



Stex-Vorbereitung für Chemie- Lehramt nicht-vertieft studiert

Dr. Magdalena Rusan

Wintersemester 2022/2023

AC/PC Teil



Teil 2: Redoxreaktionen und Elektrochemie

(kann bei Analytischer oder Physikalischer oder Allgemeiner Chemie vorkommen)

- Redoxreaktionen
 - Oxidationszahl bestimmen
 - häufig vorkommende Reaktionen
- Redox titrationen
- Elektrochemie
 - Galvanische Zellen
 - elektrochemische Spannungsreihe
 - Nernst-Gleichung
 - Elektrolyse
 - Anwendungen

Redoxreaktionen



Ganz wichtig! Redoxreaktionen aufstellen und erkennen!

Frühjahr 2020

Einzelprüfungsnummer 44114

Seite 5

7. Es sind die Redoxgleichungen für folgende Umsetzungen anzugeben! (Teilgleichungen und Gesamtgleichungen!)
- Elementares Iod reagiert mit Chlorwasser zu Iodsäure ·
 - Nitrat reagiert mit dem Metall Zink in wässriger alkalischer Lösung
 - Blei(II)-sulfid reagiert mit Wasserstoffperoxid in wässriger saurer Lösung zu Bleisulfat
 - Grüne Manganat(VI)-Ionen disproportionieren in wässriger saurer Lösung

Fortsetzung nächste Seite!

- 1.3) Geben Sie für folgende Reaktionen die entsprechenden Reaktionsgleichungen bzw. Redoxgleichungen (jeweils die Oxidationsreaktion, die Reduktionsreaktion sowie die Gesamtgleichung) an:
- Elementares Zink reagiert mit Nitrat-Ionen in wässriger, alkalischer Lösung.
 - Wasserstoffperoxid reagiert mit Kaliumpermanganat in wässriger, stark alkalischer Lösung.
 - Zur Entsorgung giftiger Chromat-Lösungen wird Chromat zunächst in das Dichromat überführt und anschließend mit Sulfid zum Chrom(III) reduziert.

Redoxreaktionen

Redoxreaktionen

Die **Oxidation** ist eine chemische Reaktion, bei der ein zu oxidierender Stoff (Elektronendonator) Elektronen abgibt. Ein anderer Stoff (**Oxidationsmittel**) **nimmt** die **Elektronen auf** (Elektronenakzeptor). Dieser wird durch die Elektronenaufnahme reduziert. Mit der Oxidation ist also immer auch eine Reduktion verbunden. Beide Reaktionen zusammen werden als Teilreaktionen einer Redoxreaktion betrachtet.

Die **Reduktion** ist eine chemische Reaktion, bei der ein zu reduzierender Stoff (Elektronenakzeptor) Elektronen aufnimmt. Ein anderer Stoff (**Reduktionsmittel**) **gibt** die **Elektronen ab** (Elektronendonator), welcher dadurch oxidiert wird. Mit der Reduktion ist also immer auch eine Oxidation verbunden.

Begriffe zu Redoxreaktionen

Oxidation Entzug von Elektronen bzw. Elektronenabgabe

Reduktion Aufnahme von Elektronen

Oxidationsmittel der Reaktionspartner, der den anderen oxidiert, aber selbst reduziert wird

Reduktionsmittel der Reaktionspartner, der den anderen reduziert, aber selbst oxidiert wird

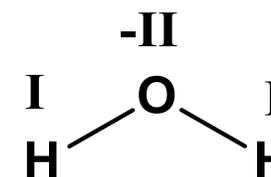
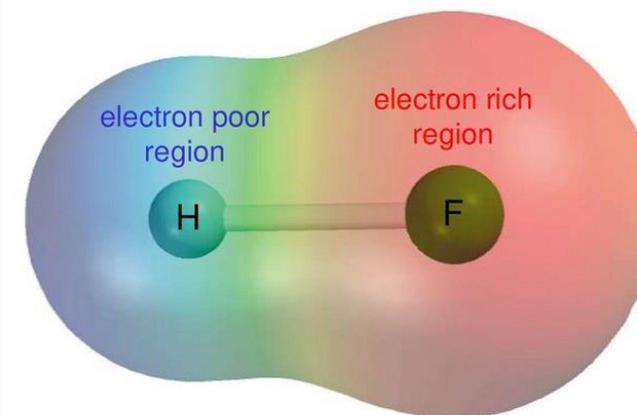
Redoxreaktionen

Oxidationszahlen

Definition: Die Oxidationszahl eines Atoms in einer chemischen Verbindung ist formal ein Maß zur Angabe der Verhältnisse der Elektronendichte um dieses Atom.

Eine positive Oxidationszahl zeigt an, dass die Elektronendichte gegenüber seinem Normalzustand verringert ist, eine negative zeigt an, dass die Elektronendichte um das Atom erhöht ist.

Oxidationszahlen werden in Verbindungen in römischen Ziffern über die Atomsymbole geschrieben (Bsp. O^{-II}). Steht das Elementsymbol alleine, so werden sie häufig als arabische Ziffern wie bei Ionen geschrieben. *Gemäß IUPAC werden nur bei negativen Oxidationszahlen Vorzeichen gesetzt.*



Redoxreaktionen

Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahlen

1. Elemente haben die Ox.-Zahl 0 (O_2 , Fe, P_4).
2. Bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung.
3. Die Summe der Ox.-Zahlen entspricht der Ladung des Moleküls.
4. Fluor hat als elektronegativstes Element in seinen Verbindungen immer die Ox.-Zahl $-I$.
5. Sauerstoff hat in seinen Verbindungen die Ox.-Zahl $-II$. Ausnahme: Verbindungen mit Fluor oder Peroxoverbindungen z.B. H_2O_2)
6. Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen die Ox.-Zahl $+I$; in Verbindungen mit Metallen $-I$ (Metallhydride).
7. In Verbindungen der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe besitzen diese die Ox.-Zahl $+I$ bzw. $+II$
8. Bei kovalent formulierten Verbindungen (Valenzstrichformeln, Lewis-Formeln) wird die Verbindung formal in Ionen aufgeteilt. Dabei wird angenommen, dass die an einer Bindung beteiligten Elektronen vom elektronegativeren Atom vollständig übernommen werden.

Redoxreaktionen

Oxidationszahlen

Die meisten Elemente können in mehreren Oxidationsstufen auftreten. Bei Hauptgruppenelementen entspricht die höchstmögliche Oxidations-Zahl der Gruppennummer (N), die kleinstmögliche Oxidations-Zahl entspricht der Gruppennummer minus 8 ($N-8$).

Merke:

⇒ Bei einer Oxidation steigt die Oxidationszahl !

⇒ Bei einer Reduktion sinkt die Oxidationszahl !

Redoxreaktionen

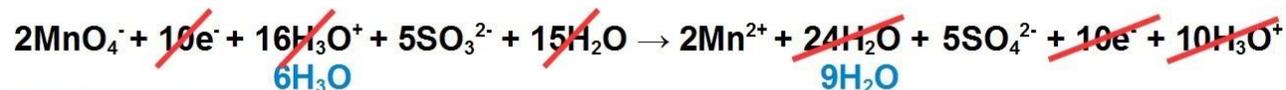
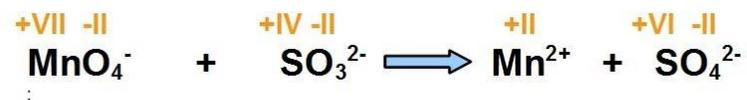
Aufstellen von Redoxgleichungen

1. Redoxpartner ermitteln
2. Oxidationszahlen ermitteln
3. Teilgleichungen mit e^- aufstellen
4. Ladungsausgleich mit H^+ (H_3O^+), OH^- (je nach pH-Wert)
oder CO_3^{2-} in Carbonatschmelzen
5. Stoffausgleich mit Wasser oder CO_2 in Carbonatschmelzen
6. Elektronenbilanz ausgleichen und Teilgleichungen multiplizieren
7. Redoxgleichung aufstellen
8. Chemisches kürzen und durch den größten gemeinsamen Teiler teilen

Redoxreaktionen

Aufstellen von Redoxgleichungen

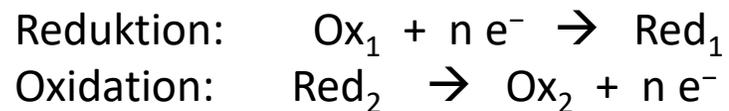
Beispiel



chemisches kürzen



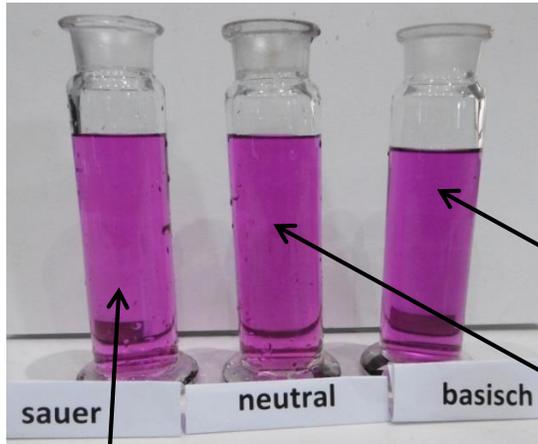
Begriff: Redox-Paar



Oxidationsmittel₁/Reduktionsmittel₁
Red₂/Ox₂

Redoxreaktionen - vier Beispiele

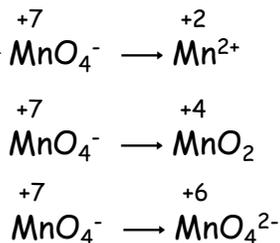
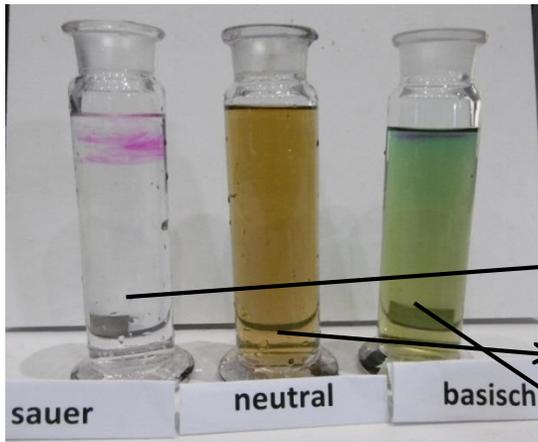
1. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumpermanganat und Natriumsulfit



KMnO₄-Lösung
+ verdünnte
H₂SO₄



Zugabe von
Na₂SO₃-Lösung



Es werden drei verdünnte violette Kaliumpermanganat-Lösungen hergestellt. Eine davon wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eine Lösung bleibt neutral und die dritte Lösung wird mit verdünnter Natronlauge versetzt.

Anschließend wird zu allen drei Lösungen Natriumsulfit-Lösung gegeben.

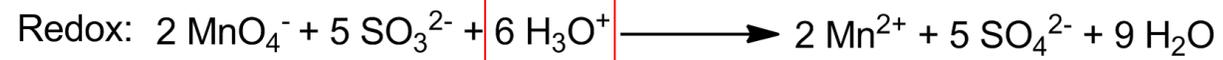
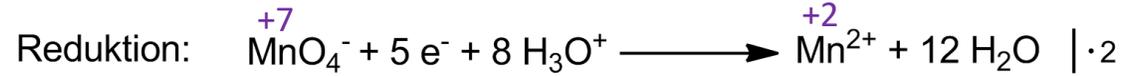
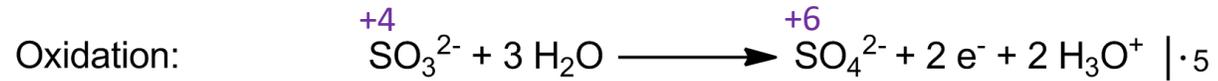
Während sich die saure Lösung entfärbt, verfärbt sich die neutrale Lösung braun. Die basische Lösung wird zuerst blau-grün und nach einiger Zeit ebenfalls braun.



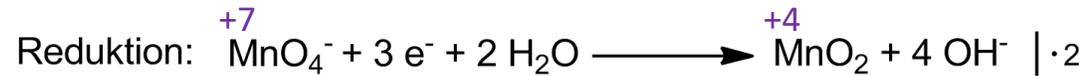
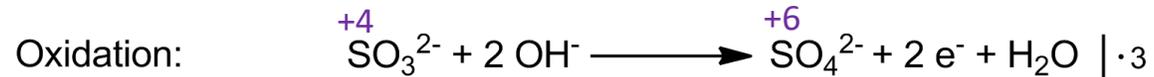
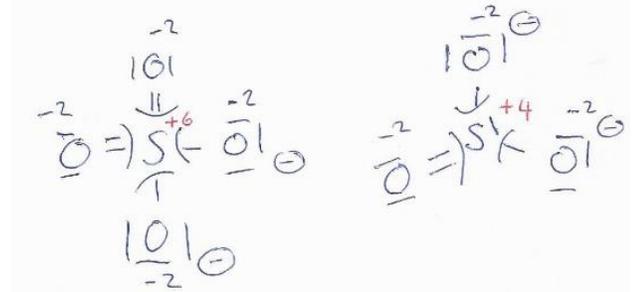
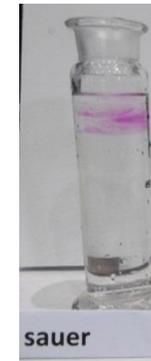
grünes
MnO₄²⁻
in stark
basischer
Lösung

Im sauren Milieu wird violettes MnO₄⁻ zu farblosem (bzw. schwach rosa) Mn²⁺ reduziert. Im neutralen Milieu wird MnO₄⁻ zu braunschwarzem MnO₂ reduziert und im basischen Milieu wird MnO₄⁻ zu grünem MnO₄²⁻ reduziert, das allerdings wieder zu MnO₂ disproportioniert, da die Lösung nicht sehr stark basisch ist.

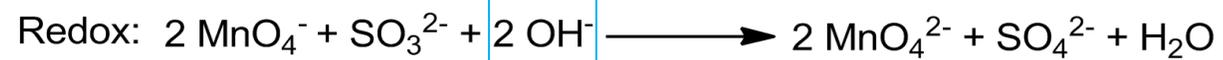
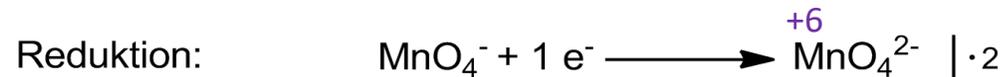
Redoxreaktionen - vier Beispiele



sauer



neutral

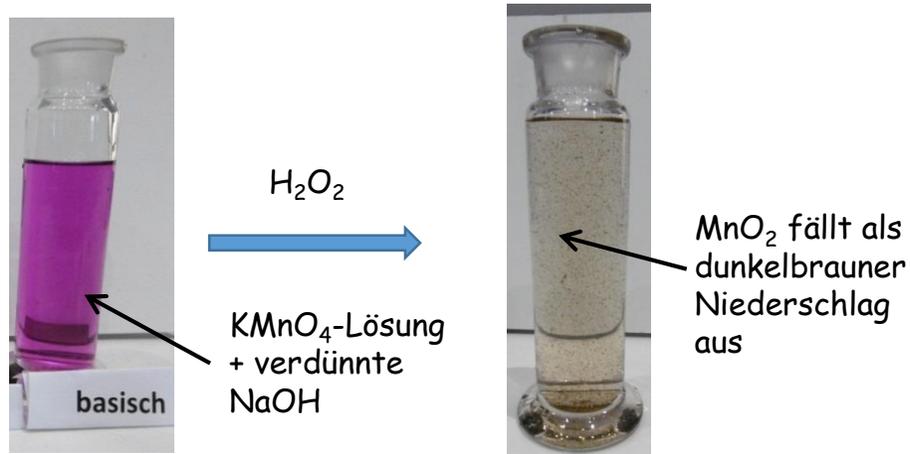


basisch

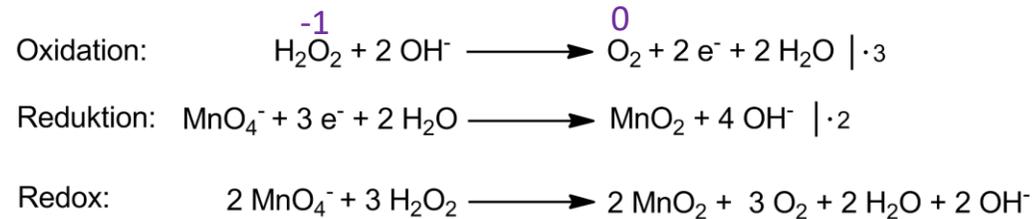


Redoxreaktionen - vier Beispiele

2. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid

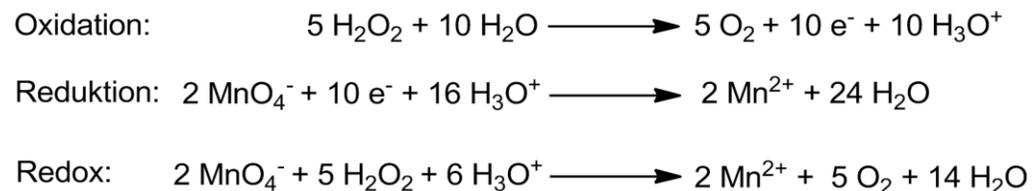


Drei Kaliumpermanganat-Lösungen- eine saure, eine neutrale und eine basische- werden mit Wasserstoffperoxid versetzt. Dabei ist sofort eine Gasentwicklung von Sauerstoff zu beobachten und die Farbe der sauren Lösung ändert sich von violett nach farblos, und die der neutralen und basischen zu braun, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt.



basisch bzw. neutral

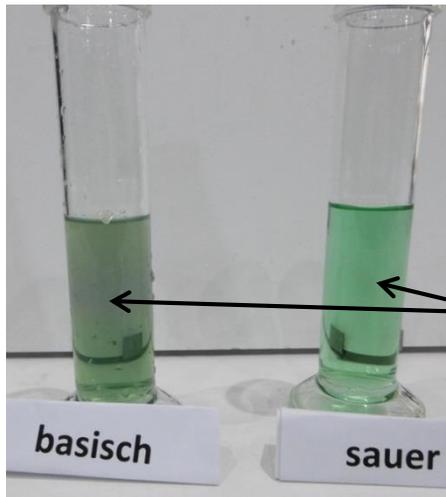
In diesem Versuch ist H_2O_2 ein Reduktionsmittel und wird selbst oxidiert. Aber H_2O_2 kann ebenfalls in anderen Reaktionen das Oxidationsmittel sein.



