei Halbelementen bei denen jeweils eine Kupferelektrode in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung und eine Zinkelektrode in eine Zinksulfat-Lösung taucht.

### 10.1.3 Elektrochemische Vorgänge und Stromfluss



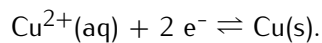
An der Zinkelektrode entsteht ein Elektronenüberschuss dadurch, dass an der Zinkelektrode Zink-Kationen in Lösung gehen. Dabei werden Elektronen an die Elektrode abgegeben. Zink wird oxidiert. Die Zinkelektrode ist somit die Anode:



Diese Elektrodenreaktion sorgt für den Übergang des elektrischen Stroms vom Elektronenleiter, die Zinkelektrode, zum Ionenleiter, die Zinksulfatlösung. Durch die Oxidation entsteht an der Anode ein Elektronenüberschuss. Die Anode ist im galvanischen Element der Minus-Pol.

In den beiden Lösungen und im Diaphragma wird Strom durch Wandern der Ionen geleitet. Die Kationen wandern in Richtung Kathode, die Anionen in Richtung Anode.

An der Kupferelektrode, also der Kathode, wird der Strom von den Kupfer(II)-Kationen durch Reduktion, also Aufnahme von Elektronen an den Elektronenleiter, die Kupferelektrode übertragen. Dabei setzt sich das entstandene metallische Kupfer an der Elektrode ab:



Durch die Reduktion werden an der Kathode Elektronen verbraucht. Die Kathode ist im galvanischen Element der Plus-Pol.

In der Halbzelle der Anode werden Kationen gebildet, während in der Halbzelle der Kathode Kationen verbraucht werden. Die Ladungen werden durch die Wanderung der Sulfat- und Zink- Ionen durch das Diaphragma ausgeglichen. Die Zinksulfatkonzentration steigt und die Kupfersulfatkonzentration sinkt.

Die Elektrodenreaktionen erzeugen den Strom. Sie können als spontane Redoxreaktion zwischen den Redoxpaaren  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  gedeutet werden.

Das galvanische Element liefert so lange Strom bis entweder

- die Zn-Elektrode aufgebraucht ist, oder
- die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen größtenteils verbraucht sind.

## Aufgabe

Geben Sie an welche Reaktionen an der Anode und an der Kathode im Daniellelement ablaufen. Geben sie Oxidation, Reduktion, Plus- und Minus-Pol an. Formulieren Sie die Redoxgleichung.

[illegible]

#### 10.1.4 Inerte und nicht inerte Elektroden (sorgfältig lesen)

### 10.1.5 Kurzschreibweise galvanischer Zellen

Um galvanische Zellen zu beschreiben, wird eine symbolische Kurzschreibweise oder Zelldiagramm verwendet. Hierbei werden die einzelnen Phasen als Formeln der Stoffe aneinandergereiht in einer bestimmten Reihenfolge aufgelistet.

Links steht die Anode und rechts die Kathode.

Die einzelnen Phasen und ihr Aggregatzustand werden in der Reihenfolge ihres Auftretens von der Anode zur Kathode durch senkrechte Striche getrennt als Formel aufgeführt. Senkrechte Striche symbolisieren die Grenze zwischen zwei Phasen. Stoffe in derselben Phase werden durch Kommas getrennt.

Diaphragmen werden durch einen senkrechten Doppelstrich dargestellt.

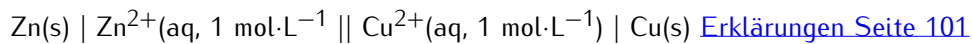
Für Lösungen sollte der Elektrolyt mit seiner Konzentration, soweit festgelegt, in Klammern mit dem Aggregatzustand angegeben werden.

**Beispiele**

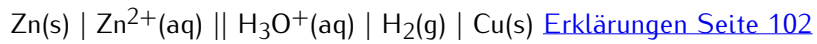
- Daniell Element mit molaren Zink- und Kupfersulfatlösungen.



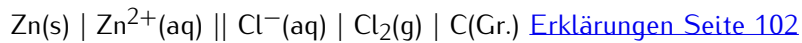
oder



- Die "Zitronenbatterie".

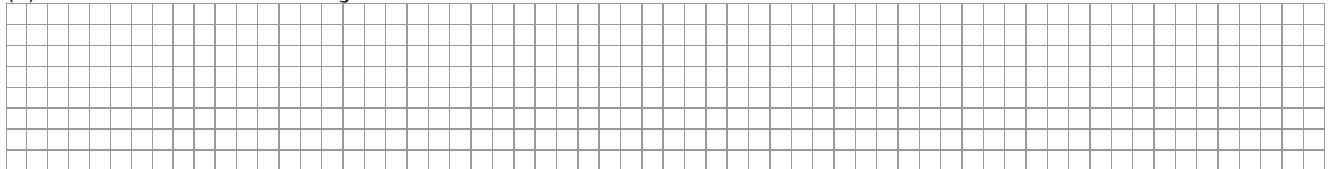


- Ein Zink-Chlor-Element.

