

Zellspannung und die Triebkraft einer Reaktion

Die freie Reaktionenthalpie G (Triebkraft einer Reaktion) hängt direkt mit der Spannung der entsprechenden elektrochemischen Zelle E zusammen (F ist die Faraday-Konstante):

$$\text{elektrische Energie} = \text{Ladung} \cdot \text{Spannung} \quad \Delta G = -nFE \quad \text{bzw.} \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Für freiwillig ablaufende Reaktionen ($\Delta G < 0$) ist die Zellspannung also positiv.

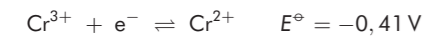
Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotenzials

Die Nernstgleichung beschreibt, wie das Potenzial einer Halbzelle von der Konzentration der redoxaktiven Teilchen abhängt:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

Hierbei ist R die Gaskonstante, $[\text{Ox}]$ die Konzentration der oxidierten Form und $[\text{Red}]$ die Konzentration der reduzierten Form des redoxaktiven Stoffs. Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz zwischen den Halbzellenpotenzialen.

Beispiel: Elektrodenpotenzial einer Lösung von $0,001 \text{ mol Cr}^{3+}$ und $0,1 \text{ mol Cr}^{2+}$ in 1 dm^3 Wasser bei 298 K . Aus der Spannungsreihe wissen wir:



$$\text{Daher gilt: } n = 1 \quad [\text{Cr}^{3+}] = 0,001 \text{ M} \quad [\text{Cr}^{2+}] = 0,1 \text{ M.}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

$$= -0,41 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left(\frac{0,001 \text{ M}}{0,1 \text{ M}} \right) = -0,53 \text{ V}$$

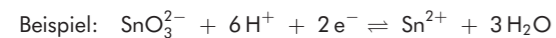
Die Konzentration von Feststoffen beträgt hierbei immer 1.

Beispiel: Berechnung des Elektrodenpotenzials eines Silberdrahts in einer Lösung ($0,05 \text{ M}$) von Ag^+ -Ionen ($\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$):

$$E^\circ = 0,80 \text{ V} \quad n = 1 \quad [\text{Ox}] = [\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ M} \quad [\text{Red}] = [\text{Ag}] = 1$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) = 0,72 \text{ V}$$

Kommen in der Reaktionsgleichung noch andere Teilchen, wie z.B. H^+ , vor, müssen sie auch berücksichtigt werden (Ausnahme: Wasser).



$$E^\circ = 0,15 \text{ V} \quad n = 2 \quad [\text{Ox}] = [\text{SnO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^6 \quad [\text{Red}] = [\text{Sn}^{2+}]$$

Was ist EinFaCh?

Die EinFaCh-Blätter bieten einen kurzen Überblick über jeweils ein Kernthema der Chemie auf dem Niveau des Abiturs und Studienbeginns. Die Texte sind als Repetitorium gedacht und bewusst kurz gehalten. Auf der Internetseite befinden sich detaillierte Erklärungen, Ergänzungen und Illustrationen. „Redoxreaktionen und Elektrochemie“ ist der erste Teil der Serie, weitere werden demnächst erscheinen.



Elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer



Saure bzw. basische Reaktion der Graphitelektroden eines Li-Ionenakkus

Fotos (6):
Lutz Weidlich



Entwickeln eines Fingerabdrucks durch Reduktion von Silberionen auf Messing



Elektrolytisch abgeschiedenes Silber

KONTAKT

Prof. Gero Frisch
TU Bergakademie Freiberg
Fakultät für Chemie, Physik und Biowissenschaften
frisch@tu-freiberg.de
Leipziger Straße 29 · 09599 Freiberg



Studienvorbereitung Chemie

EinFaCh 1

Einstieg in Freibergs anschauliches Chemiewissen
Teil 1: Redoxreaktionen und Elektrochemie

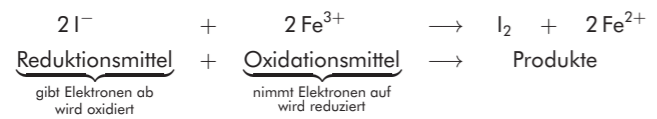


tu-freiberg.de

tu-freiberg.de/fakultaet2/schueler-und-lehrer/einfach

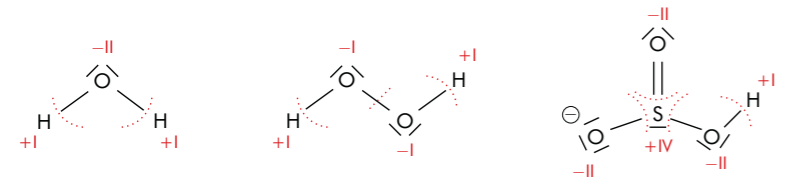
Was ist eine Redoxreaktion?