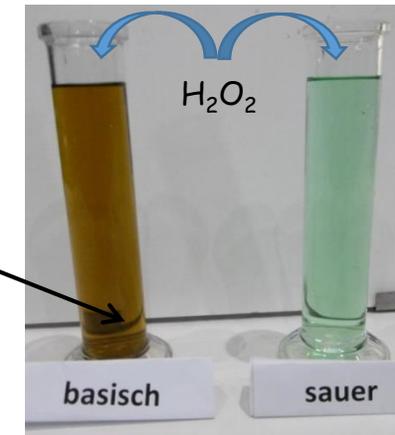
sauer

Redoxreaktionen - vier Beispiele

3. Beispiel für eine Redoxreaktion: Chromsulfat und Wasserstoffperoxid

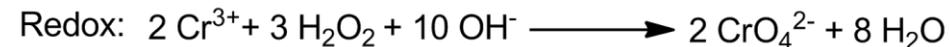
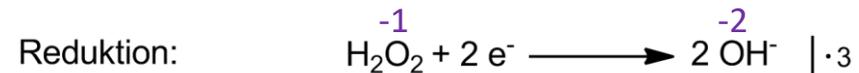
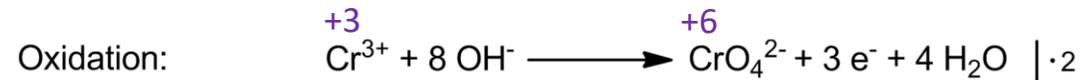


Zwei Chrom(III)sulfat-Lösungen - eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht - werden mit H_2O_2 versetzt. Zu beobachten ist, dass sich nur die basische Lösung dunkelgelb verfärbt, während die saure Lösung grün bleibt.



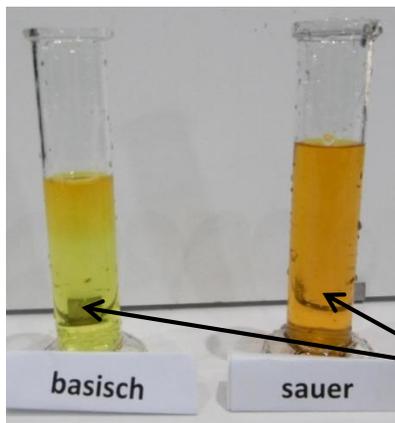
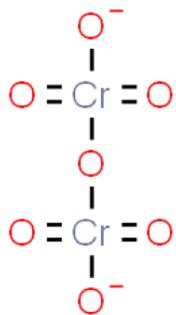
Diese Redoxreaktion ist pH-abhängig:

Während im basischen Milieu Cr^{3+} (Ox.zahl +3) zu CrO_4^{2-} (Ox.zahl +6) oxidiert werden, findet diese Reaktion im sauren Milieu nicht statt.



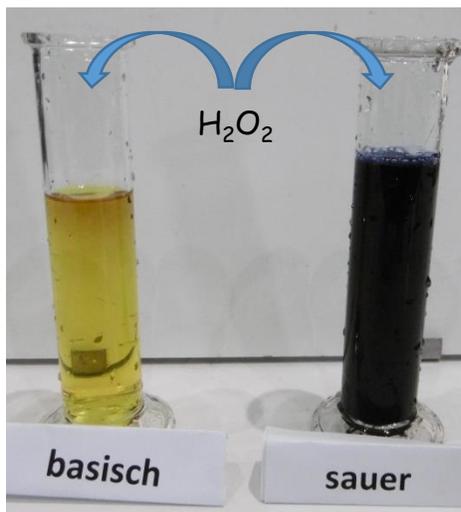
Redoxreaktionen - vier Beispiele

4. Beispiel für eine Redoxreaktion: Kaliumdichromat und Wasserstoffperoxid



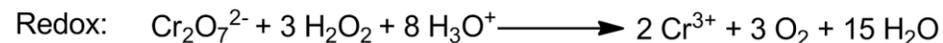
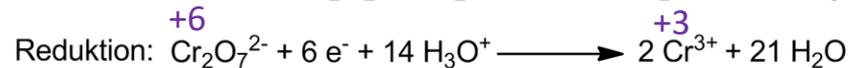
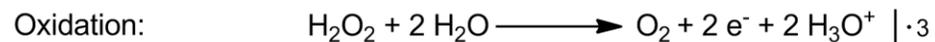
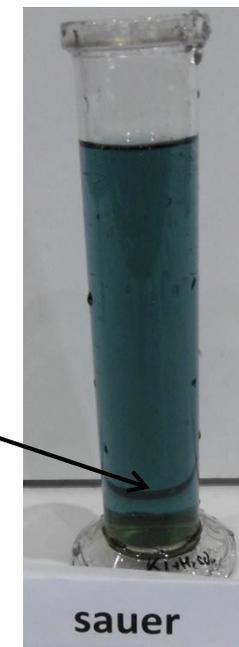
Eine Kaliumdichromat-Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eine zweite Kaliumdichromat-Lösung wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Da in H_2O gelöstes $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Dichromat und Chromat eingeht, erscheint die angesäuerte Lösung dunkler (orange), da das Gleichgewicht zum Dichromat hin verschoben wird.

gelb-orange $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösungen



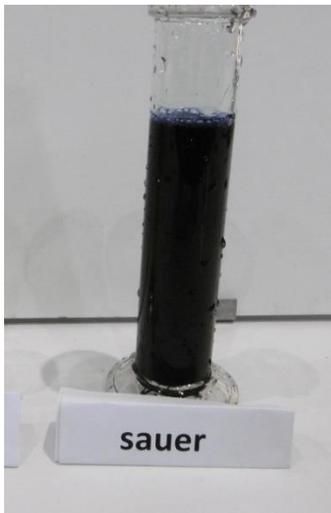
Zu beiden Lösungen wird H_2O_2 dazugegeben. Die basische Lösung zeigt keine Reaktion. Die saure Lösung fängt sofort an zu „sprudeln“, da sich O_2 bildet. Die Lösung wird zunächst tief blau und dann grün, da Dichromat zu Chrom(III) reduziert wurde.

grüne Chrom(III)-Lösung

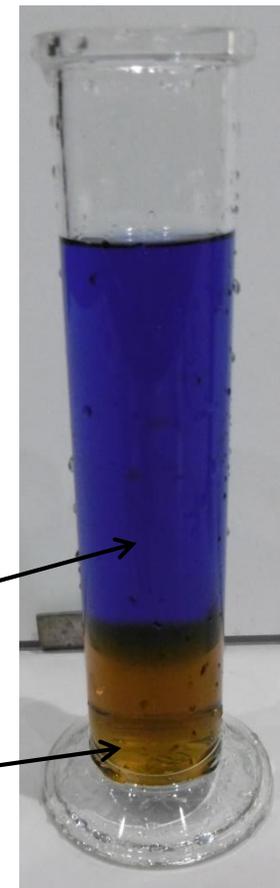


Redoxreaktionen - vier Beispiele

„Chromschmetterling“



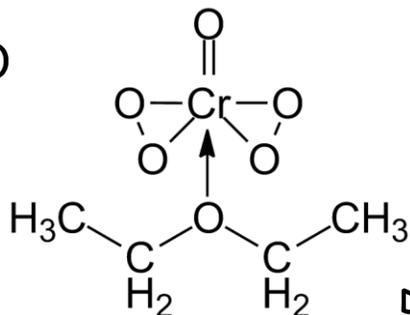
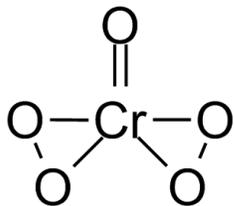
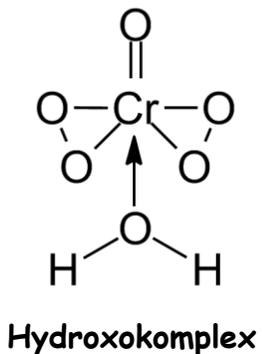
Durch die Zugabe von H_2O_2 zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Dichromat-Lösung bildet sich zunächst eine blaue Lösung, die durch das blaue Chrom(VI)peroxid verursacht wird, das aber in Wasser als Hydroxokomplex vorliegt. In Wasser ist diese Verbindung aber nicht stabil und zersetzt sich durch Oxidation durch H_2O_2 zu Cr(III), wodurch die grüne Lösung entsteht. Wenn jedoch zu der Reaktionslösung Diethylether dazu gegeben wird, wird das blaue Chrom(VI)peroxid durch Diethylether komplexiert und ist nun stabil.



Chrom(VI)peroxid
„Chromschmetterling“

blaue organische Phase
enthält den Chrom(VI)peroxid-
Diethylether-Komplex

wässrige Phase:
Chrom(VI)peroxid
ist zersetzt



Redoxreaktionen

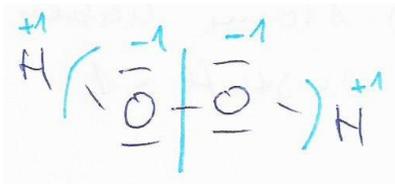


Oxidationsstufen: Peroxide (O-O Bindung)



Wasserstoffperoxid

- Elektronen bzw. Elektronenpaare dem elektronegativeren Atomen zuordnen
- gleiche Atome teilen sich Elektronenpaar

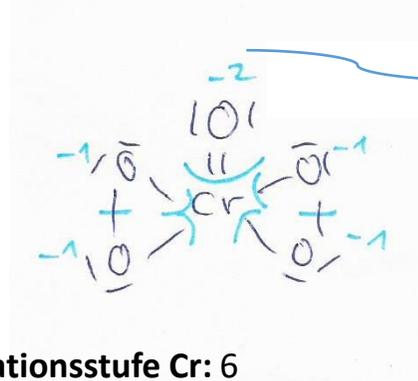


Oxidationszahlen

→ Elektronen zählen

O: hat 6 Valenzelektronen: **-1** → beide haben 7 Elektronen, aber brauchen nur 6 Elektronen, weil 6 Valenzelektronen → eins zu viel → -1
 H: hat 1 Valenzelektron: **+1** → hat kein Elektronen, braucht 1 → +1

Beispiel: CrO_5



Oxidationsstufe Cr: 6
 VE; hat kein e^-
 braucht $6 e^-$ → +6

-2: hat 8 Elektronen; „braucht“ nur $6 e^-$
 → $2 e^-$ zu viel → -2

→ Sauerstoffatome mit zwei verschiedenen Oxidationsstufen

→ 4 „peroxidische“ O-Atome

→ alle 4 O-Atome haben $7 e^-$, „wollen“ aber nur $6 e^-$
 → ein e^- zu viel → -1

→ alle 4 „peroxidischen“ O-Atome haben die Oxidationsstufe -1

→ ein O-Atom: Oxidationsstufe -2
 vier O-Atome: Oxidationsstufe -1

Redoxreaktionen



Ganz wichtig! Redoxreaktionen aufstellen und erkennen!

7. Formulieren Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen für folgende Umsetzungen:

1.4 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für folgende Umsetzungen:

a) Kupferspäne mit halbkonzentrierter Salpetersäure



b) Mangandioxid mit Salzsäure



c) Zink mit Natriumnitrat in alkalischer Lösung



d) Iod mit schwefliger Säure



e) Kaliumdichromat mit Ethanol in verdünnter Schwefelsäure



a) Aluminiumspäne in konzentrierter Natronlauge



5 Punkte

b) Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure in alkalischer Lösung



5 Punkte

c) Kupfer(II)-sulfat mit Kaliumiodid in neutraler Lösung



5 Punkte

d) Chrom(III)-sulfat mit Natriumperoxodisulfat in verdünnter Schwefelsäure



5 Punkte



Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

3. Für ein Demonstrationsexperiment wird in einem Blumentopf ein Gemenge aus 29 g Eisen(III)-oxid, 10,4 g Aluminium-Grieß und 0,6 g Al-Pulver hergestellt. Als Zündmischung dient ein Gemenge aus Kaliumpermanganat und Eisenpulver im Massenverhältnis 1:1. Die Zündmischung wird in eine kleine Vertiefung gegeben und mit einem Streifen Mg-Band als Zündschnur (ca. 15 cm) versehen. Dann wird der komplette Topf auf einen Ziegelstein im Freien gestellt und das Mg-Band angezündet.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung der Zündschnur, für die Reaktion der Zündmischung und für die Hauptreaktion des Gemenges!
 - Welche Sicherheitsvorkehrungen müssen Sie treffen und warum?
 - Wie wird diese Reaktion in der Literatur genannt und wofür wird sie verwendet?

Redoxreaktionen und Stoffchemie!

Redoxreaktionen

Aluminium

Thermitreaktion

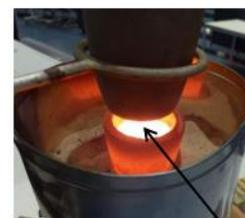


flüssiges Fe fließt durch das Loch
herunter (Temperatur bis zu 2400 °C)

In einen feuerfesten Tontopf mit einem Loch (das mit Alufolie zugedeckt wird) unten wird eine Thermitmischung (Fe_2O_3 und Al) gegeben. In diese Mischung wird eine Wunderkerze (bestehend aus BaO_2 und Mg) hineingesteckt. Der Tontopf wird dann mit einem Deckel zugedeckt und in eine Halterung gestellt, sodass er über einen weitem Tontopf, der in einem Gefäß mit Sand steckt, hängt. Zur Sicherung wird das Gefäß mit dem Sand auf eine feuerfeste Unterlage gestellt. Die Wunderkerze wird dann angezündet. Sobald die Abbrandfront der Wunderkerze die Thermitmischung erreicht hat, zündet sie diese, die dann in einer sehr exothermen Reaktion unter Feuererscheinung und Funkenregen reagiert. Flüssiges Eisen fließt aus dem Loch des Tontopfes in den anderen sich darunter befindenden Tontopf und glüht (Rotglut) noch sehr lange.

3

Aluminium



flüssiges Fe



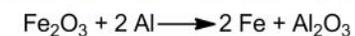
Schlacke



Magnet

Fe-Stück

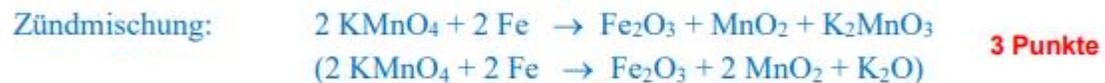
Wenn der Tontopf mit dem Eisen sich vollständig (Vorsicht: Rotglut sehr sehr heiß) abgekühlt hat, wird die Schlacke entfernt und der Eisenblock wird herausgeholt.



Redoxreaktionen

3. Für ein Demonstrationsexperiment wird in einem Blumentopf ein Gemenge aus 29g Eisen(III)-oxid, 10.4g Aluminium-Grieß und 0.6g Al-Pulver hergestellt. Als Zündmischung dient ein Gemenge aus Kaliumpermanganat und Eisenpulver im Massenverhältnis 1:1. Die Zündmischung wird in eine kleine Vertiefung gegeben und mit einem Streifen Mg-Band als Zündschnur (ca. 15cm) versehen. Dann wird der komplette Topf auf einen Ziegelstein im Freien gestellt und das Mg-Band angezündet.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung der Zündschnur, für die Reaktion der Zündmischung und für die Hauptreaktion des Gemenges.



b) Welche Sicherheitsvorkehrungen müssen Sie treffen und warum?

Wegen der sehr stark exothermen Reaktion (Eisen ist geschmolzen!) ist eine feuerfeste Unterlage und ausreichender Sicherheitsabstand erforderlich. **2 Punkte**

c) Wie wird diese Reaktion in der Literatur genannt und wofür wird sie verwendet?