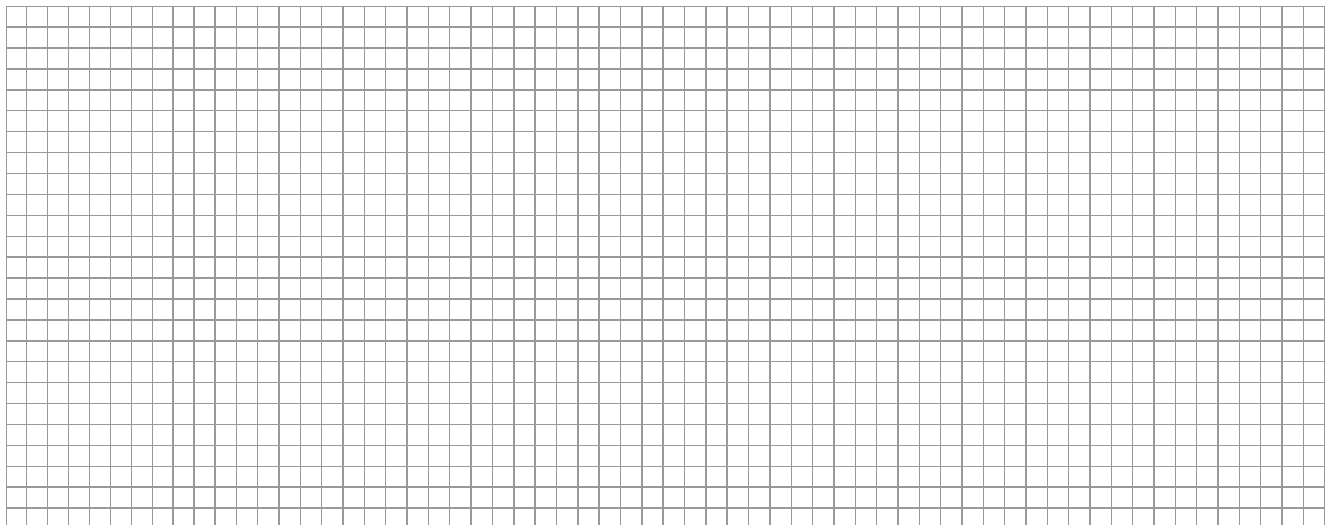
**Aufgabe 10.1**

Die Chlorknallgaszelle ist eine galvanische Zelle, in der die Gase Wasserstoff als Reduktionsmittel eine Platinelektrode und Chlor als Oxidationsmittel eine Graphitelektrode umspülen. Beide Elektroden tauchen in demselben Elektrolyten.

(a) Erstellen sie das Zelldiagramm.



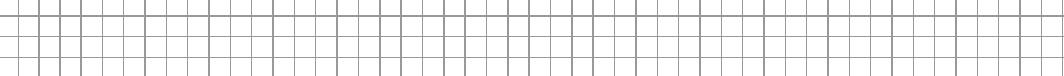
(b) Geben Sie die Anode und die Kathode, die Reduktions- und Oxidationsmittel, die Elektrodenreaktionen und die Zellreaktion an.








(c) In einem U-Rohr wird verdünnte Schwefelsäure über Platinelektroden an eine Gleichstromquelle angeschlossen. An einer Elektrode entsteht Sauerstoff und an der anderen Wasserstoff.



(d) Ein Gemisch aus festem Zink und festem Iod wird durch Zugabe von destilliertem Wasser zur Reaktion gebracht.

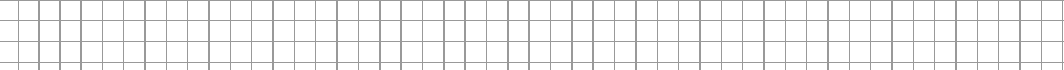
(e) Die in der vorangehenden Aufgabe entstandene Lösung wird mit Hilfe von zwei Graphitelektroden elektrolysiert. An einer Elektrode färbt sich die Lösung gelbbraun an der anderen bildet sich ein grauschwarzer Feststoff.



(f) Die Stromquelle im Stromkreis der vorangehenden Aufgabe wird entfernt und durch einen kleinen Elektromotor ersetzt. Dieser fängt an sich zu drehen.

A large grid of graph paper with a horizontal line across the middle. The grid is composed of small squares, and the horizontal line divides it into two equal halves.

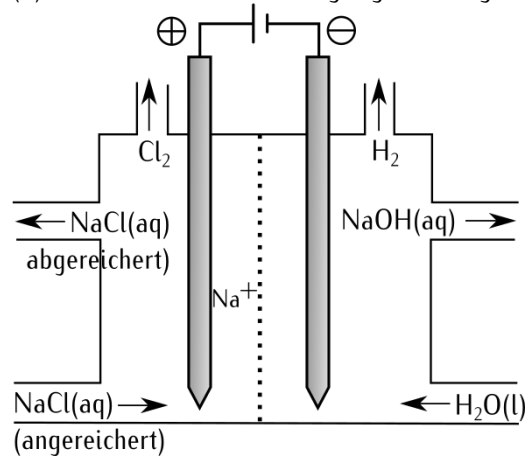
(g) Eine Blei(II)-chlorid-Schmelze wird mit zwei Graphitelektroden an eine Gleichstromquelle angeschlossen.