Chemische Reaktionen werden durch Verschiebung von Elektronen in der Valenzschale von Atomen bestimmt. Bei Redoxreaktionen, einer Kombination aus Elektronenaufnahme (Reduktion) und Elektronenabgabe (Oxidation), sind manchen Atomen nach der Reaktion mehr oder weniger Elektronen zugeordnet als vorher.



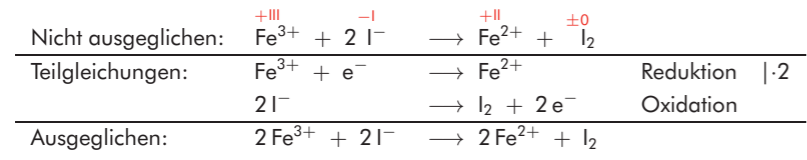
Oxidationszahl

Wenn Elektronen in kovalenten Bindungen näher an einem der Bindungspartner sind, werden sie formal diesem elektronegativeren Atom zugeordnet. Ausgedrückt wird das durch die Oxidationszahl (oder Oxidationsstufe). Sie entspricht der Ladung, die sich bei ionischer Zerlegung ergäbe (s.u.) und zeigt an, wie viele Elektronen jedem Atom „gehören“. Hierzu gibt es die aus den Schulbüchern bekannten Regeln, z. B. dass die Ladung eines Teilchens der Summe der Oxidationszahlen entspricht und dass Sauerstoff meist die Oxidationszahl -II hat. Wer die Strukturformel und Elektronegativitäten einer Verbindung kennt, kann die Oxidationszahlen durch formale ionische Zerlegung bestimmen, z. B.:



Trennung von Reduktion und Oxidation in der Theorie

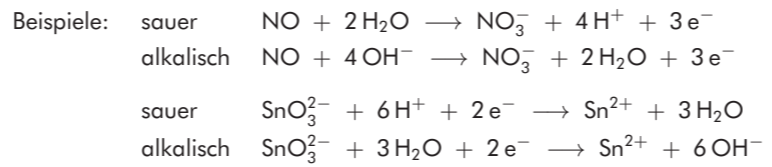
Eine Reduktion braucht immer eine Oxidation, die so viele Elektronen liefert, wie die Reduktion verbraucht. Die Anzahl der übertragenen Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Oxidationszahlen zwischen Produkten und Edukten. Oxidation und Reduktion werden hierzu als Teilreaktionen formuliert:



An den Teilegleichungen sieht man, dass die Oxidation doppelt so viele Elektronen liefert, wie die Reduktion verbraucht. Zum Ausgleich muss die Reduktion also mit 2 multipliziert werden.

pH-Abhängigkeit

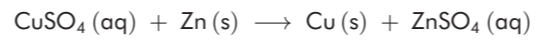
Reaktionen, in denen Wasserstoff- oder Sauerstoffatome ausgetauscht werden, sind so zu formulieren, dass (je nach pH) sinnvolle Teilchen auftreten: H^+ bzw. H_3O^+ nur in saurer Lösung, OH^- nur in alkalischer; O^{2-} nur in Salzschnmelzen.