Aluminothermische Reaktion zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden. **2 Punkte**

Stex-Aufgabenbeispiele

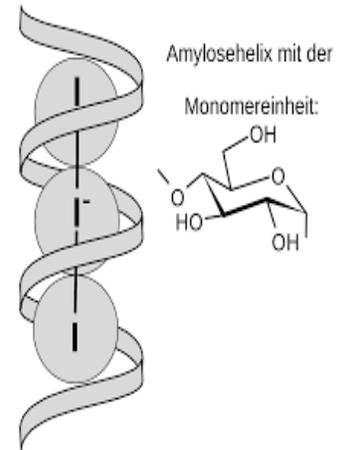


Stex-Aufgabenbeispiele:

4) Beschreiben Sie das Verfahren der Iodometrie anhand der Bestimmung der Konzentration von Cu^{2+} -Ionen (mit Reaktionsgleichungen)! **Redox titration!**

- Das Schlagwort **Iodometrie** steht für die vielfältigen Möglichkeiten zur Durchführung von Redox titrationen unter Beteiligung des Redoxpaares (I_2/I^- / I_3^-/I^-).
- Als Indikator wird bei iodometrischen Titrationen oft Stärkelösung hinzugefügt.
- Amylose ist der Anteil der Stärke, der aus kettenförmigen Makromolekülen besteht. Diese Moleküle sind aus bis zu 10.000 Glucoseeinheiten aufgebaut. In Anwesenheit von Iod (und Iodid) bildet sich eine tiefblaue Einschlussverbindung: die sogenannte Iodstärke.
- Reduktionsmittel können direkt mit einer Iod-Maßlösung titriert werden. Typische Beispiele sind die Reaktion mit Schwefelwasserstoff
- Bei der Bestimmung von Oxidationsmitteln wird die Probelösung zunächst mit (überschüssigem) Kaliumiodid versetzt, sodass in einer Redoxreaktion Iod (bzw. Triiodid) entsteht. Beispiele sind die Reaktionen von Iodid-Ionen mit Kupfer(II)-Ionen:
- Anschließend wird die Stoffmenge des gebildeten Iods mithilfe eines geeigneten Reduktionsmittels bestimmt. In der Praxis verwendet man eine Natriumthiosulfat- Maßlösung. Thiosulfat-Ionen werden durch Iod (bzw. Triiodid) zu Tetrathionat-Ionen oxidiert.

Quelle: Prof. Daumann



Redox titration



Iodometrie

Quelle: Prof. Daumann

→ Titrationsverfahren in der chemischen Analyse

Redox titration!

Iodometrie: Die Iodometrie ist eine chemische Analysemethode, die zur quantitativen Bestimmung von verschiedenen Substanzen genutzt wird. Sie gehört zu den titrimetrischen Analyseverfahren, und beruht auf der Umwandlung von Iodid-Ionen (I^-) in Iod (I_2) bzw. umgekehrt. **Mit der Iodometrie lassen sich sowohl auf I^- oxidierend wirkende als auch auf I_2 reduzierend wirkende Analyte quantitativ bestimmen.** Oxidierend wirkende Analyte oxidieren Iodidionen zu Iod, wobei die entstehende Iodmenge ein Maß für die Analytmenge ist. Beispiel für die iodometrische Bestimmung von Cu^{2+} : Die Stoffmenge an I_2 ist genau halb so groß wie die Stoffmenge des Analyten (Cu^{2+}). Die bei der chemischen Reaktion entstandene Iod-Stoffmenge wird durch eine Titration quantitativ ermittelt. Dazu wird die nun iodhaltige Probe im schwach sauren pH-Bereich (im alkalischen wird das Thiosulfat zum Sulfat oxidiert) mit Natriumthiosulfat-Maßlösung ($Na_2S_2O_3$) titriert. Dabei wird das Iod wieder in Iodidionen überführt. Am Äquivalenzpunkt ist diese Reaktion gerade vollständig abgelaufen, und aus dem Volumenverbrauch an Maßlösung bis zu diesem Punkt kann auf die vorhanden gewesene Iodmenge geschlossen werden. Je höher der Verbrauch an Maßlösung, desto höher war die Stoffmenge an Iod und desto höher war letztendlich auch die Stoffmenge des Analyten. Da nicht direkt der Analyt titriert wird, handelt es sich bei der Iodometrie zur Bestimmung oxidierend wirkender Analyte um eine **indirekte Titration.**

Redox titration

Iodometrie

<https://www.titrationen.de/titrationstypen-nach-reaktionsart/redox titration/iodometrie/>

Methode der Maßanalyse: geeignet zur Bestimmung von Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln

Bestimmung von Oxidationsmitteln:

- arbeiten im sauren Medium
- Iodidlösung im Überschuss
- elementares Iod wird freigesetzt

z.B.:



Iod reagiert mit überschüssigen Iodidionen → Bildung des wasserlöslichen Triiodidkomplexes → so bleibt Iod der Lösung



Redox Titration

Titration mit Thiosulfatlösung → genaue Iodmenge wird erfasst → dadurch ursprüngliche Menge an Oxidationsmittel berechenbar



Iod: braune Farbe → Erkennen des Endpunktes der Titration auch ohne Indikator möglich, aber besser: gegen Ende der Titration (Lösung wird hellgelb) Stärkelösung zugeben → Lösung wird blau, da sich Iod-Stärke-Komplex bildet → am Ende scharfer Umschlag von blau nach farblos → besser als Umschlag von hellgelb nach farblos

Stärkelösung nicht zu früh zugeben, da sich noch größere Mengen an Iod in Lösung befinden und die gebildete Iodstärke Ausflockt → Titration nicht mehr möglich

Lösung muss schwach sauer sein, da im basischen Thiosulfat nicht zu Tetrathionat oxidiert, sondern zu Natriumsulfat



Redox titration



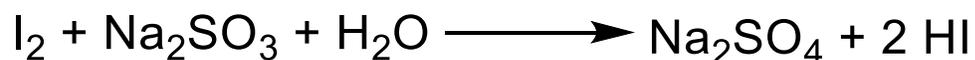
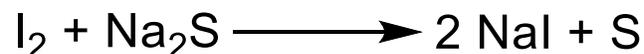
Nicht zu schnell Thiosulfatlösung zutropfen → örtlichen Überschuss von Thiosulfat vermeiden → in stark saurer Lösung zersetzt sich Thiosulfat zu elementarem Schwefel und schwefeliger Säure, diese wird von Iod zu Schwefelsäure oxidiert



Bei der Zersetzungsreaktion wird doppelte Menge an Iod verbraucht → Ergebnis verfälscht

Bestimmung von Reduktionsmitteln:

- bekannte Menge Iodlösung zutropfen
- Wegen Reduktion von Iod zu Iodid → Entfärbung (am Ende Zugabe von Stärkelösung)



Redoxtitration

Redox titrationen

- Konzentrationsbestimmung durch Titration von Stoffen, die sich oxidieren oder reduzieren lassen.
- Je nachdem, ob das Titrationsmittel ein Oxidations- oder Reduktionsmittel ist, spricht man auch von „Oxidimetrie“ oder „Reduktometrie“.
- Eine Sonderstellung nimmt die „Iodometrie“ ein.
- Neben den üblichen Anforderungen ist bei Redox titrationen die Geschwindigkeit der Redoxreaktion (auch des Indikators!) ein entscheidender Parameter. Deshalb müssen oft Katalysatoren zugesetzt werden

Redoxindikatoren:

Es sollte sich um eine stark gefärbte Substanz handeln, die ihre Farbe ändert, wenn sie oxidiert oder reduziert wird. Der gewählte Indikator sollte ein Umschlagspotential haben, das so nah wie möglich an das am Äquivalenzpunkt gemessene Potential der Titration herankommt.

Der Indikator sollte sehr rasch und reversibel oxidierbar bzw. reduzierbar sein → nur relativ wenige „gute“ Redoxindikatoren. Allerdings wird häufig ein Farbwechsel im Redoxsystem selbst für die Endpunktanzeige verwendet (z.B. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

Analytik

1/10

2. 25 ml einer Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, enthaltenden Lösung unbekanntes Gehalts werden im sauren Medium mit einer 0,02 M KMnO_4 -Lösung titriert. Es werden 20,5 ml KMnO_4 -Lösung verbraucht.

- Stellen Sie die Reduktions- und Oxidationsteilgleichungen sowie die Gleichung für die Redoxreaktion auf!
- Wie groß ist die Oxalsäure-Konzentration der zu analysierenden Lösung?
- Als Indikator der Titration dient die Eigenfarbe der Maßlösung. Welche Ursache hat die Farbe dieser Lösung?

→ Charge-Transfer: siehe Koordinationschemie

F22 : Th3

7. Analytik

Der Schwefeldioxid-Gehalt von Luft kann mittels Hindurchleiten der Luft durch Wasser ermittelt werden; die Menge der dabei gebildeten Schwefligen Säure wird durch Redox Titration mit Hilfe des Oxidationsmittels Kaliumpermanganat bestimmt (man beachte: zuvor wurde das Wasser mit Schwefelsäure leicht angesäuert, um die Bildung von Braunstein zu verhindern).

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Schwefeldioxid mit Wasser an! Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln aller Reaktionspartner!
- Geben Sie die Redoxgleichung für die Reaktion von Schwefliger Säure mit Kaliumpermanganat an und erklären Sie, wie Sie den Endpunkt der Titration ermitteln!
- Nach Durchleiten von 1000 Liter Luft durch Wasser verbraucht die resultierende Lösung $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol Kaliumpermanganat bis zum Endpunkt. Geben Sie an, wieviel mol SO_2 (bezogen auf 1 mol Luftteilchen) in der Luft enthalten waren (Hinweis: unter Standardbedingungen von 1 bar und 25°C nimmt 1 mol Gas ein Volumen von 24,8 Liter ein)!

Redox Titration!

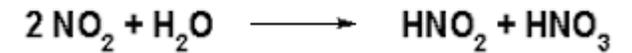
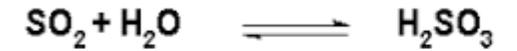
Redox titration



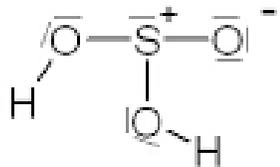
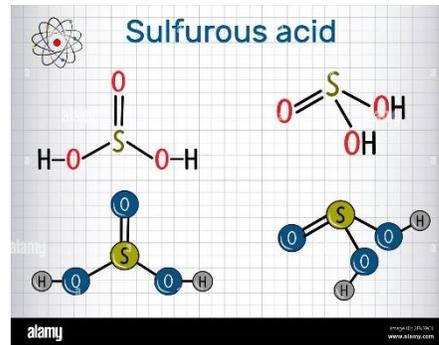
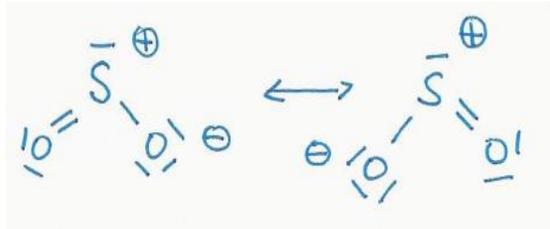
Bildung Schwefeliger Säure



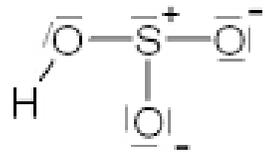
Zusatz:



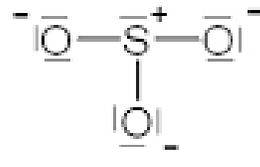
Strukturformeln:



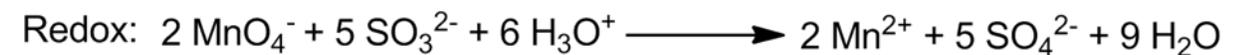
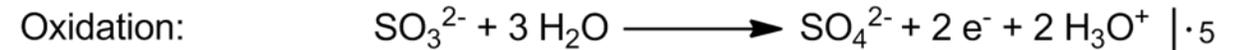
Schweflige Säure H_2SO_3



Hydrogensulfit HSO_3^-



Sulfit SO_3^{2-}



Redox titration



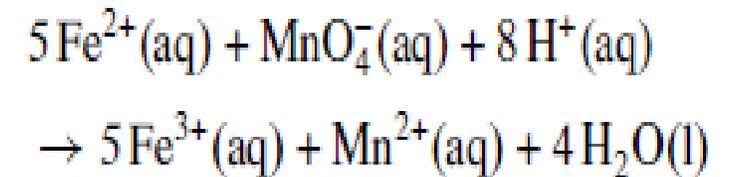
Manganometrie

Quelle: Prof. Daumann

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Fe^{2+} mit Kaliumpermanganat bei pH 2.
Zeigen Sie quantitativ die Abhängigkeit dieser Reaktion vom pH-Wert!

Redox titration!

- Man nutzt das Oxidationsvermögen von Permanganat-Ionen, um den Gehalt oxidierbarer Stoffe in einer Probelösung zu ermitteln.
- So kann der Gehalt an Eisen(II)-Ionen durch Titration mit einer Kaliumpermanganat-Lösung bekannter Konzentration (Maßlösung) bestimmt werden.
- Entsprechend der Stöchiometrie dieser Reaktion werden pro Mol Eisen(II)-Ionen 0,2 mol Permanganat-Ionen benötigt.
- Während der Titration werden Permanganat-Ionen zu beinahe farblosen Mangan(II)-Ionen reduziert. Ist das gesamte Eisen oxidiert, färbt bereits ein kleiner Überschuss an Permanganat die ganze Lösung rosa. Der Äquivalenzpunkt der Titration kann also ohne Zusatz weiterer Reagenzien (Indikatoren) mit bloßem Auge sehr gut erkannt werden, die Titration ist *selbstindizierend*.



Redox titration



Bromatometrie

Quelle: Prof. Daumann

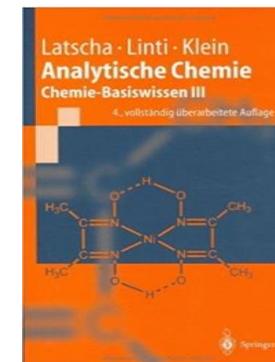
Aufgabe 1

Stellen Sie die Stoffgleichung für die bromatometrische Bestimmung von Antimon(III)-chlorid (SbCl_3) mit Kaliumbromat (KBrO_3) in salzsaurer Lösung auf! Das Brom liegt nach der Reaktion in der niedrigsten möglichen Oxidationsstufe vor, das Antimon als SbO_4^{3-} -Anion. Geben Sie auch die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion separat an!

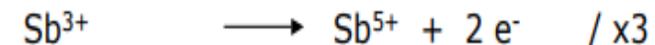
- Durch Komproportionierung entsteht aus Bromid in Gegenwart eines Überschuß BrO_3^- elementares Brom Br_2 (braune Farbe). Die Eigenfarbe des Broms reicht in verdünnter Lösung nicht zur Endpunktsbestimmung aus. Deshalb wird die Oxidationswirkung der Halogene auf organische Verbindungen genutzt, um organische Indikator-Farbstoffe zu entfärben. Die Reaktion verläuft langsam, weshalb am Äquivalenzpunkt vorsichtig titriert werden muss.

→ mit Indikator!

Redox titration!



Bestimmung von Antimon(III)



Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

Frühjahr 2013

Einzelprüfungsnummer 44113

Aufgabe 5:

Die Nernstsche Gleichung erlaubt die quantitative Beschreibung von Redoxgleichungen oder galvanischen Zellen.

- Formulieren Sie die allgemeine Nernstsche Gleichung und erklären Sie die auftretenden Begriffe!
- Was versteht man unter der elektromotorischen Kraft (EMK) einer galvanischen Zelle und wie ist sie mit der entsprechenden Gibbs Energie $\Delta_R G$ und der Nernstschen Gleichung verknüpft?
- Skizzieren Sie eine galvanische Zelle und erklären Sie alle Bestandteile und die ablaufenden Prozesse. Welche galvanische Zelle heißt Daniell-Element?
- Betrachten Sie die folgende Reaktion:



Berechnen Sie die zugehörige elektromotorische Kraft für 25°C in Wasser. Läuft die Reaktion bei Standardbedingungen freiwillig ab? Verwenden Sie hierzu die folgende Tabelle der Standardpotenziale.

E° in V	Korrespondierendes Redox-paar	Ox/Red
+1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$
+0,80	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag (s)}$	$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}$
-0,44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe (s)}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$

- Das Zellenpotenzial von Konzentrationszellen hängt nur von dem Konzentrationsverhältnis und der Anzahl der übertragenden Elektronen ab, nicht aber von dem Redoxpaar selbst. Begründen Sie!

- Berechnen Sie die EMK einer galvanischen Zelle, die aus den Halbzellen $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ gebildet wird, wenn bei 25 °C die Konzentrationen der Zn^{2+} - bzw. Cu^{2+} -Ionen 0,1 mol/L bzw. 10^{-9} mol/L betragen!
 $[E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}; E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}.]$

7.) Redoxreaktionen

- Formulieren Sie die Redox-Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Fe^{2+} -Ionen in saurer wässriger Lösung (Teilgleichungen und Gesamtgleichungen sind anzugeben)!
- Erklären Sie die pH-Abhängigkeit dieser Reaktion mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung!

→ Elektrochemie!