### Aufgabe 10.3

Das Diaphragmaverfahren ist ein elektrolytischer Prozess zur Herstellung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus Natriumchlorid. Die Elektrolysezelle besteht aus zwei, durch eine PTFE-Membran getrennten, Abteilen. Die Membran lässt ausschließlich  $\text{Na}^+$ -Kationen passieren. Die linke Hälfte wird mit konzentrierter  $\text{NaCl}$ -Lösung beschickt und es wird verdünnte  $\text{NaCl}$ -Lösung abgeführt. In der rechten Hälfte wird Wasser zugeführt und Lauge abgeführt.

(a) Zeichnen Sie die Bewegungsrichtung der Elektronen und der  $\text{Na}^+$ -Kationen im Stromkreis ein.



(b) Erstellen Sie die Gleichungen für die Prozesse an den Elektroden und geben Sie die Anode und die Kathode an.

The image shows a full page of graph paper. On the left side, there is a vertical column of 10 squares, each 10 squares wide and 1 square high. To the right of this column is a larger grid that is 20 squares wide and 10 squares high. The entire grid is composed of small squares defined by thin gray lines.

(c) Erstellen Sie die Gleichung für den gesamten Prozess indem Sie die Autoprotolyse mit einbeziehen. Die Edukte sind NaCl-Lösung (Sole) und Wasser.

[illegible]

## Aufgaben

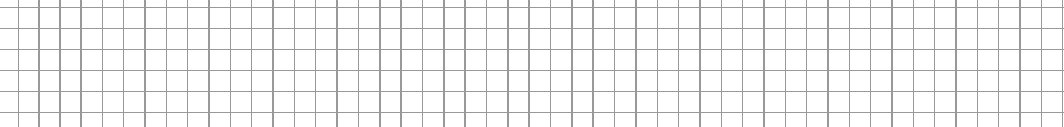
Stellen Sie jeweils für die ablaufenden Reaktionen das entsprechende Redoxschema auf (d.h. die Teilgleichungen für den Oxidations- und Reduktionsvorgang sowie die Gesamtgleichung).

1. In eine Kochsalzschmelze tauchen zwei Graphitelektroden welche an einen Gleichstromgenerator angeschlossen sind.

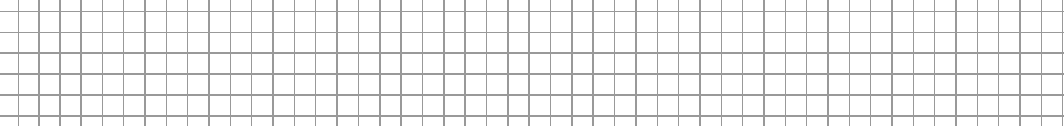
A large rectangular area filled with a fine grid of squares, intended for drawing or sketching. The grid covers most of the page below the header section.



2. a. Zu einem Gemisch aus festem Zink und festem Iod gibt man destilliertes Wasser. Geben Sie die Teilgleichungen für den Oxidations- und Reduktionsvorgang sowie die Gesamtgleichung an.



b. Die unter a. hergestellte Lösung wird mit Hilfe von zwei Graphitelektroden elektrolysiert. Stellen Sie für die ablaufenden Reaktionen das entsprechende Redoxschema auf (d.h. die Teilgleichungen für den Oxidations- und Reduktionsvorgang sowie die Gesamtgleichung).



c. Die Elektrolyse wird unterbrochen. Welche Elektroden sind nun vorhanden? Stellen Sie für die ablaufenden Reaktionen das entsprechende Redoxschema auf (d.h. die Teilgleichungen für den Oxidations- und Reduktionsvorgang sowie die Gesamtgleichung).

A full-page sheet of white graph paper with a light gray grid. The grid consists of small squares, approximately 10 units wide by 10 units high. There are no margins or additional markings on the page.

## 11. Zellspannung und Zersetzungsspannung

### 11.1 Zellspannung ([lesen](#))

### 11.2 Standardpotential und elektrochemische Spannungsreihe

#### 11.2.1 Standardzustände

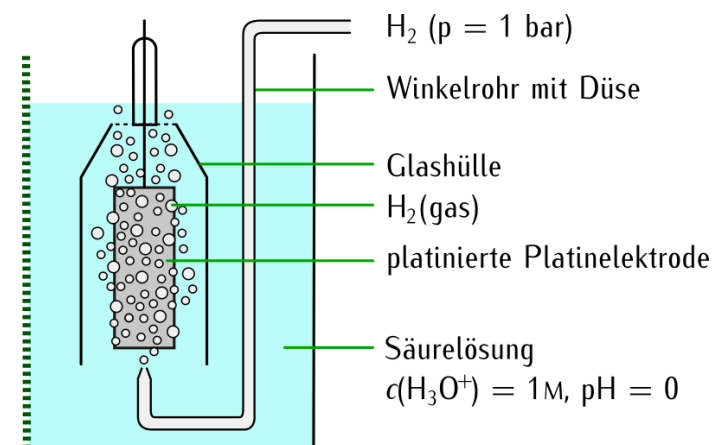
Als **Standard** werden von der IUPAC folgende Zustände empfohlen: **Druck** für Gase **1 bar**, **Konzentrationen** **1 mol L<sup>-1</sup>**. Standardgrößen werden mit  $\ominus$  bezeichnet.