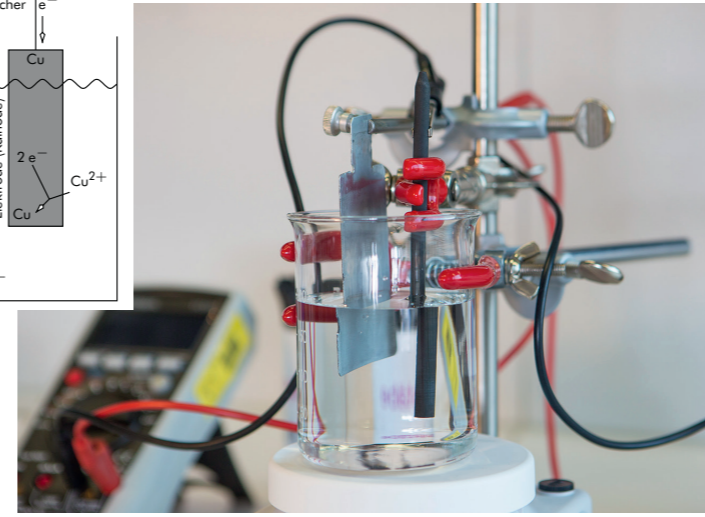
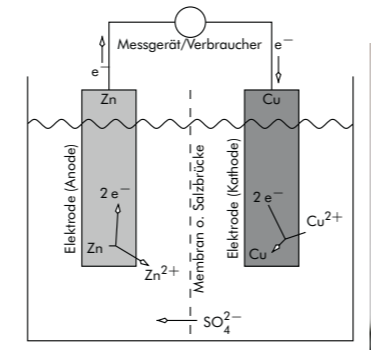
Gemäß dem Massenwirkungsgesetz sind diese Reaktionen pH-abhängig.

Trennung von Reduktion und Oxidation im Experiment

In einer Batterie (galvanisches Element) werden Oxidation und Reduktion räumlich in zwei Halbzellen getrennt, z. B.:



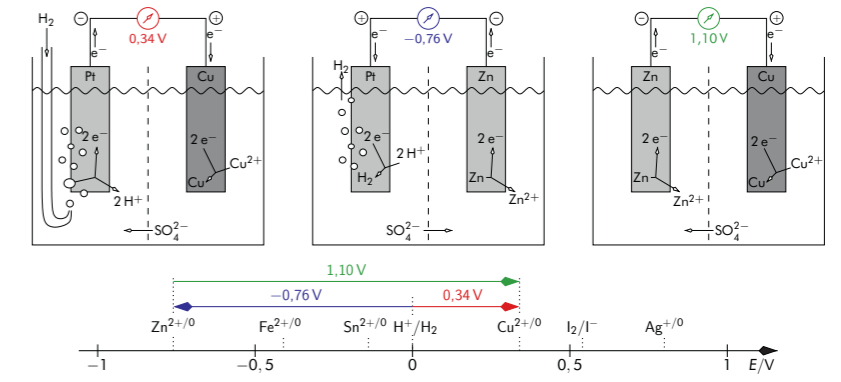
Die Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis und machen die von der Reaktion freigesetzte Energie nutzbar. Zum Ladungsausgleich wandern die Gegenionen durch die Membran und der Stromkreis ist geschlossen.



Modell einer Zink-Luft-Batterie

Referenzpunkt und Spannungsreihe

Reduktion und Oxidation können nicht unabhängig voneinander ablaufen. Um die Potentiale E der Halbzellen vergleichbar zu machen, brauchen wir also einen Bezugspunkt: das Elektrodenpotential des Redoxpaars H^+/H_2 unter Standardbedingungen (Standard-Wasserstoffelektrode) mit $E = 0\text{ V}$.



Die Potentiale aller anderen Halbzellen können nun gemessen werden (s. Abbildung). Die messbare Spannung einer beliebigen Zelle ergibt sich dann aus der Differenz der Halbzellenpotentiale. Die Standard-Halbzellenpotentiale werden in der sogenannten elektrochemischen Reihe tabelliert. Alle Reaktionen sind hier als Reduktion formuliert. Die Anzahl der ausgetauschten Elektronen ist n .

	Halbreaktion	E^\ominus/V	n
Na^+	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	1
Al^{3+}	$+ 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,68	3
Zn^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	2
Sn^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14	2
2H^+	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	2
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17	2
Cu^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34	2
I_2	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54	2
Fe^{3+}	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	1
Ag^+	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80	1
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$+ 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	4
Cl_2	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36	2

In dieser Tabelle sind Oxidationsmittel links und Reduktionsmittel rechts aufgeführt. Oben stehen die Redoxpaare, bei denen die oxidierte Form stabil und die reduzierte Form reaktiv ist. Unten finden sich die Redoxpaare, bei denen die reduzierte Form stabil und die oxidierte reaktiv ist. Ein Teilchen aus der rechten Spalte reagiert mit einem Teilchen aus der linken Spalte weiter unten.
 Beispiele: Cl_2 oxidiert Na , aber Na^+ und Cl^- sind nebeneinander stabil.
 Sn kann Ag^+ reduzieren, nicht aber Zn^{2+} .