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

Frühjahr 2022

Einzelprüfungsnummer 44114

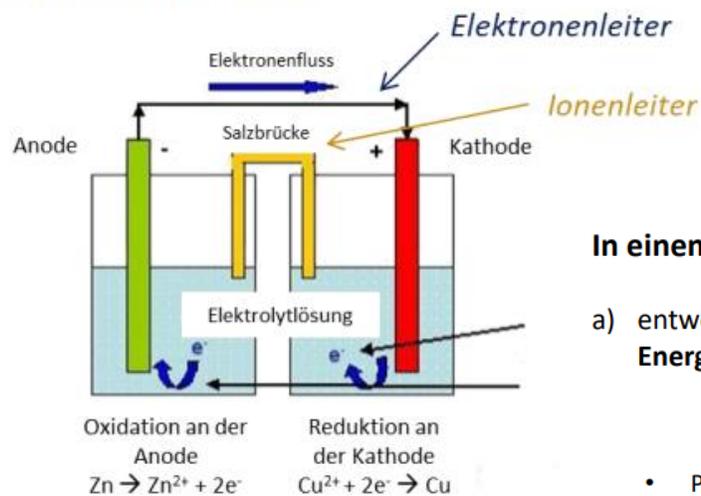
- 6 Daniell-Element als elektrochemisches Schulexperiment (Angabe: Standardelektrodenpotential aus Spannungsreihe $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ} = +0.34 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^\circ} = -0.76 \text{ V}$)
- 6.1 Um das Konzept der Spannungsreihe und unterschiedlich edle Metalle in einem Vorexperiment zu verdeutlichen, füllen Sie ein Becherglas mit einmolarer Kupfersulfatlösung (tiefblau) und ein zweites mit einmolarer Zinksulfatlösung (farblos)! Danach schütten Sie metallisches Zinkpulver in die Kupfersulfatlösung (Exp. 1) und Kupferpulver in die Zinksulfatlösung (Exp. 2)!
- Erläutern Sie mit einer kurzen Begründung, warum nur in einem Experiment etwas passiert!
 - Geben Sie die Reaktionsgleichung des Experimentes an, bei dem die Reaktion stattfindet!
 - Geben Sie an, welche verschiedenen Beobachtungen unmittelbar gemacht werden können, um das Stattfinden und damit die Freiwilligkeit der Reaktion zu belegen!
- 6.2
- Skizzieren Sie ein Daniell-Element mit jeweils einmolaren CuSO_4 - und ZnSO_4 -Lösungen in zwei Bechergläsern, die über eine KCl -Salzbrücke verbunden sind; an den eintauchenden Cu - und Zn -Metallblechen schließen Sie ein hochohmiges Voltmeter an, um die zugehörige EMK (elektromotorische Kraft, historische Bezeichnung für die reversible Ruhespannung in Volt einer stromlosen galvanischen Zelle) zu messen! Wichtig: bezeichnen Sie in der Skizze Plus- und Minuspol des Daniell-Elements sowie die Zuordnung „Anode“ und „Kathode“!
 - Geben Sie die ablesbare Spannung U im stromlosen Zustand (= EMK) dieses konkreten Daniell-Elementes an!
 - Danach bauen Sie eine 2. Zelle mit gleicher 1 mol/L CuSO_4 -Konzentration, jedoch mit einer 0.001 mol/L ZnSO_4 -Lösung. Geben Sie an, ob die abgelesene Spannung U am Voltmeter jetzt größer oder kleiner ist im Vergleich zur 1. Zelle (kurze Begründung; genauer Zahlenwert von U ist nicht erforderlich, kann aber angegeben werden)!
- 6.3 Im Anschluss überbrücken Sie das Voltmeter der 2. Zelle mit einem Kabel (Kurzschluss), so dass jetzt Elektronen fließen können und die lokale Redoxreaktion aus dem obigen Vorexperiment in den beiden Bechergläsern getrennt an den Metallelektroden stattfinden kann.
- Welche Spannung messen Sie während des Überbrückens am noch angeschlossenen Voltmeter und welche Teilreaktionen finden jetzt an den jeweiligen Metall-Elektrolyt-Grenzflächen statt?
 - Welche Reaktionen laufen jetzt über längere Zeit (Tage) in den beiden Bechergläsern ab, was auch zum Teil beobachtbar ist? Geben Sie auch an, wie sich die Spannung im Laufe der Zeit ändert, wenn Sie zwischenzeitlich kurz das Überbrückungskabel entfernen, um die aktuelle EMK mit dem Voltmeter messen zu können!

→ Elektrochemie!

Elektrochemie

Galvanische Zellen

Elektrochemische Zellen



In einem elektrochemischen Prozess wandelt man

- a) entweder **chemische Energie** einer spontan ablaufenden Redoxreaktion in **elektrische Energie** um



galvanische Zelle:

- Primärzellen, **Batterien**, können nur einmal entladen und nicht wieder aufgeladen werden
- Sekundärzellen, **Akkumulatoren**, sind wiederaufladbar
- **Brennstoffzellen** wandeln chemische Energie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie (keine Energiespeicher, sondern Energiewandler).

a) Galvanische Zelle

spontane Reaktion zieht Elektronen von der Kathode, wo die Reduktion stattfindet, und setzt sie an der Anode frei, wo die Oxidation stattfindet

Beispiel:



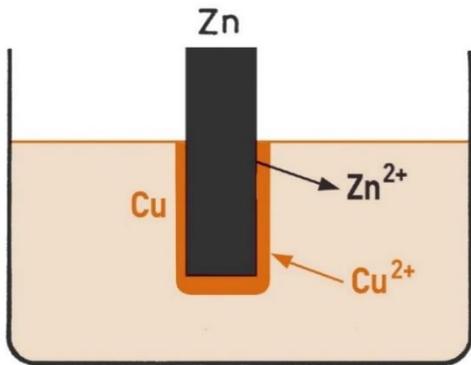
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

In einer elektrochemischen Reaktion laufen **Reduktion und Oxidation räumlich voneinander getrennt**. Elektronentransfer (ET) findet nicht in direktem Kontakt zwischen den Reaktanten, sondern auf einem externen Weg, über einen Strom- bzw. Elektronenleiter statt. So fließt ein elektrischer Strom. Stromfluss durch Lösung und Ladungsausgleich wird durch das Bewegen der Ionen des darin enthaltenen Elektrolyten oder sogar deren Austausch durch eine Salzbrücke oder Membrane zwischen den Halbzellen ermöglicht.

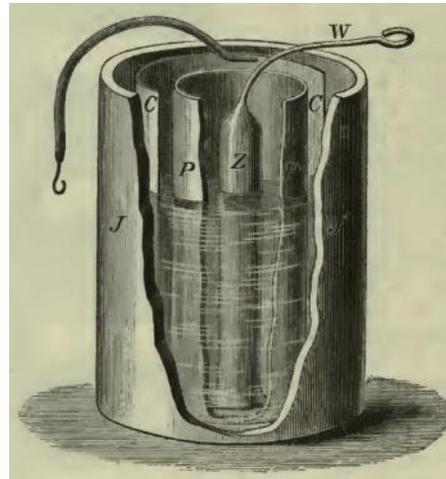
Elektrochemie



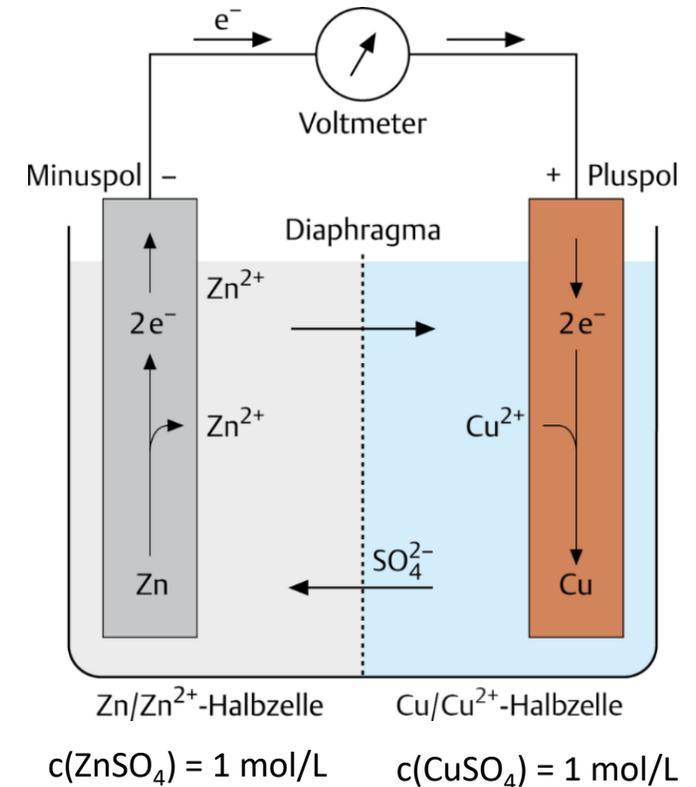
Galvanische Elemente - Daniell Element



Redoxreaktion:
„Elektronenfluss“



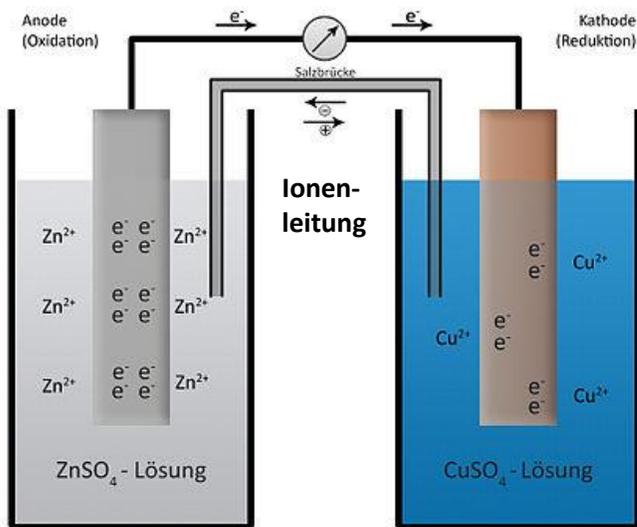
John Frederic Daniell, 1836



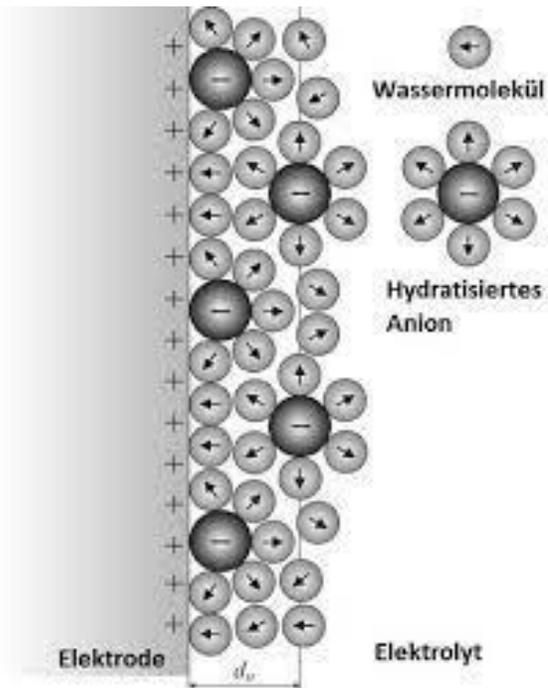
Nennspannung: 1,10 V

Redoxpotential von Kupfer: $(E^0(\text{Cu}) = +0,34 \text{ V})$

Redoxpotential von Zink: $(E^0(\text{Zn}) = -0,76 \text{ V})$



Elektrochemie



Beim Übergang von Ladungsträgern zwischen Elektrode und Elektrolyt bildet sich an der Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht und damit eine Potentialdifferenz aus.

In einem galvanischen Element existiert zwischen den beiden Halbzellen eine Potentialdifferenz. Diese ist in Form einer messbaren Spannung zwischen den Halbzellen beobachtbar.

→ nur Spannungsdifferenz ist messbar, aber nicht die Einzelpotentiale

[https://pure.mpg.de/
rest/items/item_222
8548_4/component/f
ile_2228549/content](https://pure.mpg.de/rest/items/item_2228548_4/component/file_2228549/content)

➔ Potentiale der Halbzellen werden im Vergleich mit einer Normalwasserstoffelektrode gemessen, deren Potential definitionsgemäß auf 0.0 V festgelegt ist.

Elektrochemie

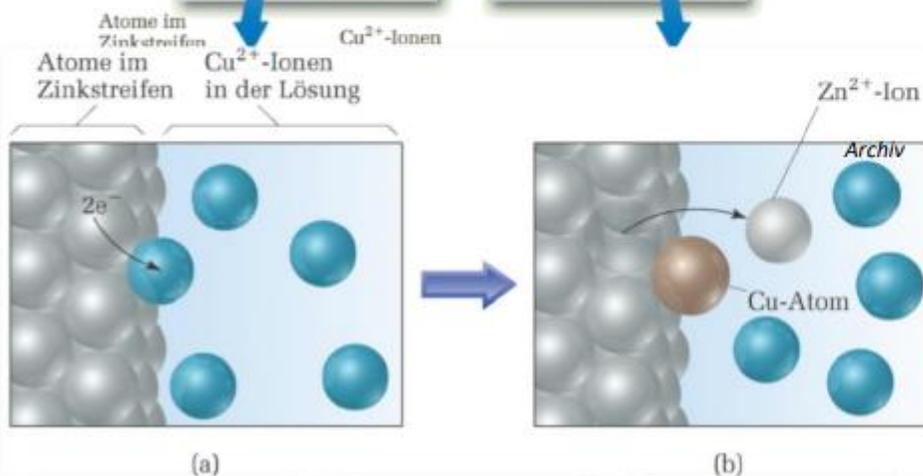
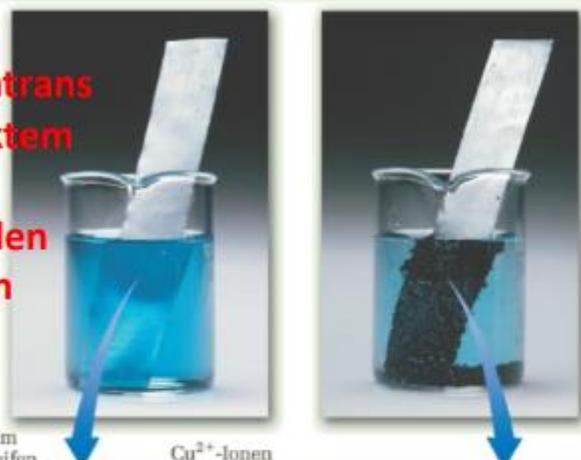


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

EINE SPONTAN ABLAUFENDE REDOXREAKTION

Betrachtung des Elektronenübergangs in einer spontanen Redoxreaktion auf atomarer Ebene.

Elektronentransfer in direktem Kontakt zwischen den Reaktanten



In einer elektrochemischen Reaktion laufen **Reduktion und Oxidation räumlich voneinander getrennt**. Elektronentransfer (ET) findet nicht in direktem Kontakt zwischen den Reaktanten, sondern auf einem externen Weg, über einen Strom- bzw. Elektronenleiter statt. So fließt ein elektrischer Strom. Stromfluss durch Lösung und Ladungsausgleich wird durch das Bewegen der Ionen des darin enthaltenen Elektrolyten oder sogar deren Austausch durch eine Salzbrücke oder Membrane zwischen den Halbzellen ermöglicht.

Elektrochemie

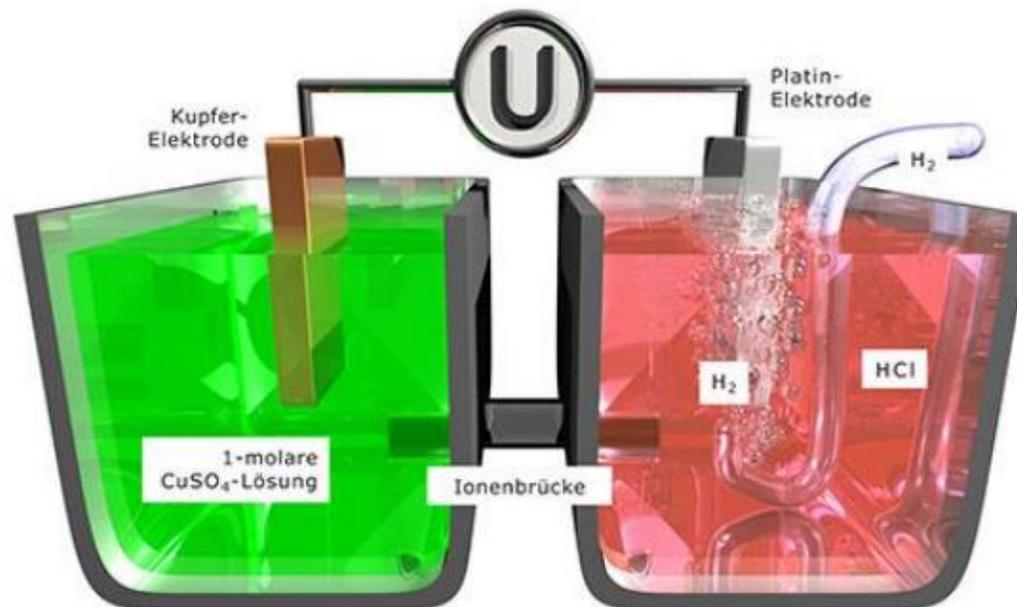


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Zwischen zwei Halbzellen in einem galvanischem Element existiert eine Potentialdifferenz in Form einer messbaren Spannung.

Einzelpotentiale sind experimentell nicht zugänglich!
(Nur Spannungsdifferenz möglich)

→ Potentiale werde im Vergleich mit einer Normalwasserstoffelektrode gemessen, deren Potential definitionsgemäß auf 0.0 V festgelegt ist.



https://www.microchemicals.com/de/produkte/galvanik/galvanik_elektrochemie_theorie.html

Bestimmung des Normalpotenzials eines Metalls (in diesem Beispiel Kupfer, linkes Becken) bezogen auf eine Standard-Wasserstoffelektrode (rechts).