Die Temperatur wird separat angegeben. Gewöhnlich werden Daten für 25°C tabelliert.

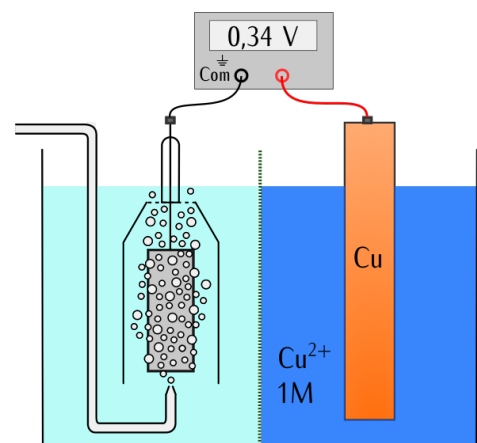
#### 11.2.3 Standardwasserstoffelektrode und Standardpotenziale

Als universelles Bezugshalbelement in der Elektrochemie dient eine Wasserstoffhalbzelle oder Wasserstoffelektrode im Standardzustand, die **Standardwasserstoffelektrode** (SWE).

Der Elektronenleiter besteht aus einer platinieren Platinelektrode. Platiniert bedeutet, dass auf der Elektrode fein verteiltes Platin aufgebracht ist. Dadurch wird die Oberfläche stark vergrößert. Diese Elektrode wird von Wasserstoff unter einem Druck von einem Bar umspült und ist in eine Säurelösung mit molarer Oxonium-Ionen-Konzentration getaucht.



Standardwasserstoffelektrode



Messung des Standardpotenzials

Als Bezugselement dient eine platinieren Platinelektrode, deren Oberfläche durch aufgetragenes, fein verteiltes Platin stark vergrößert ist. Diese platinieren Platinelektrode taucht bei  $\theta = 25^\circ\text{C}$  in eine Salzsäure ( $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 0$ ) und wird von Wasserstoff unter einem Druck von  $p = 1013 \text{ hPa}$  umspült.

Die mit der SWE als Bezugselement ermittelten Zellspannungen werden Standardpotenziale oder Redoxpotenziale genannt. Das Standardpotential,  $E^\ominus(\text{RedM/OxM})$ , eines Redoxpaares ist die stromlos gemessene Spannung zwischen der Standardhalbzelle des Redoxpaares und der Standardwasserstoffhalbzelle. Die Standardpotenziale sind ein Maß der Stärke des Oxidationsmittels des Redoxpaares.

[Beispiele Seite 113](#)







## D Spontane Reaktionen und Geschwindigkeit

Die elektrochemische Spannungsreihe gibt an, ob eine Redoxreaktion für Standardzustände spontan stattfinden kann. Sie beantwortet die Frage ob die Reaktion thermodynamisch möglich ist. Verschiedene Faktoren können eine spontane Reaktion aber stark verlangsamen oder sogar verhindern.

Zum Beispiel kann eine metallische Elektrode mit einer Oxidschicht des Metalls überzogen sein, welche das Metall schützt und die Reaktion an der Elektrode verlangsamt oder verhindert. Dieser Vorgang wird beim Korrosionsschutz als Passivierung bezeichnet. So bildet Blei zum Beispiel in Gegenwart von Schwefelsäure, Flusssäure oder Salzsäure unlösliche Salze, welche die Oberfläche der Bleielektrode bedecken und Reaktionen beeinträchtigen obwohl diese spontan sind.