Elektrochemie

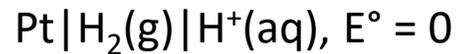
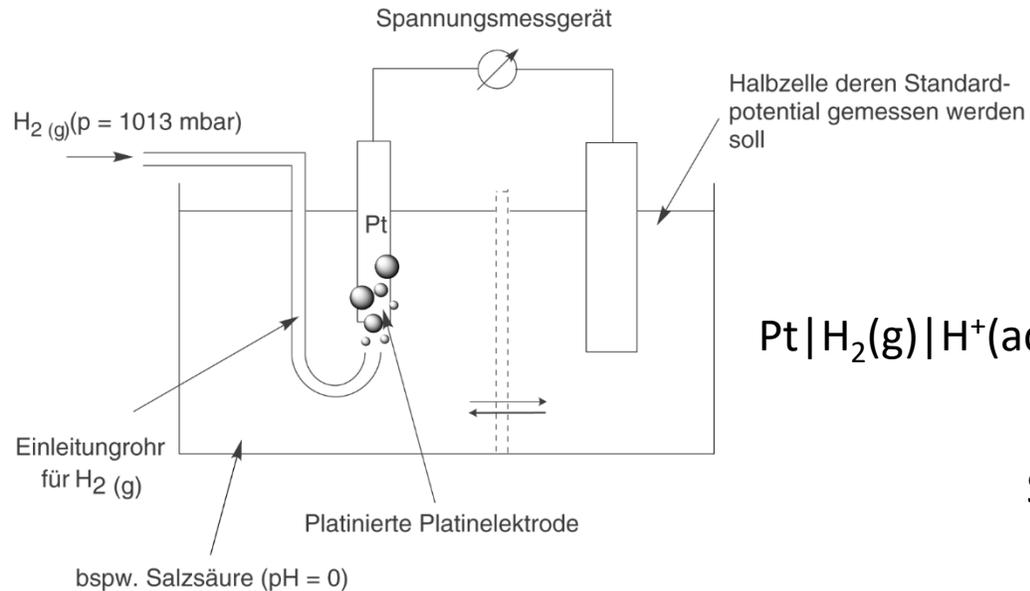
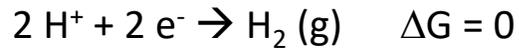


Standardelektrodenpotentiale

- Chemische Reaktionen verlaufen vorzugsweise unter Abnahme der freien Enthalpie ΔG

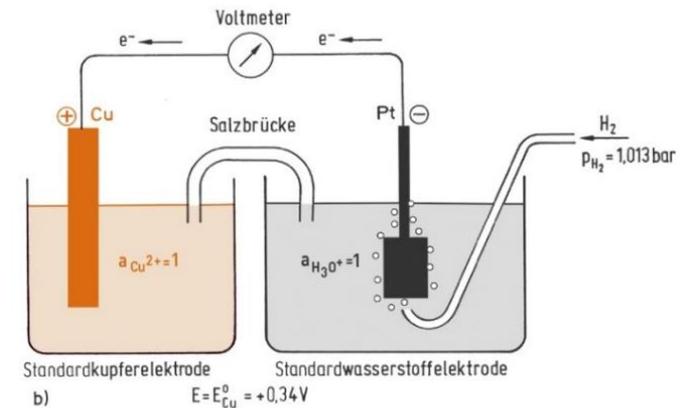
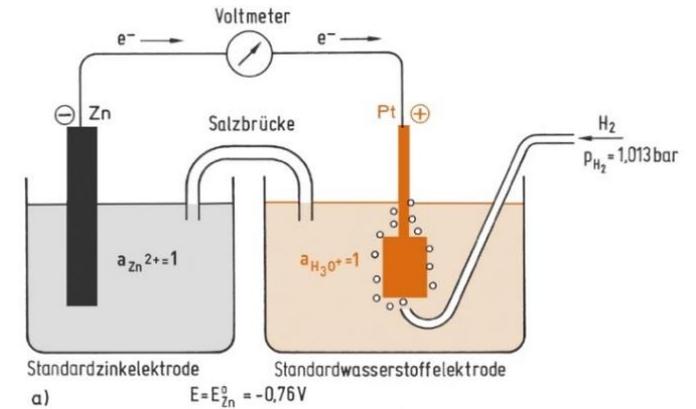
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Reduktion von Wasserstoffionen ist Bezugssystem



Standardbedingungen:
1 mol/L

auch Normalpotentiale



Elektrochemie

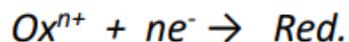


Messung von sog. **Standardpotentialen**, der einzelnen Systeme unter Standardbedingungen (25° C, [Xⁿ⁺] 1 mol/l) im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode

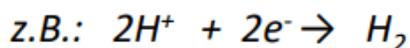
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

→ Tabellarische Anordnung nach steigenden Potentialen nennt man **Elektrochemische Spannungsreihe**

Konvention:



(Reduktionspotential)



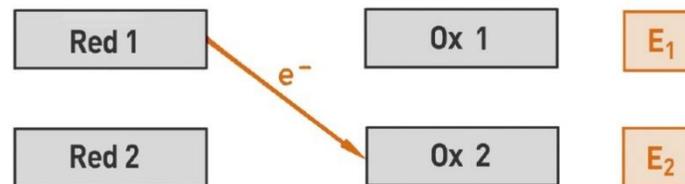
(Normalwasserstoffelektrode)

Reduzierte Form	⇌	Oxidierter Form	+	Anz. Elektronen	E° in V
2F _(aq) ⁻	⇌	F _{2(g)}	+	2e ⁻	+2,87
Au _(s)	⇌	Au _(aq) ³⁺	+	3e ⁻	+1,41
2Cl _(aq) ⁻	⇌	Cl _{2(g)}	+	2e ⁻	+1,36
6H ₂ O _(l)	⇌	O _{2(g)} + 4H ₃ O _(aq) ⁺	+	4e ⁻	+1,23
Pt _(s)	⇌	Pt _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	+1,20
2Br _(aq) ⁻	⇌	Br _{2(l)}	+	2e ⁻	+1,07
Hg _(l)	⇌	Hg _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	+0,85
Ag _(s)	⇌	Ag _(aq) ⁺	+	1e ⁻	+0,80
2I _(aq) ⁻	⇌	I _{2(s)}	+	2e ⁻	+0,54
4OH _(aq) ⁻	⇌	O _{2(g)} + 2H ₂ O _(l)	+	4e ⁻	+0,40
Cu _(s)	⇌	Cu _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	+0,35
H _{2(g)} + 2H ₂ O _(l)	⇌	2H ₃ O _(aq) ⁺	+	2e ⁻	0
Pb _(s)	⇌	Pb _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	-0,13
Ni _(s)	⇌	Ni _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	-0,23
Fe _(s)	⇌	Fe _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	-0,41
S _(aq) ²⁻	⇌	S _(s)	+	2e ⁻	-0,51
Zn _(s)	⇌	Zn _(aq) ²⁺	+	2e ⁻	-0,76
Al _(s)	⇌	Al _(aq) ³⁺	+	3e ⁻	-1,66

Elektrochemie



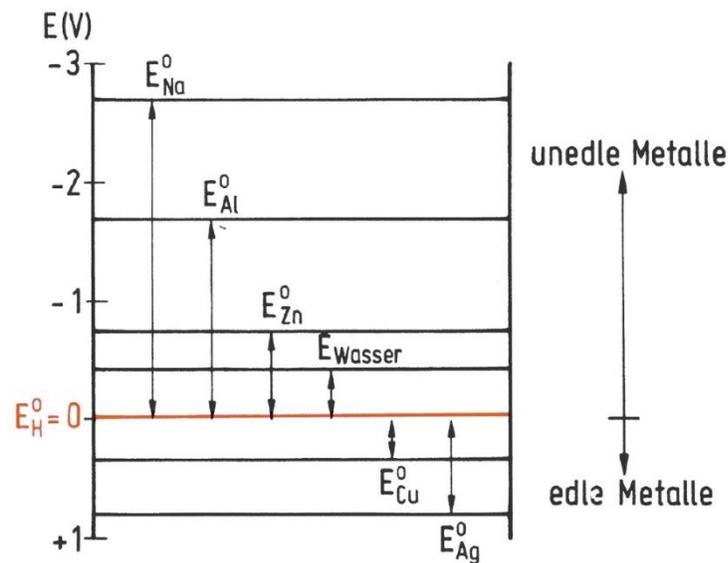
Elektrochemische Spannungsreihe



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Reduzierte Form	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
Li	Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3,04
K	K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,92
Ca	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,87
Na	Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,71
Al	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1,68
Mn	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,19
Zn	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,76
S ²⁻	S	+ 2 e ⁻	- 0,48
Fe	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,41
Cd	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,40
Sn	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,14
Pb	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,13

Reduzierte Form	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E ⁰ in V
H ₂ + H ₂ O	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	2 I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4 e ⁻	+ 1,23
2 Cr ³⁺ + 21 H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺	+ 6 e ⁻	+ 1,33
2 Cl ⁻	Cl ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,36
Pb ²⁺ + 6 H ₂ O	PbO ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,46
Au	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50
Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₃ O ⁺	+ 5 e ⁻	+ 1,51
2 F ⁻	F ₂	+ 2 e ⁻	+ 2,87



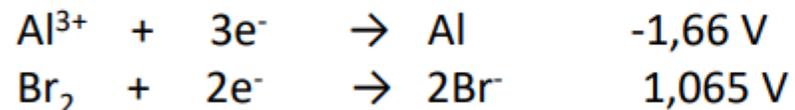
© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Elektrochemie

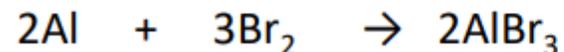
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

- Das Redoxpaar mit dem positiveren Potential oxidiert das mit dem negativerem Potential und wird dabei selbst reduziert
- Oxidierende Wirkung nimmt mit steigendem Potential zu (F_2 : starkes Oxidationsmittel)
- Reduzierende Wirkung nimmt mit fallendem Potenzial zu (Na: starkes Reduktionsmittel)

z.B. Reaktion von Aluminium und Brom



Potential von $Br_2 >$ Potential von Al: Brom oxidiert Aluminium



Elektrochemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
								He
2	Li -3,05	Be -1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne
3	Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S -0,48	Cl +1,36	Ar
4	K -2,93	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se -0,67	Br +1,09	Kr
5	Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te -0,84	I +0,54	Xe
6	Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,34	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn

Archiv

Die unterschiedlichen Standardpotentiale innerhalb der Hauptgruppen des Periodensystems. Die am **stärksten negativen Werte** sind im s-Block zu finden, die am **stärksten positiven Werte** in der Nähe von Fluor.

Elektrochemie

- Gegenseitige Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie
- Vorgänge:
 - Wanderung von Elektronen und Ionen
 - Ausbildung von Potentialen
- Ein messbares elektrochemische System besteht aus (mindestens) zwei Elektroden
- Die Bruttoreaktion innerhalb der elektrochemischen Zelle ist elektroneutral

→ Quantifizierung!

- Die elektrische Ladung 1 Coulomb (1 C) ist die Elektrizitätsmenge (Elektronenzahl), die ein Strom der Stromstärke I von 1 Ampere (1 A) in 1 Sekunde transportiert:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

- Der Stromfluss in einem Stromkreis wird durch die elektrische Potentialdifferenz U (Spannung, Volt) verursacht. Eine Potentialdifferenz von 1 Volt erfordert eine Energie von 1 Joule, um die Ladungsmenge von 1 Coulomb zu bewegen:

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ V} \cdot \text{C} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ Ws}$$

Elektrochemie

Nernst'sche Gleichung

- wenn eine Reaktion freiwillig abläuft → Änderung der freien Enthalpie ist negativ:

$$\Delta G < 0$$

- da ΔG die maximale Nutzarbeit einer Reaktion ist → ist verknüpft mit der Größe ΔE einer galvanischen Zelle
- elektrische Arbeit der Zelle ist das Produkt aus geflossener Ladung und Spannung: die maximale Spannung einer Zelle ist die **elektromotorische Kraft (EMK)**:

$$\text{elektrische Arbeit} = \text{geflossene Ladung} \cdot \text{Spannung}$$

z.B. Daniell-Element EMK = 1,1 V

→ für maximale elektrische Arbeit A für 1 mol Formelumsatz gilt:

$$A = z \cdot F \cdot \Delta E = 2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 1,1 \text{ V} = 212 \text{ kJ/mol}$$

2 Elektronen fließen, da:
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Farady-Konstante

EMK

$\text{C} \cdot \text{V/mol} = \text{kJ/mol}$

berechnete Arbeit ist die maximale Nutzarbeit, die vom System geleistet werden kann:

$$\Delta G = -212 \text{ kJ/mol}$$

(negativ, da Energie frei wird)

Elektrochemie



$$\rightarrow A = \Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\text{Außerdem: } \Delta E = \Delta E_{\text{Reduktion}} - \Delta E_{\text{Oxidation}} = \text{EMK}$$

$\Delta E = + \rightarrow$ Reaktion läuft ab

$\Delta E = - \rightarrow$ Reaktion läuft nicht ab

z.B. Daniell-Element

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - \Delta E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

$$\text{Außerdem gilt: } \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

aus $\ln \rightarrow \lg$ machen

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

$$\rightarrow \Delta E^\circ = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg K$$

Für $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ (Standardbedingungen) gilt:

E = Gleichgewichtsspannung

E° = Standartelektrodenpotential

z = Anzahl übertragener Elektronen

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ($e \cdot N_A$) Faraday-Konstante

(Ladungsmenge pro Mol Elektronen)

$R = 8,314 \text{ J/molK}$ allgemeine Gaskonstante

$$\rightarrow \Delta E^\circ = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg K$$

Anzahl der Elektronen, die übertragen werden

Elektrochemie



aus der Thermodynamik gilt: $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$ K entspricht der momentanen Konzentration

aus Massenwirkungsgesetz: $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

mit $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ und $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

$$-z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \div -z \cdot F$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

→ Bei Standardtemperatur und Zehnerlogarithmen umformen
und Zahlenwert von Temperatur und allgemeine Gaskonstante R
und Faraday-Konstante verrechnen → so kommt man zu:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

→ angewendet für Teilprozess einer Redoxreaktion,
also auf eine Halbzelle:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

oder anderes Vorzeichen:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Bei Standardbedingungen gilt: $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$

→ $E = E^\circ$

Stex-Aufgabenbeispiele



- b) Was versteht man unter der elektromotorischen Kraft (EMK) einer galvanischen Zelle und wie ist sie mit der entsprechenden Gibbs Energie $\Delta_R G$ und der Nernstschen Gleichung verknüpft?

Elektromotorische Kraft: EMK (Zellspannung oder Urspannung)

Potenzialdifferenz zwischen zwei Elektroden ($\Delta E = E_1 - E_2$) Elektromotorische Kraft EMK

Standard EMK ΔE° : Alle Reaktionspartner liegen im Standardzustand vor

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = \text{EMK}$$

ΔE°
 +: Reaktion läuft ab
 -: Reaktion läuft nicht ab

Zusammenhang zwischen EMK = ΔE und ΔG :

ΔG der Anteil an Enthalpie, der in Nutzarbeit (hier **elektrische Arbeit, W_{el}**) umgewandelt werden kann

$$W_{el} = QU = Q \Delta E$$

\swarrow \swarrow Ladung
 Q U

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$\Delta G^\circ < 0$ $\Delta E^\circ > 0$ Die Reaktion läuft ab

$\Delta G^\circ > 0$ $\Delta E^\circ < 0$ Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \longrightarrow \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{reversible Zellspannung (EMK)}$$

Stex-Aufgabenbeispiele

Zusammenhang zwischen EMK = ΔE und ΔG :

ΔG der Anteil an Enthalpie, der in Nutzarbeit (hier **elektrische Arbeit, W_{el}**) umgewandelt werden kann

$$W_{el} = QU = Q \Delta E$$



$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$\Delta G^\circ < 0$ $\Delta E^\circ > 0$ Die Reaktion läuft ab

$\Delta G^\circ > 0$ $\Delta E^\circ < 0$ Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \longrightarrow \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{reversible Zellspannung (EMK)}$$

Stex-Aufgabenbeispiele

Nernstgleichung

Zur Berechnung von Elektrodenpotentialen unter nicht Standardbedingungen

Formulieren Sie die allgemeine Nernstsche Gleichung und erklären Sie die auftretenden Begriffe!

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \text{Nernstgleichung}$$

Mit $T = 25^\circ \text{ C}$ (298 K): $E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$

E^0 : Standardpotential aus Spannungsreihe

T: Temperatur in Kelvin

F: Faradaykonstante 96485.34 C/mol

R: Gaskonstante 8.31447 J/molK

z: Anzahl der übertragenen Elektronen

a: Aktivität



Walter Nernst
1864-1941

Stex-Aufgabenbeispiele



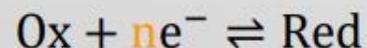
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

\swarrow \swarrow
 $-nF\Delta E$ $-nF\Delta E^\circ$

Reaktionsquotient

Entspricht K unter Verwendung
der momentanen Konzentration

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0,059V$$



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059V}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$a_{\text{Ox}} \approx [\text{Ox}]$$

$$a_{\text{Red}} \approx [\text{Red}]$$

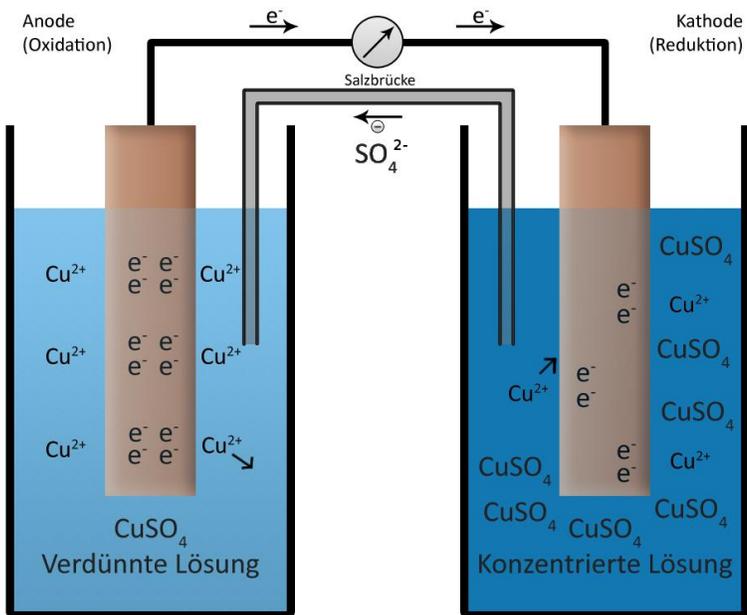


Vorhersage von Redoxvorgängen auch bei anderen
Konzentrationen möglich.

Elektrochemie



Konzentrationselement

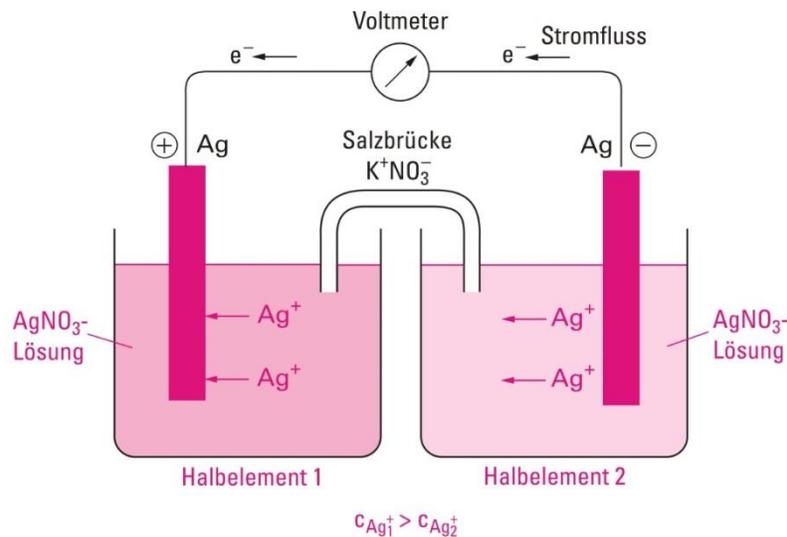


$$E = (R T / z F) \ln(c_a/c_b) = 0,059 \text{ V} / z \log \ln(c_a/c_b)$$

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_1(\text{Konzentrierter})}{c_2(\text{weniger konzentriert})}$$

$c_1 > c_2$

Konzentrationskette



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Konzentrationsunterschied in beiden Halbzellen ist die Ursache für die EMK der Konzentrationskette.

Potential des Halbelements 2 ist negativer als das des Halbelements 1 → in Reaktionsraum 2 gehen Ag⁺-Ionen in Lösung und die Elektronen, die frei werden, fließen zu Halbelement 1 → Ladungsaustausch durch Salzbrücke → Elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Potentiale der beiden Halbelemente

$$\Delta E = E_{Ag(1)} - E_{Ag(2)} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_{(Ag^+)}(1)}{c_{(Ag^+)}(2)}$$



Konzentrationszellen

Galvanische Zelle, die aus zwei gleichen Halbelementen besteht, die sich nur in der Elektrolytkonzentration unterscheiden.

z.B. $0.01 \text{ M CuSO}_4 // 0.1 \text{ M CuSO}_4$

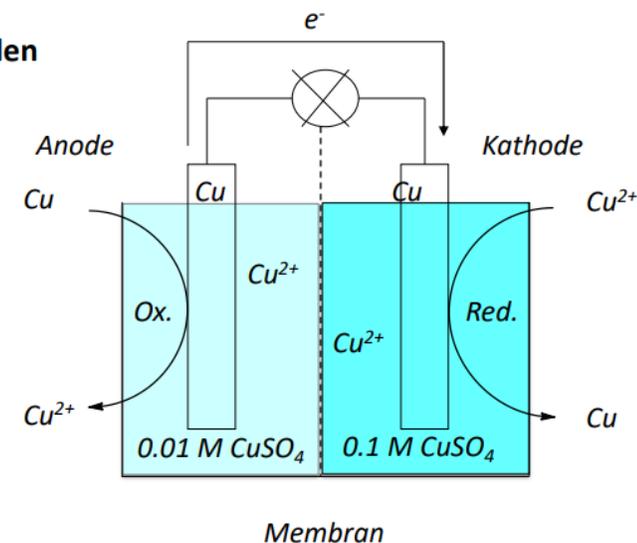
Gleichgewicht an der Elektrode:



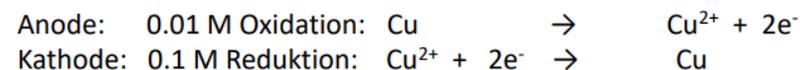
Je kleiner (**größer**) die $[\text{Cu}^{2+}]$, desto weiter verschiebt sich das Glgw. auf die rechte (**linke**) Seite.

→ Elektronendichte an der Elektrode in der Zelle mit der kleineren Konzentration ist erhöht

Konzentrationszellen



Oxidation findet immer in Zelle mit der kleineren Konzentration statt!





Nernstgleichung für Konzentrationszelle ($\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$)

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

E_{red} : Reduktion in Zelle mit der höheren Konzentration

$$E_{\text{red}} = E^0 + \frac{0.059V}{2} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.1}{1}$$

E_{ox} : Oxidation in Zelle mit der kleineren Konzentration

$$E_{\text{ox}} = E^0 + \frac{0.059V}{2} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.01}{1}$$

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.1}{0.01} = 0.0259V$$

ΔE ist positiv \rightarrow Reaktion läuft ab

- Je größer der Konzentrationsunterschied in den beiden Zellen, desto größer wird ΔE
- Reaktion kommt zum Stillstand, wenn $[\text{Cu}^{2+}]$ in beiden Zellen gleich

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

4.2. Elektrolyse

Bei der Elektrolyse einer 0,1-molaren wässrigen NaCl-Lösung entsteht als gasförmige Komponente Chlor. ($E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,714 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,229 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,360 \text{ V}$)

- Eigentlich müsste Sauerstoff statt Chlor entstehen. Was ist die Ursache?
- Welche Spannung muss bei der Elektrolyse mindestens angelegt werden? Nehmen Sie hierbei an, dass die unter a) genannte Ursache beim Chlor nicht auftritt!

6. Korrosionsschutz

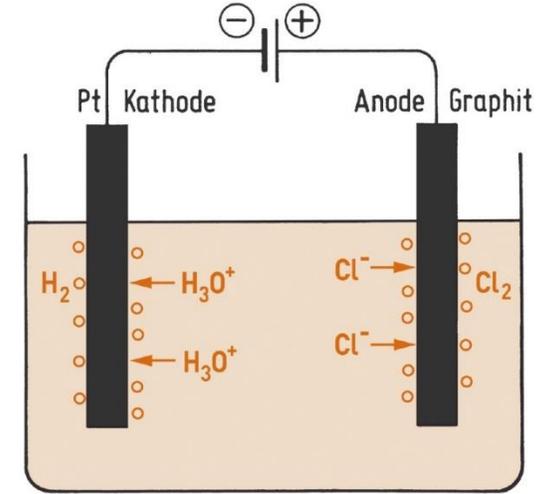
Gebrauchsmetalle verändern sich unter atmosphärischen Bedingungen, da sie korrodieren. Korrosionseffekte beruhen auf der Oxidation von Metallen.

- Erklären Sie anhand von Reaktionsgleichungen die Begriffe Säure-Korrosion und Sauerstoff-Korrosion und geben Sie jeweils ein Beispiel an!
- Welches sind einfache Maßnahmen zum Korrosionsschutz?

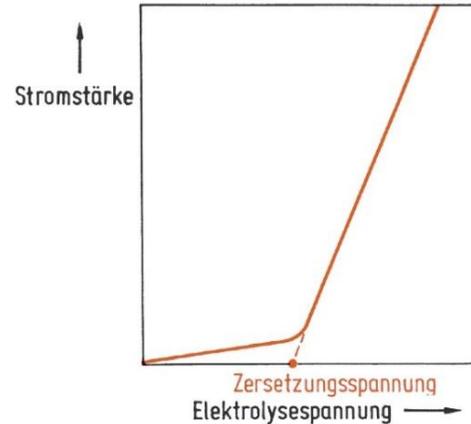
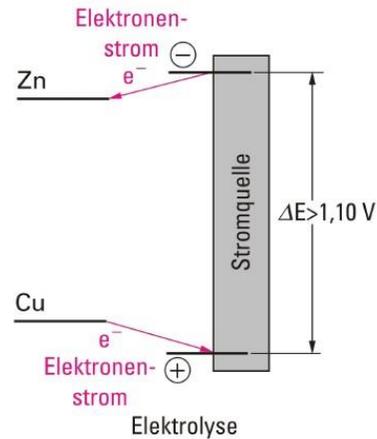
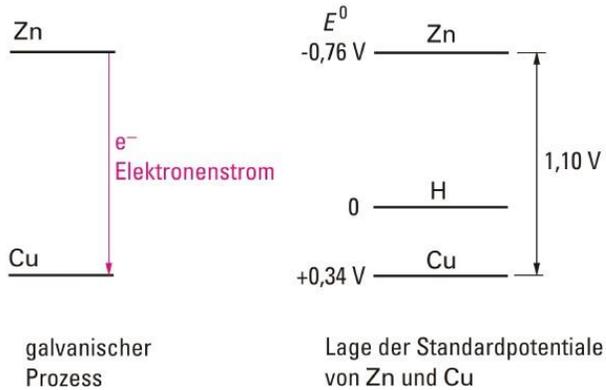
Elektrochemie

Elektrolyse

- Unter Elektrolyse versteht man die chemische Veränderung (Reduktion, Oxidation, Zersetzung) einer Substanz unter Einfluss des elektrischen Stromes.
- Voraussetzung für eine Elektrolyse ist, dass die angelegte Spannung mindestens so groß ist wie die Spannung, die das galvanische Element liefern würde.
- Die für eine Elektrolyse notwendige Spannung heißt **Zersetzungsspannung**. Mitunter sorgen besondere Widerstände für eine anormale Erhöhung der Zersetzungsspannung (**Überspannung**). Eine Ursache dafür ist, dass zur Überwindung des elektrischen Widerstandes der Zelle eine zusätzliche Spannung benötigt wird. Häufig werden Überspannungen bei Elektrolysen, bei denen Gase entstehen, beobachtet, da diese die Oberflächen der Elektroden bedecken.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak, Anorganische Chemie.

Zersetzungsspannung =
Differenz der Redoxpotentiale + Überspannung

Überspannung: kinetische Hemmung der Elektrodenreaktion

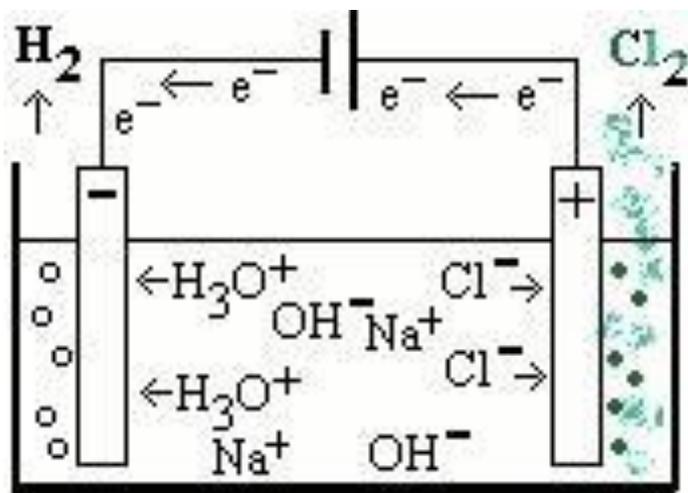
Überspannung hängt ab von:

- Elektrodenmaterial
- Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode
- wenn Gase entstehen

Elektrochemie

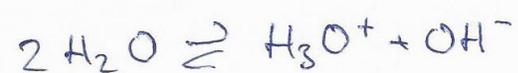


Elektrolyse einer NaCl-Lösung



<http://www.chemienet.info/7-el3.html>

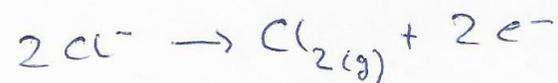
Kathode
⊖ (wo kationen
hinsehen)



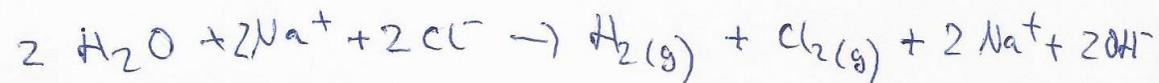
bzw.



Anode (wo Anionen
hinsehen)
⊕



Gesamtreaktion:



⇒ Na: NaCl-Schmelze



Galvanische vs. Elektrolyse Zelle

Elektrolyse

b) oder umgekehrt, **elektrische Energie in chemische Energie** um. So wird **elektrische Energie** gespeichert, wobei elektrische Energie eine Redoxreaktion erzwingt.

**Elektrolyse:**

Stoffgewinnung, Galvanik (Metallabscheidungen), Laden von Akkumulatoren, Elektrolytische Raffination (Reinigung von Metallen)

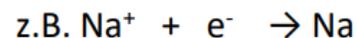
Galvanische Zelle: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{I}_2/\text{I}^-$	Elektrolyse von ZnI_2
Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ Kathode: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	Anode: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ Kathode: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
Anode: Minuspol Kathode: Pluspol	Anode: Pluspol Kathode: Minuspol
Stromfluss: Anode zu Kathode, - zu +	Stromfluss Anode zu Kathode, + zu -
Spontane Reaktion Redoxreaktion liefert Strom	Redoxreaktion findet statt solange Gleichspannung angelegt wird



Faraday-Gesetz

Faraday Gesetz zur quantitativen Bestimmung der bei der Elektrolyse umgesetzten Stoffmengen

Um 1 mol eines einwertigen Ions abzuscheiden braucht man die Ladungsmenge Q von 1 mol Elektronen



Ladungsmenge eines mols e^-

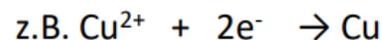
$$eN_A = F$$

F: Faradaykonstante
96485 C/mol
e: Elementarladung



Michael Faraday
1791-1867

Um eine beliebige Stoffmenge n eines z-wertigen Ions abzuscheiden benötigt man n mal die Ladungsmenge Q von z mol Elektronen



$$Q = 1 \times 2 \times F$$

$$Q = nzeN_A = nzF$$

n: Stoffmenge
z: Ladung des Ions
 N_A : Avogadro-Konstante

$$Q = nzeN_A = nzF$$

$$\downarrow n = \frac{m}{M}$$

$$Q = \frac{m}{M} zF$$

$$\downarrow$$

$$m = \frac{M}{z} \times \frac{Q}{F}$$

Ladungsmenge zur Abscheidung von n mol eines Ions mit der Ladung z

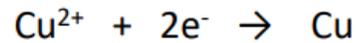
Q: Ladungsmenge in [C]
m: abgeschiedene Masse
M: Molare Masse
Z: Ladung des Ions

Berechnung der durch Ladungsmenge Q abgeschiedenen Masse m

Elektrochemie



Wie viel g Kupfer scheiden sich ab, wenn ein Strom von 0,75 A 10 min lang durch ein wässrige CuSO_4 -Lösung geleitet wird? ($M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$)



Q aus Zeit und Stromstärke

$$Q = t \times I = 0,75\text{A} \times 600\text{s} = 450 \text{ C} \quad (\text{C} = \text{As})$$

$$m = \frac{M}{z} \times \frac{Q}{F} = 63,5 \text{ g/mol} / 2 \times 450 \text{ C} / 96\,485 \text{ C/mol} = 0,148 \text{ g}$$

abgeschiedene Masse m:

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

\nearrow molare Masse
 \leftarrow Elektrizitätsmenge
 \leftarrow Faraday-Konstante
 \leftarrow Äquivalentmasse
 \leftarrow molare
 \leftarrow Äquivalentmasse

$$L = I \cdot t$$

\downarrow Stromstärke
 \nearrow Zeit

Stex-Aufgabenbeispiele



b) Wie viel Kupfer scheidet sich ab, wenn eine wässrige CuSO_4 -Lösung 20 min bei 0.5 A elektrolysiert wird? ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Elektrogravimetrie: Elektrogravimetrie ist eine Elektrolyse zur Bestimmung von Metall(kation)en in Lösung, Fällungsmittel ist elektrischer Strom (Elektronen), Abscheidung von Metall an Elektrode: gesuchte Menge = Gewichtszunahme Elektrode.

Zum Quantitativen Nachweis von Kupfer!

Steht alles im Mortimer Chemie:

Auch Teil der quantitativen Analytik!

4.3. Elektrogravimetrie

Aus einer Ni^{2+} -Lösung scheidet sich bei einer Elektrolyse mit 2,50 A Stromstärke in 15 min das Nickel nahezu vollständig ab ($1 F = 96485 \text{ As}$). Berechnen Sie die Masse an abgeschiedenem Nickel!

Faraday-Konstante:

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

= Avogadro-Konstante mal Elementarladung

Beispiel 22.1

Wie viel Kupfer scheidet sich ab, wenn ein Strom von 0,750 A 10 Minuten lang durch eine wässrige CuSO_4 -Lösung geleitet wird?