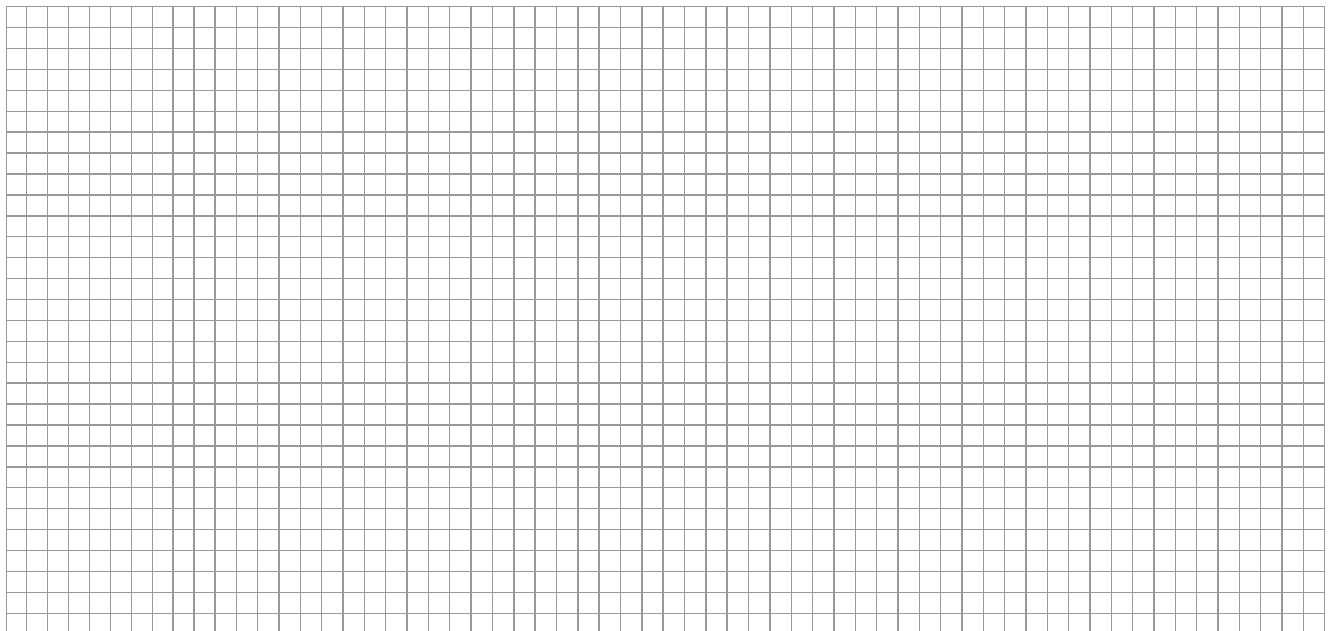
## E Standardzustände, Standardpotenziale und der pH-Wert

Die unter C beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der spontanen Redoxreaktion ist für einfache Redoxpaare anwendbar und lässt sich nicht ohne weiteres auf komplexere Paare anwenden. Die Standardpotenziale gelten für Standardzustände das bedeutet, dass alle an der Reaktion beteiligten Teilchen in Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/L vorliegen.

Bei Reaktionen in denen Oxonium-Ionen, sei es als Edukt oder Produkt, vorkommen, liegt der pH in einer Standardzelle bei 0 weil  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$ . Bei Reaktionen in denen Hydroxid-Ionen vorkommen, liegt der pH bei 14 weil  $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$ . In neutraler Lösung können für solche Reaktionen keine Schlüsse anhand der reinen Standardpotenziale gezogen werden, da diese nicht zutreffen.

So zum Beispiel die Reaktion von Kupfer in neutraler Silbernitrat-Lösung. Beim Eintauchen eines Kupferdrahtes in Silbernitratlösung bildet sich ein Silberbaum und die Lösung nimmt eine blaue Farbe an. Es wird metallisches Silber und  $\text{Cu}^{2+}$  in Lösung gebildet.

Diese Reaktion lässt sich durch Betrachtung der Standardpotenziale nicht voraussagen:



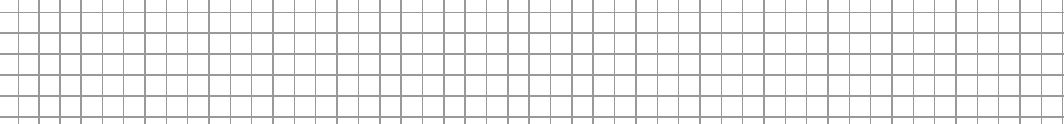
Untersuchen Sie, anhand der elektrochemischen Spannungsreihe, welche Reaktionen voraussichtlich stattfinden können und formulieren Sie die entsprechenden Redoxgleichungen.

A full-page sheet of white graph paper with a light gray grid. The grid consists of small squares, approximately 10 units wide by 10 units high. There are no margins or additional markings on the page.

[illegible]

A large grid of graph paper, consisting of 20 columns and 10 rows of squares, intended for drawing a picture.

A full-page sheet of white graph paper with a light gray grid. The grid consists of small squares, approximately 10 units wide by 10 units high. There are no margins or additional markings on the page.



(f) Ein Eisenblech wird in eine Kupfer(II)-salz-Lösung getaucht


### Aufgabe 11.7

Erstellen Sie jeweils die Reaktionsgleichung.

(a) Mangan in Manganerzen wie Pyrolusit (Braunstein,  $\text{MnO}_2$ ) kann genau über die Eisen(II)-sulfat-Methode bestimmt werden. Eisen(II) reduziert dabei Braunstein zu  $\text{Mn(II)}$ -Ionen.

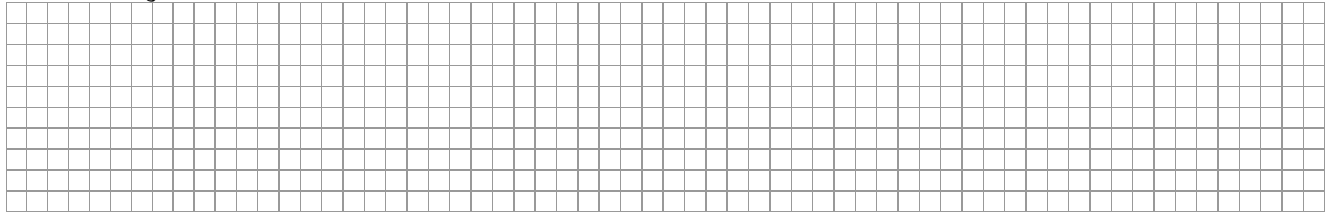
(b) Der überschuss von Eisen(II)-Ionen wird mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert. Eisen(II) reduziert dabei das Permanganat zu  $\text{Mn(II)}$ -Ionen. Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe der Lösung von farblos nach violett um.