Die Elektrizitätsmenge L ergibt sich aus der Stromstärke I und der Zeit t :

$$L = I \cdot t = 0,750 \text{ A} \cdot 600 \text{ s} = 450 \text{ C}$$

An der Kathode werden $z = 2$ mol Elektronen zur Entladung von 1 mol Cu^{2+} -Ionen benötigt. Mit $L = 96485 \text{ C}$ wird die molare Äquivalentmasse Kupfer, $M(\frac{1}{2}\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 63,5 \text{ g/mol}$, abgeschieden; mit $L = 450 \text{ C}$ sind es:

$$m(\text{Cu}) = M(\frac{1}{2}\text{Cu}) \cdot \frac{L}{F} = \frac{1}{2} \cdot 63,5 \text{ g/mol} \cdot \frac{450 \text{ C}}{96485 \text{ C/mol}} = 0,148 \text{ g}$$

Faraday-Gesetz:

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

m = abgeschiedene Masse

$\frac{M}{z}$ = molare Äquivalentmasse

L = Elektrizitätsmenge

Stex-Aufgabenbeispiele



Einschub: Gravimetrie

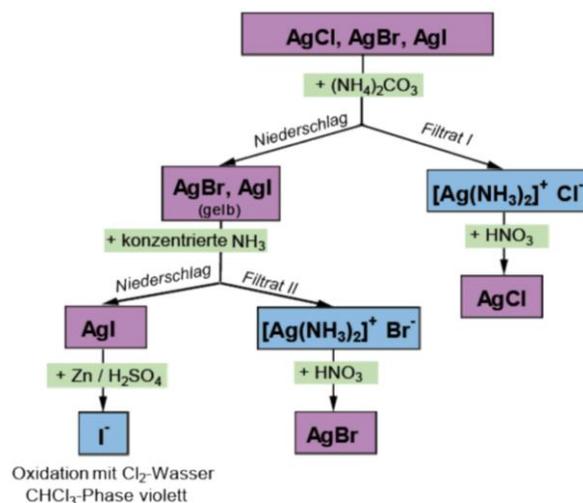
H20

5. Analytische Chemie

5.1. Gravimetrie

Eine Lösung (950 mL), die Halogenidionen enthält, wird mit 50 mL einer 0,1 molaren Ag^+ -Salzlösung versetzt. Dabei entsteht nahezu quantitativ ein Niederschlag eines Silberhalogenids mit einem Trockengewicht von 938,00 mg.

- Um welches Halogenid handelt es sich?
- Bei der vollständigen Fällung hätten theoretisch 938,86 mg Niederschlag entstehen müssen. Wie hoch ist die Konzentration an Silberionen in der Lösung?
- Womit lässt sich der Niederschlag wieder in Lösung bringen?



- Eine Verbindung setzt sich aus den Elementen Chrom und Chlor zusammen. Zur Analyse der Verbindung wurde das gesamte Chlor in Silberchlorid überführt. Welche empirische Formel hat die Verbindung, wenn aus 8.61 g der Substanz 20.08 g Silberchlorid erhalten wurden? (Molmassen [g/mol]: Cr 51.996; Ag 107.868; Cl 35.453)

$$20.08 \text{ g AgCl} = 0.14 \text{ mol}; 0.14 \text{ mol Cl} = 4.96 \text{ g Cl}; 8.61 - 4.96 = 3.65 \text{ g Cr} = 0.07 \text{ mol Cr}$$

$$\Rightarrow \text{CrCl}_2 \quad \mathbf{10 \text{ Punkte}}$$

- [6] a) Eine Verbindung setzt sich aus den Elementen Chrom und Chlor zusammen. Zur Analyse der reinen Verbindung wurde das gesamte Chlor in Silberchlorid überführt. Welche empirische Formel errechnet sich für die Verbindung, wenn aus 8.61 g der Verbindung 20.08 g Silberchlorid erhalten wurden?



$$M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = m / M \quad \text{ergibt } 0.14 \text{ mol AgCl}$$

$$0.14 \text{ mol Cl enthalten } (35.45 \times 0.14) = 4.963 \text{ g Cl}$$

$$m \text{ (gesamt)} = 8.61 \text{ g, d.h., } m(\text{Cr}) = 8.610 - 4.963 = 3.647 \text{ g}$$

$$n(\text{Cr}) = 3.647 / 51.99 = 0.07 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}) / n(\text{Cr}) = 0.14 / 0.07 = 2:1$$

So ergibt sich die Formel CrCl_2 .

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele: Kombination pH-Werte und Redox/Elektrochemie

Frühjahr 2013

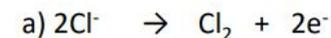
Einzelprüfungsnummer 44113

Aufgabe 8

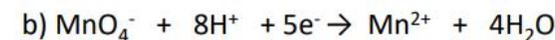
Wie ändert sich das Redoxpotential einer Lösung, die eine 1:1-Mischung von Mn^{2+} -Ionen und MnO_4^- -Ionen enthält, wenn der pH-Wert der Lösung durch Säurezugabe von pH = 4 auf pH = 3 erniedrigt wird? Das Normalpotential für das Mn^{2+}/MnO_4^- -Redoxpaar beträgt +1,51 V. Welches weitere Beispiel einer pH-sensitiven Redoxreaktion kennen Sie?

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Fe^{2+} mit Kaliumpermanganat bei pH 2.
Zeigen Sie quantitativ die Abhängigkeit dieser Reaktion vom pH-Wert!

pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen



pH - unabhängig



- H^+ kommt in Gleichung vor: \rightarrow Potential pH – abhängig
- $[H^+]$ muss in Nernstgleichung miteinbezogen werden

$$E = E^0 + \frac{0.059V}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

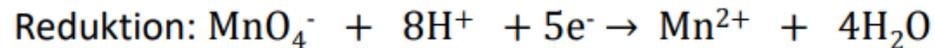
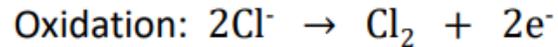
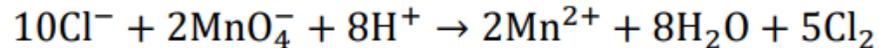
Potential des MnO_4^-/Mn^{2+} -Systems sinkt mit steigendem pH-Wert
 \rightarrow Oxidierende Wirkung wird schwächer

Stex-Aufgabenbeispiele

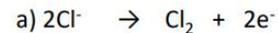


Stex-Aufgabenbeispiele: Kombination pH-Werte und Redox/Elektrochemie

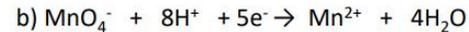
3. a) Zeigen Sie, dass das Redoxpotenzial des Halbelements $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ pH-abhängig ist!
- b) Ab welchem pH-Wert ist bei einer Umsetzung mit einer 0,1 M Cl^- -Lösung keine Oxidation zu Cl_2 mehr zu erwarten? (Angaben: $c(\text{MnO}_4^-) / c(\text{Mn}^{2+}) = 1$, $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{V}$, $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}$, mit Ausnahme der gegebenen Konzentrationen sind Standardbedingungen anzunehmen)



pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen



pH - unabhängig



- H^+ kommt in Gleichung vor: \rightarrow Potential pH – abhängig
- $[\text{H}^+]$ muss in Nernstgleichung miteinbezogen werden

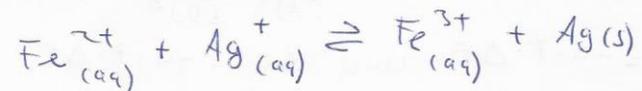
$$E = E^0 + \frac{0.059\text{V}}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Potential des $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ -Systems sinkt mit steigendem pH-Wert
 \rightarrow Oxidierende Wirkung wird schwächer

Elektrochemie

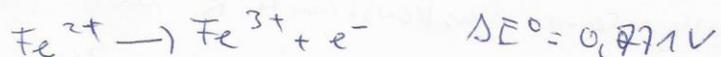


Aufgabe 1: wie groß ist K für folgende Reaktion bei 25°C ?



$$\rightarrow K = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$$

Halbreaktionen:



$$z = n = 1$$

$$\Delta E^\circ = 0,799 - 0,771 = 0,028\text{V}$$

$$\Delta E = \frac{0,059\text{V}}{1} \lg K$$

$$\lg K = \frac{0,028\text{V}}{0,059\text{V}} = 0,49$$

$$\rightarrow K = 3$$

Aufgabe 2: a) Wie groß ist das Reduktionspotential einer Permanganat-Lösung mit $c(\text{MnO}_4^-) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, die Mn^{2+} -Ionen mit $c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ oxidiert, bei $\text{pH}=1$ und ~~$\text{pH}=3$~~ $\text{pH}=5$?

Halbreaktion aufstellen:



Nernstsche Gleichung:

$$n = z = 5 \quad (5 \text{ Elektronen})$$

$$E = E^\circ + \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

oder

$$E = E^\circ - \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}$$

Elektrochemie



bei $\text{pH} = 1$, $c(\text{H}^+) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \rightarrow \text{auflösen } c(\text{H}^+)$$

$$1 = -\lg c(\text{H}^+)$$

→ einsetzen in Gleichung

$$E = 1,51\text{V} + \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-8}}{10^{-3}} = 1,44\text{V}$$

bei $\text{pH} = 5 \rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

$$5 = -\lg c(\text{H}^+) \rightarrow \text{nach } c(\text{H}^+) \text{ auflösen}$$

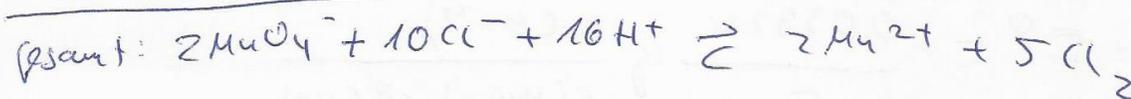
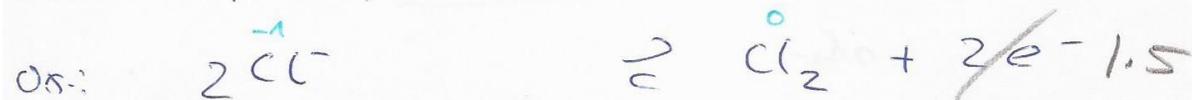
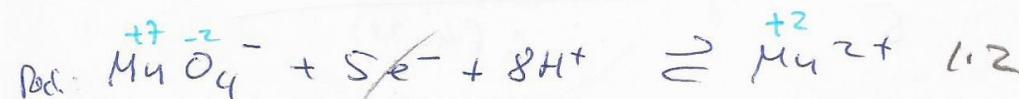
→ wieder in Gleichung einsetzen

$$E = 1,51\text{V} + \frac{0,0592\text{V}}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-40}}{10^{-3}} = 1,06\text{V}$$

⇒ Potential ist pH abhängig

b) bei welchem pH-Wert kann Cl^- zu Cl_2 oxidiert werden?

→ Reaktionsgleichung



Elektrochemie



→ Potential von Cl_2/Cl^- : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

→ anschauen Potentialdifferenz bei $\text{pH}=1$ und $\text{pH}=5$

$$\Delta E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} = E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) =$$

→ wenn $\Delta E < 0$: Cl^- -Ionen können durch MnO_4^- nicht zu Cl_2 oxidiert werden

bei $\text{pH}=1$:

$$\Delta E = 1,44 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = 0,08 \text{ V} \rightarrow \text{Redox-Reaktion kann}$$

stattfinden

bei $\text{pH}=5$

$$\Delta E = 1,06 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -0,3 \text{ V}$$

$$\rightarrow \Delta E < 0$$

→ bei $\text{pH}=5$ können Cl^- -Ionen nicht durch MnO_4^- zu Cl_2 oxidiert werden

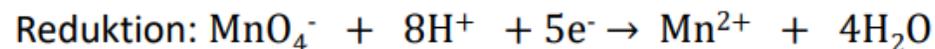
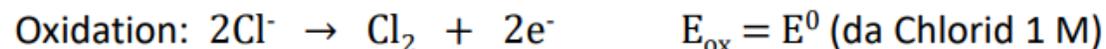
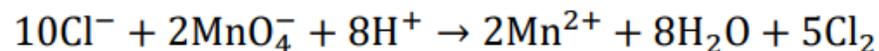
→ Redox-Reaktion findet nicht statt

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele: Kombination pH-Werte und Redox/Elektrochemie

Kann man mit einer Lösung die Permanganat und Mn(II) jeweils der Konzentration 1 mol/l enthält bei pH 3 Chlorid (1 mol/l) zu elementarem Chlor oxidieren?
($E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$)



$$E_{\text{Red}} = E^0 + \frac{0.059\text{V}}{5} \log \frac{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{0.059\text{V}}{5} \log \frac{[\text{H}^+]^8 1 \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} =$$

$$= \frac{0.059\text{V}}{5} \log(10^{-3})^8 = 1.23\text{V}$$

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = 1.23 \text{ V} - 1.36 \text{ V} = -0.13 \text{ V}$$

Reaktion läuft bei pH 3 nicht ab!

7. Elektrochemie: Reaktion von Permanganat mit Chloridionen
Gegeben ist eine Lösung, die $c(\text{MnO}_4^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-3} \text{ mol/L}$ enthält. Kann man bei einem pH-Wert von 1 bzw. von 5 damit Chloridionen oxidieren (Beschreibung und Rechenweg)?
Gegeben sind: $E^0(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ und $E^0(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$



pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

pH ↓ → E ↑ → leichter zu reduzieren → Stärkere Oxidationskraft

pH ↑ → E ↓ → leichter zu oxidieren → Stärkere Reduktionskraft

Aber alles ist relativ und Redoxvermögen eines Redoxsystems ist abhängig vom Redoxvermögen des anderen Redoxsystems mit dem der Elektronenaustausch stattfinden sollte!

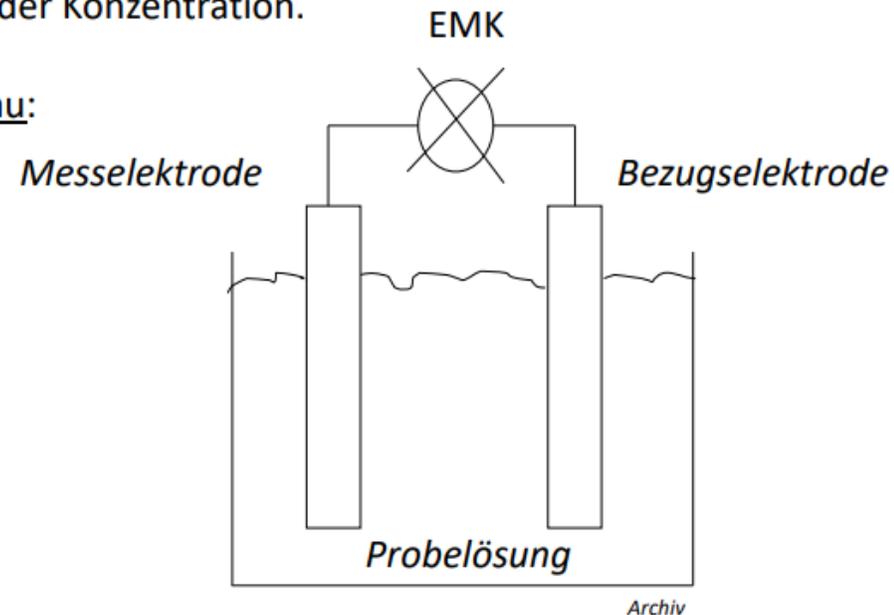


Anwendungen

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Potentiometrie: Elektrochemisches Verfahren zur quantitativen Analyse. Messung der EMK in Abhängigkeit von der Konzentration.

Prinzipieller Aufbau:



Bezugselektrode/Referenzelektrode: Elektrode mit konstantem Potential

Messelektrode: Elektrode mit veränderlichem Potential (konzentrationsabhängig)

z.B.: pH – Wert – Messungen, Redoxpotentiale, Ionenkonzentrationen



Potentiometrie

Quelle: Prof. Daumann

- Die potentiometrische Titration ist eine maßanalytische Methode, bei der der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Reagenzzusatz aufgenommen wird.
- Diese Methode bietet einen Vorteil bei gefärbten oder trüben Lösungen.
- Prinzip: Messung der Spannung (Potentialdifferenz) einer Indikatorelektrode gegen eine Referenzelektrode mit konst. Potential
- Grundlage: Abhängigkeit der Spannung (des Potentials) von der Konzentration des Analyten (Nernst-Gleichung!)
- Indikator- / Messelektrode sind ionenselektive Elektroden: schnelles Ansprechen auf bestimmtes Ion

Potentiometrische Titration:

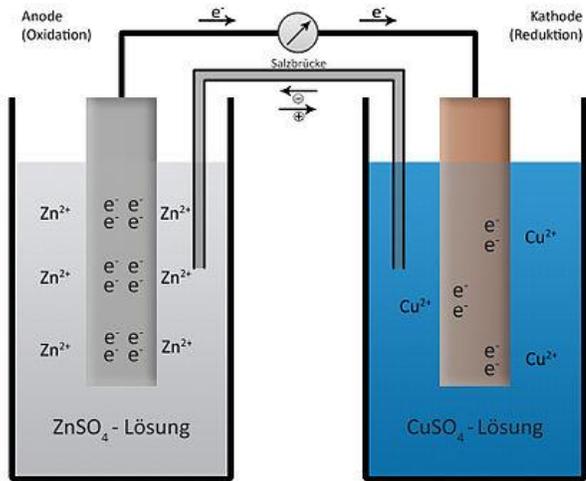
- Die Elektrolytlösung einer elektrochemischen Halbzelle wird nach klassischem Verfahren titriert.
- Die auftretende Veränderung der Spannung der elektrochemischen Zelle wird zur Aufstellung einer Titrationskurve bzw. zur Endpunktindizierung der Titration herangezogen.

Elektrochemie

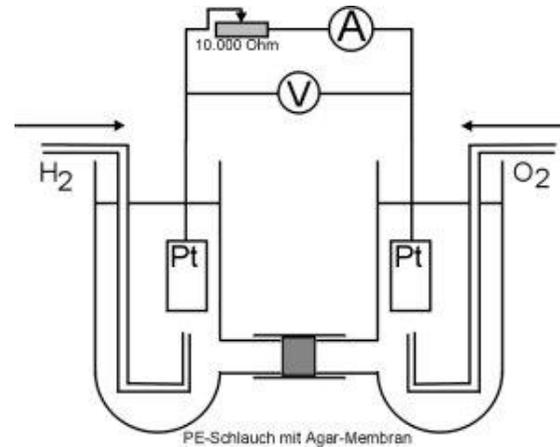
Elektrodentypen

- Metall/Metallionen-Elektrode ($M | M^+(aq)$) z.B. Kupferstab in $CuSO_4$ -Lsg.
- Gaselektrode z.B. Wasserstoffelektrode ($Pt | H_2(g) | H^+(aq)$)
- Metall/Salz-Elektrode ($M | MX(s) | X^-(aq)$) z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode

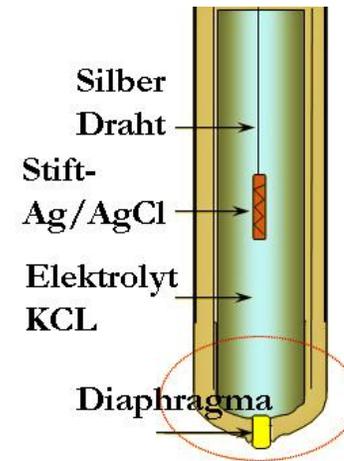
Anode: Hier findet Oxidation statt
Kathode: Hier findet Reduktion statt



Daniell-Element



Brennstoffzelle



Silber/Silberchlorid-Elektrode

	Anode	Kathode
Galvanische Zelle	Oxidation -	Reduktion +
Elektrolysezelle	Oxidation +	Reduktion -

Elektrochemie

Silber/Silberchlorid-Elektrode

Setzt man einem Ag/Ag^+ Halbelement Anionen zu, die mit Ag^+ ein schwerlösliches Salz bilden (z.B. Cl^- -Ionen), dann wird das Potential nicht mehr durch die Ag^+ -Konzentration, sondern durch die Cl^- -Konzentration bestimmt

→ **Elektroden zweiter Art**

Dann kann man schreiben:

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059\text{V} \cdot \lg c_{\text{Ag}^+}$$

$$\text{mit } c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L$$

$$\rightarrow E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{L}{c_{\text{Cl}^-}}$$

Solche Elektroden eignen sich als Referenzelektroden, da sie leicht herstellbar sind und das Potential gut reproduzierbar ist.

Elektrochemie

Silber/Silberchlorid-Elektrode

Anwendung: z.B.: AgNO_3 mit Iodid-Ionen versetzen

→ AgI fällt aus

→ Löslichkeitsprodukt: $L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-)$

Konzentration der I^- -Lösung: $c(\text{I}^-) = 10^{-1} \text{ mol/L}$

→ durch das Messen der Ag^+ -Konzentration kann das Löslichkeitsprodukt bestimmt werden

→ Ag^+ -Konzentration wird erhalten: durch Messung der EMK einer Konzentrationskette aus dem Halbelement $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}^+$ und dem Referenzelement Ag/Ag^+ :

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c_{\text{Ag}^+}(\text{R}) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg c_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg c_{\text{Ag}^+} = -\frac{\Delta E}{0,059 \text{ V}} + \lg c_{\text{Ag}^+}(\text{R})$$

Wenn die Ag^+ -Konzentration der Referenzelektrode z.B. ist:

$$c(\text{Ag}^+; \text{R}) = 10^{-1} \text{ mol/L und } \Delta E = 0,832 \text{ V}$$

$$\rightarrow \text{dann: } c(\text{Ag}^+) = 8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow L_{\text{AgI}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

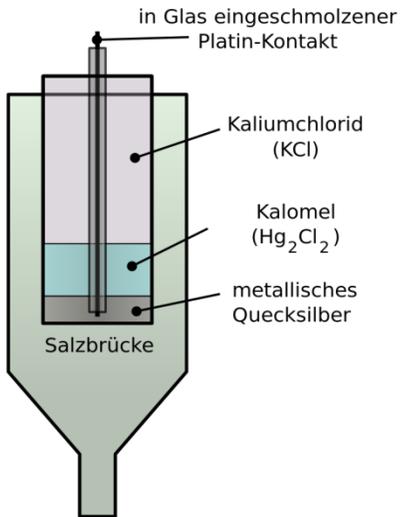


Elektrodenarten:

Elektrode 1. Art: z.B. Daniell-Element

Elektrode 2. Art: z.B. Kalomelelektrode

Gaselektroden



Metall/schwerlösliches Salz des Metalls und eine Lösung, die das Anion des schwerlöslichen Salzes enthält
z.B. Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻ Kalomelelektrode oder Ag/AgCl/Cl⁻ → häufige Bezugselektroden

Glaselektrode

ionenselektive Elektrode (Oxoniumionen) für pH 1-12

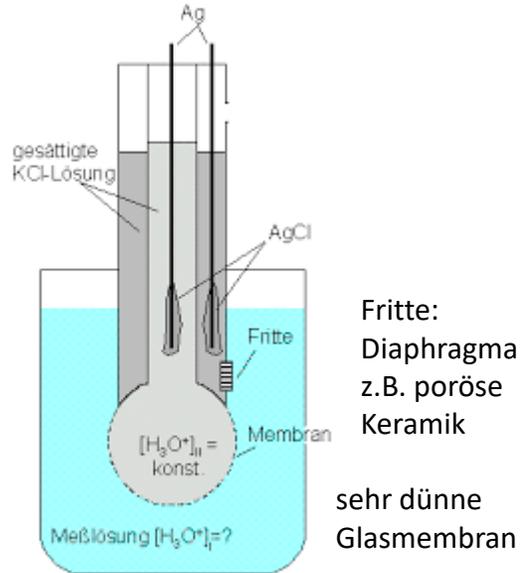
Aufbau (Einstabmesskette):

- dünnwandige Glaskugel mit Lösung von bekannten und konst. pH (Phosphatpuffer); pH = 7
- Innen- und Außenlösung mit zwei Ableitelektroden (z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode) mit konst. KCl-Konzentration
- Glaselektrode taucht in Probelösung mit unbekanntem pH

Wirkungsweise:

- Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich → Potential der Zelle durch Potentialsprung an Glasmembran bestimmt
- Austausch von Oxonium- gegen Alkali-Ionen des Glases

Berechnung: $\Delta E = E^0 - 0.059V \cdot pH$



Membran		Lösung			
SiO ⁻	H ₃ O ⁺	Cl ⁻	H ₃ O ⁺	Na ⁺	
Na ⁺				Cl ⁻	H ₂ O
SiO ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ O		H ₃ O ⁺	
Na ⁺		Cl ⁻		Cl ⁻	H ₂ O
SiO ⁻	H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺		H ₂ O	
Na ⁺		Cl ⁻		Cl ⁻	Cl ⁻
SiO ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ O		H ₃ O ⁺	
Na ⁺		Cl ⁻		Cl ⁻	H ₂ O
SiO ⁻	H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺		Na ⁺	

Elektrochemie

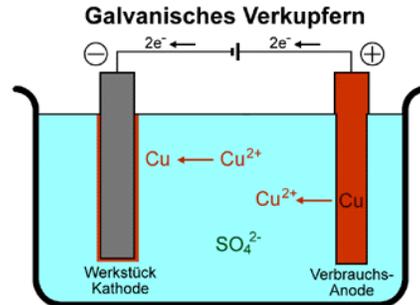
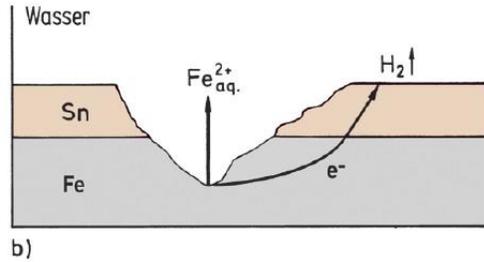
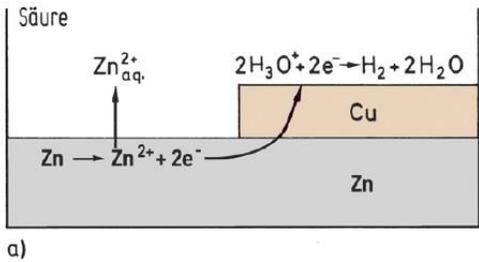


Lokalelement und Korrosion

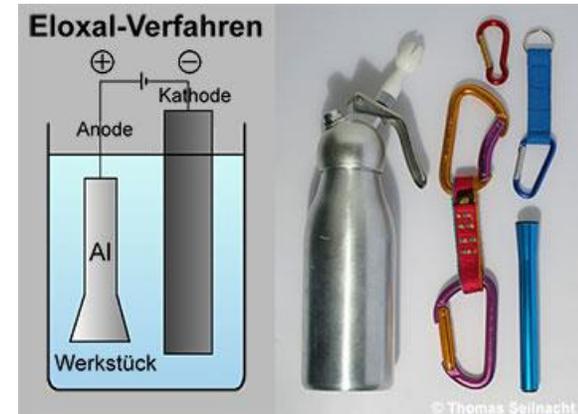
Korrosion → Zerstörung von Metallen durch chemische Einflüsse

- durch aggressive Stoffe wie Säure oder Gase hervorgerufen
- Bildung von Lokalelementen

Ein Lokalelement entsteht, wenn die Oberfläche eines unedlen Metalls mit einem edleren Metall in Berührung kommt und ein Elektrolyt die Berührungsstelle umgibt.



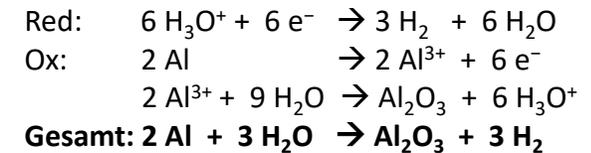
Galvanik



Eloxieren

→ Bei Berührung beider Metalle: H_2 -Entwicklung an Cu, da von Zn abgegebene e^- in Cu fließen und dort ohne kinetische Hemmung an H_3O^+ übertragen werden

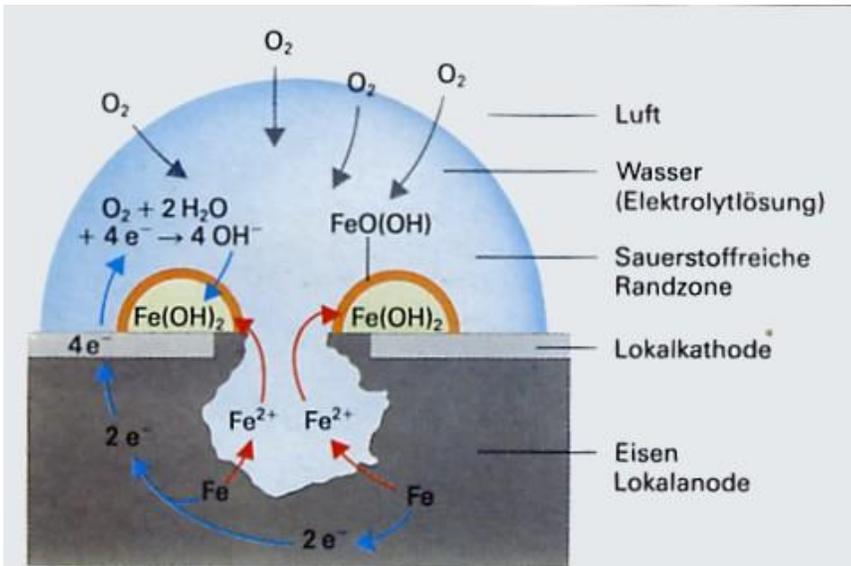
Korrosionsschutz



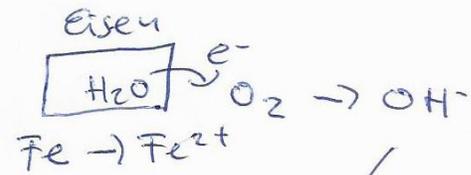
Elektrochemie



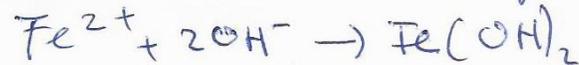
Korrosion von Eisen



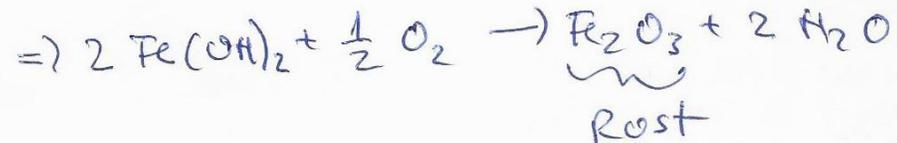
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ Anodenreaktion
 $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ Kathodenreaktion
 Fe rostet in Anwesenheit von H_2O und O_2
 → „Elektroden“ über Eisen kurzgeschlossen



Bildung von $Fe(OH)_2$



↓
nicht stabil in Anwesenheit von O_2



Elektrochemie

Batterien und Akkumulatoren

Primärzellen (nicht wiederaufladbar) → Batterien

Sekundärzellen (wiederaufladbar) → Akkumulatoren

Leistung: Energie / Zeit (Watt)

Kapazität: gespeicherte elektrische Ladung; Ah pro kg (Gewicht)
oder Ah pro dm³ (Volumen)

Energieinhalt: gespeicherte Energie (J/m³ oder J/kg)

Selbstentladung: Je niedriger die Temperatur, desto geringer die
Selbstentladung

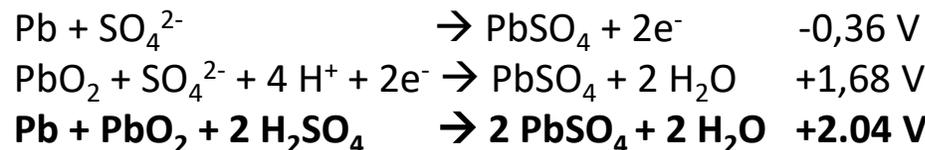
Beispiele für Batterien:

- Alkali-Mangan-Batterie; 1,5 V
Nennspannung pro Zelle
- Zinkchlorid-Batterie; 1,5 V pro Zelle
- Zink-Kohle-Batterie; 1,5 V pro Zelle

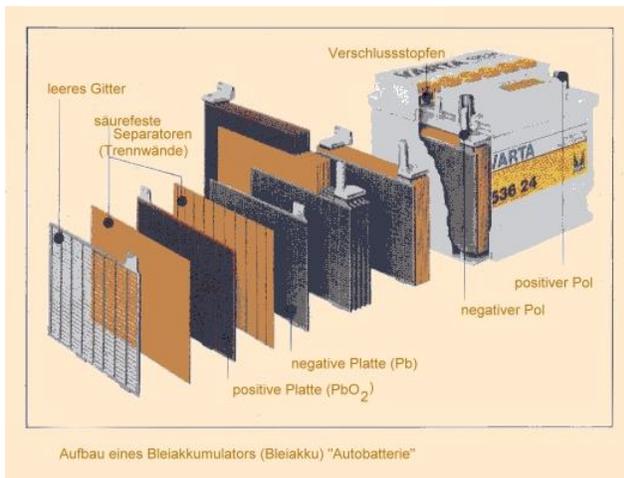
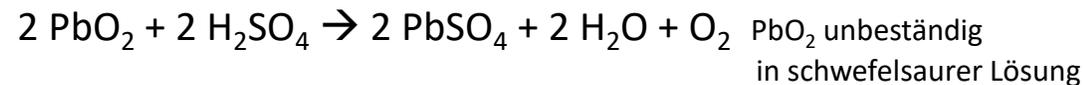
Elektrochemie

Bleiakkumulator

Entladung:



Selbstentladung:



im geladenen Zustand liegen Pb- und PbO₂-Elektroden vor:

- Beim Entladen (Betrieb)
 - Kathode: $\text{PbO}_2 + 2e^- + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HSO}_4^-$ (Kupol) *geht auch*
 - $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - Anode: $\text{Pb} + 2\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^- + \text{H}_2\text{SO}_4$ (Münzpol) *geht auch*
 - $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$

Beim Laden

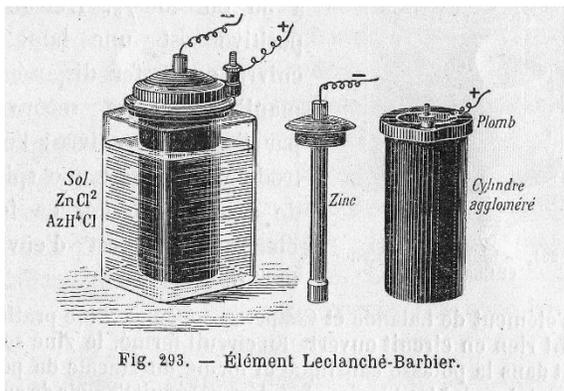
- Pluspol: $\text{PbSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2e^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+$
- Minuspole: $\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$

→ Da bei der Reaktion H₂SO₄ verbraucht wird, sinkt die Dichte des Elektrolyten → Bestimmung daher über Dichte Messung

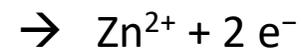
$$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Elektrochemie

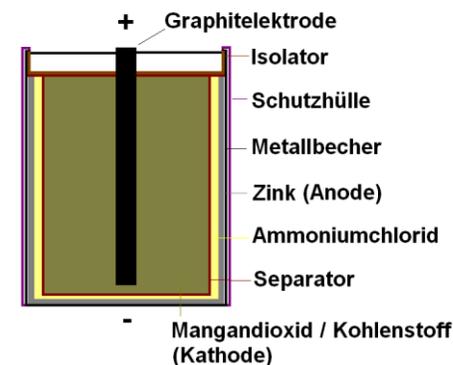
Leclanché-Element



Negativer Pol: Zn



Positiver Pol: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{NH}_3$



- Patent 1866
- Nennspannung: 1,5 V
- Flüssiger Elektrolyt
- Nassbatterie

Zink-Kohle-Batterie



- Nennspannung: 1,5 V
- 20%ige NH_4Cl -Lösung
- Nicht auslaufsicher
- Hohe Selbstentladung