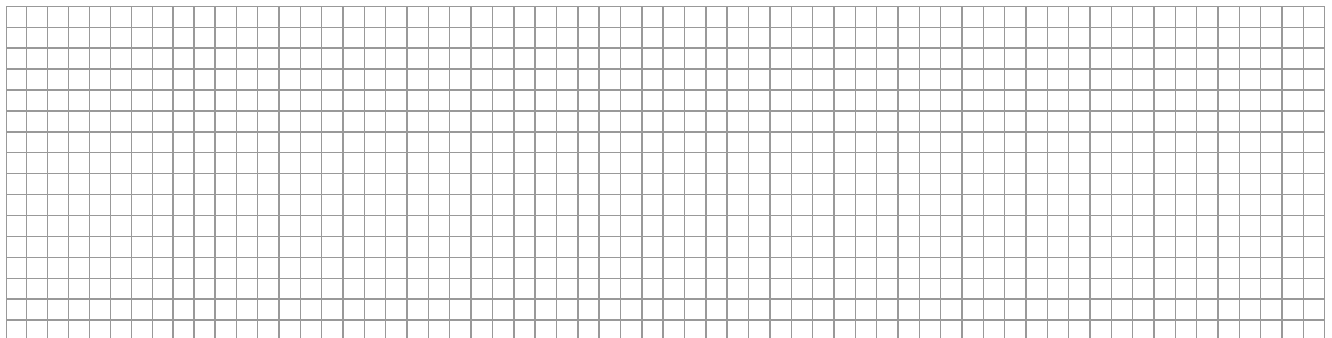


**Aufgabe 12.2**

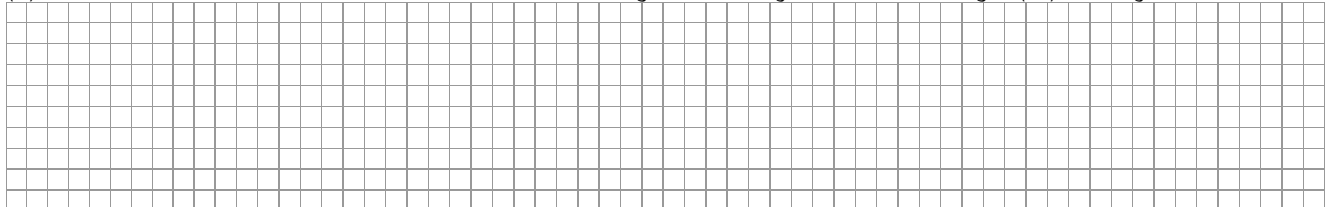
Laternenbatterien haben eine Leerlaufspannung von 6 V und sind aus zylinderförmigen Zink-Kohle-Rundzellen zusammengesetzt. Erstellen Sie ein Schema das die minimale Anzahl und Schaltung der Zellen einer solchen Batterie zeigt.

**II. Alkali-Mangan-Zelle ([Seite 124 sorgfältig lesen](#))****Aufgabe 12.3**

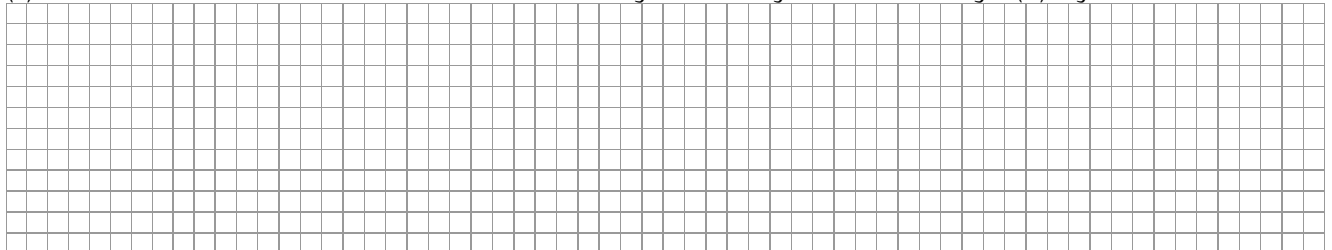
(a) Identifizieren Sie die Anode und die Kathode der Alkali-Mangan-Zelle und ordnen Sie die jeweiligen Elektrodenreaktionen zu.



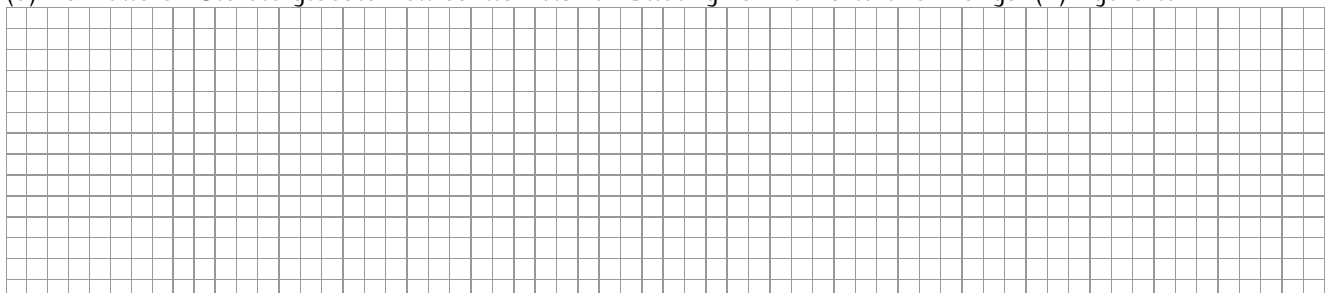
(b) Formulieren Sie die Redoxreaktion bis zur Bildung von Zinkhydroxid und Mangan(III)-oxidhydroxid.



(c) Formulieren Sie die Redoxreaktion bis zur Bildung von Zinkhydroxid und Mangan(II)-hydroxid.



(d) Formulieren Sie die globale Zellreaktion bis zur Bildung von Zinkoxid und Mangan(II)-hydroxid.

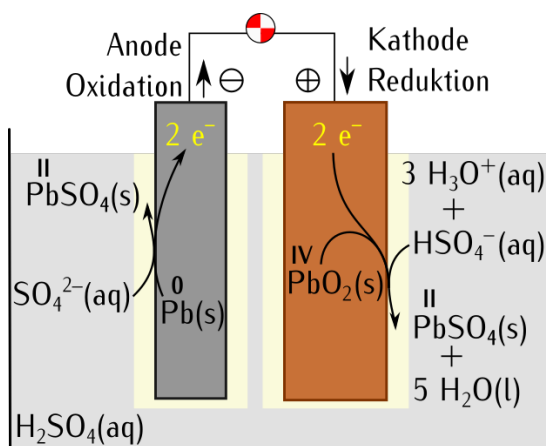
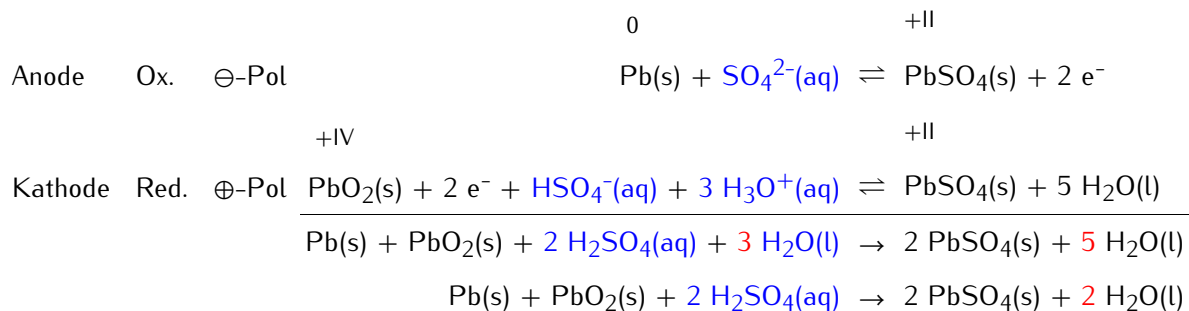


## D Sekundärelemente und Akkumulatoren

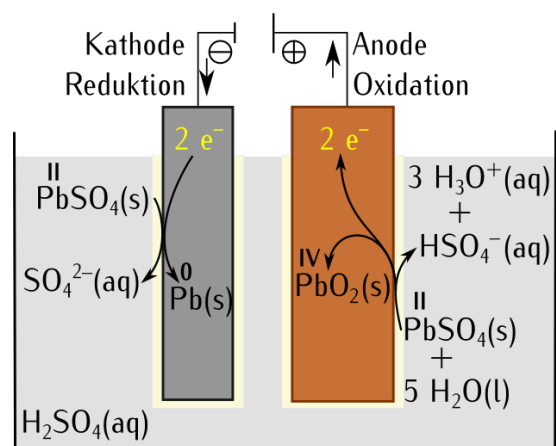
### I. Der Bleiakкумулятор (Bleiakku)

Der Akkumulator der Autobatterie ist aus 6 seriell geschalteten Zellen mit jeweils einer  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  und einer  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  Halbzelle aufgebaut. Jede Zelle liefert eine Spannung von 2 V.

Im geladenen Zustand besteht die Anode aus fein verteiltem, porösem Blei (Bleischwamm) und die Kathode aus Blei(IV)-oxid. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure mit einem Massenanteil von 38%. **Beim Entladen wird aus beiden Elektroden Blei(II)-sulfat gebildet.** An der Anode wird metallisches Blei zu Blei(II)-Kationen oxidiert und an der Kathode wird Blei(IV) zu Blei(II) reduziert. Der Massenanteil und die Dichte der Schwefelsäure nehmen während der Entladung ab. Die Dichte der Schwefelsäure gibt Aufschluss über den Ladezustand des Akkus.

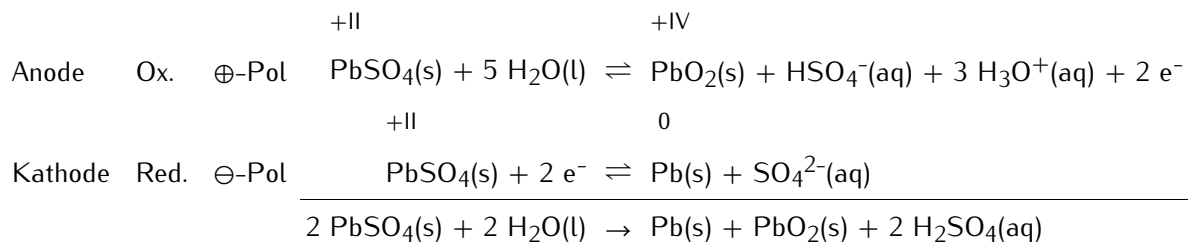


Entladen des Bleiakkus



Laden des Bleiakkus

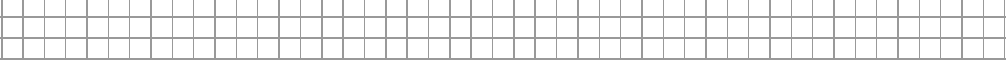
Beim Aufladen des Akkumulators wird aus Blei(II)-sulfat wieder Blei, Blei(IV)-oxid und Schwefelsäure gebildet. Die Dichte des Elektrolyten wird größer.





### Aufgabe 12.8

Der Ladezustand des Bleiakkus verhält sich linear zur Elektrolytdichte. Berechnen Sie die Dichte der Schwefelsäure in halbgeladenem Zustand.



### Aufgabe 12.9

Die Autobatterie eines Kleinwagens hat eine Kapazität von 36Ah. Sol Um welche physikalische Größe handelt es sich?

Leistung	Spannung	Ladung
----------	----------	--------

Strom      Energie      EMK

### Aufgabe 12.10

Berechnen Sie welche Masse an Blei(II)-sulfat gebildet wird, wenn der Akkumulator zu einem Viertel entladen wird.


Wie lange kann die Batterie betrieben werden wenn sie nur bis zu 20 % entladen werden darf und eine mittlere Stromstärke von 1,8 A abgibt?

A full-page view of a blank sheet of graph paper. The grid consists of small squares formed by thin gray lines. There are approximately 20 columns and 20 rows of squares. A slightly thicker vertical line runs down the page about one-fifth of the way from the left edge, creating a narrow margin. The paper has a light cream or off-white background.

## II. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (NiMH) [\(Seite 126 lesen\)](#)

### Aufgabe 12.11

(a) Identifizieren Sie die Oxidations- und Reduktionsgleichung der Elektrodenreaktionen bei der Entladung.

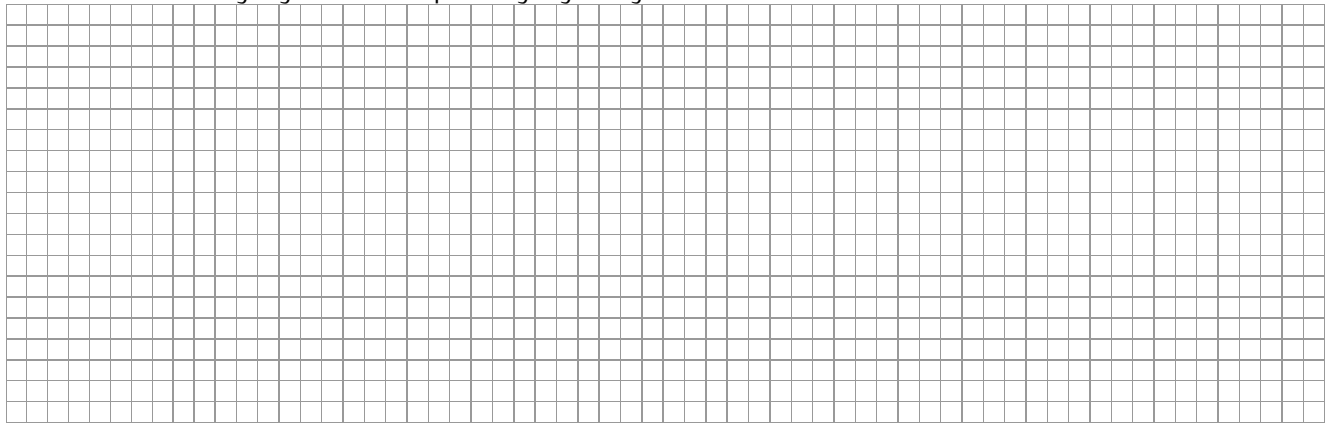






**Aufgabe 12.15**

Erstellen Sie ein Schema der DMFC ähnlich dem der in Abb. 12.17 gezeigten PEM-Brennstoffzelle, welches die chemischen Vorgänge und Transportvorgänge zeigt.



[Aufgaben](#)