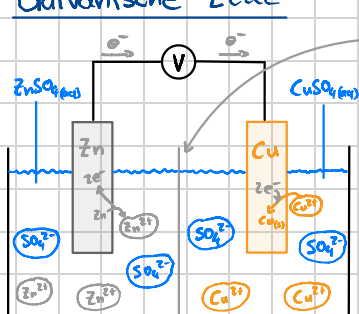


ÜS 8 - Redoxreaktionen II

Galvanische Zelle



In einer normalen Redoxreaktion kann man die Elektronenübertragung nicht nutzbar machen. Beim galvanischen Element findet Oxidation und Reduktion räumlich getrennt statt, sodass die Elektronen gezwungen werden über einen Leiter von dem Ort der Oxidation (Anode) zum Ort der Reduktion (Kathode) zu fließen. Diesen Elektronenfluss (Strom) können wir messen und nutzen.

Das Zink oxidiert, womit sich die Zinkanode zersetzt. An der Kupferkathode werden Kupferionen aus der Lösung zu elementarem Kupfer reduziert und an der Elektrode angelagert.

Oxidation (Anode)	Reduktion (Kathode)
$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$
$\ominus - \text{Pol}$	$\oplus - \text{Pol}$

Bei der Reaktion wird die linke Lösung positiv geladen (Zn^{2+} geht in Lösung) und die rechte Lösung negativ (Entzug von Cu^{2+}), weswegen ein Ladungsausgleich stattfinden muss. Dafür fließt SO_4^{2-} durch die Membran von der rechten Lösung in die linke.

Zellpotenzial (bei Standardbedingungen)

Die Spannung, die bei einer galvanischen Zelle vorliegt, ist materialabhängig. Deswegen sind die Standardreduktionspotenziale tabelliert. Aus dieser Tabelle kann man ablesen wie "gerne" ein Molekül reduziert wird (je grösser E_{red} , desto besser die Reduktion. Andersherum kann man auch ablesen wie "gerne" ein Molekül oxidiert wird, denn je schlechter das Reduktionsvermögen, desto besser das Oxidationsvermögen.

$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$	$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} / \text{V}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.24
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

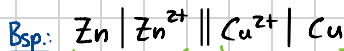
← Li kann viel besser oxidiert werden

← F_2 kann am besten reduziert werden

Es wurden alle Spannungen mit der Wasserstoffreferenzzelle berechnet.

Wie berechnet man die Zellspannung E_{Zelle} :

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}}$$



$$\begin{aligned}
 E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}) &= -0.76 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{Ox}} = -E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}) = 0.76 \text{ V} \\
 E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}) &= 0.35 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}) = 0.35 \text{ V} \\
 E_{\text{Zelle}} &= E_{\text{Ox}} + E_{\text{red}} = 0.76 \text{ V} + 0.35 \text{ V} = \underline{\underline{1.11 \text{ V}}}
 \end{aligned}$$

Thermodynamik von Redoxreaktionen

Für eine Redoxreaktion lässt sich das Zellpotenzial E berechnen und daraus auch die freie Reaktionsenthalpie (Reaktions-Gibbsenergie)

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} \quad \Delta_{\text{rxn}} G = -z F E_{\text{Zelle}}$$

Das Halbzellenpotenzial E ist für Standardbedingungen tabelliert, jedoch ist abhängig von Temperatur T der Anzahl der übertragenen Elektronen z und der Aktivitäten der Produkte / Edukte (zusammengesetzt im Reaktionsquotient Q)

Nernst-Gl. $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$ $\xrightarrow{\text{Standardbed.}} E = E^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg(a)$

Für die umgesetzte Stoffmenge bei einer Elektrolyse gilt:

Faraday-Gesetz $It = znF$

Für die Reaktionsgibbsenergie $\Delta_{\text{rxn}} G^\circ$ und die Gleichgewichtskonstante K gilt bei Redoxreaktionen.

$$\Delta_r G^\circ = -z F E_{\text{Zelle}}^\circ$$

$$\log K = \frac{z \cdot E^\circ}{0.059 \text{ V}}$$

Def: $G = H - TS$

pH-Abhängigkeit von Redoxreaktionen

Der Reaktionsquotient Q in der Nernst-Gleichung ist genauso wie die Gleichgewichtskonstante K definiert, jedoch sind bei K Gleichgewichtskonzentrationen.

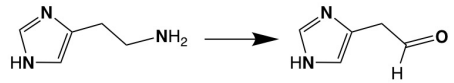
$$A + B \rightarrow zC + D \quad K = \frac{a_{\text{C}}^z \cdot a_{\text{D}}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{B}}} \approx \frac{[C]_{\text{eq}}^z [D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}} \quad Q = \frac{a_{\text{C}}^z \cdot a_{\text{D}}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{B}}} \approx \frac{[C]^z [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Wenn eine dieser Konzentrationen die H^+ -Konzentration ist, ist E abhängig von $[H^+]$ und folglich vom pH-Wert. Wir nehmen an, dass sich die anderen Konzentration über Rxn. nicht verändern, weswegen wir die $[H^+]$ -Abhängigkeit isoliert betrachten können.

$$Q = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}] \cdot [H^+]^{\varphi}} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{1}{[H^+]^{\varphi}} \cdot Q'$$

$$\begin{aligned} E_{\text{red}} &= E_{\text{red}}^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg(Q) \\ &= E_{\text{red}}^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \lg\left(\frac{1}{[H^+]^{\varphi}} \cdot Q'\right) \\ &= E_{\text{red}}^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \left(\lg\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}\right) - \varphi \cdot \lg([H^+]) \right) \\ E_{\text{red}} &= \underbrace{-0.059 \text{ V} \cdot \frac{\varphi}{z} \cdot \text{pH} + E_{\text{red}}^\circ}_{\text{pH-Abhängigkeit}} + \underbrace{\frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)}_{\text{const. mit pH}} \end{aligned}$$

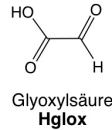
3) Histamin wird enzymatisch in wässriger Lösung zum entsprechenden Aldehyd oxidiert (ohne Beteiligung von O_2)



- i) Formulieren Sie eine abgeglichene Halbzellenreaktion für diese Oxidation. (1 Punkt)

Bei pH = 7 ist das Halbzellenpotenzial für die Reduktion von Oxalsäure (**H₂ox**) zu Glyoxylsäure (**Hglox**) $E^{\circ}_{red} = -0.50$ V.

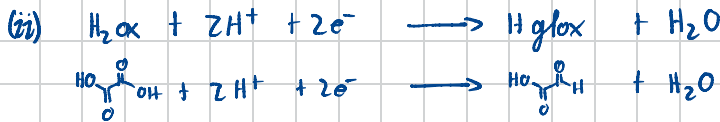
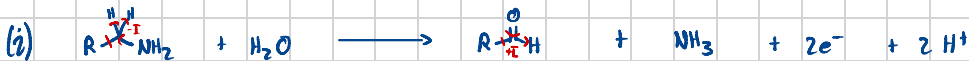
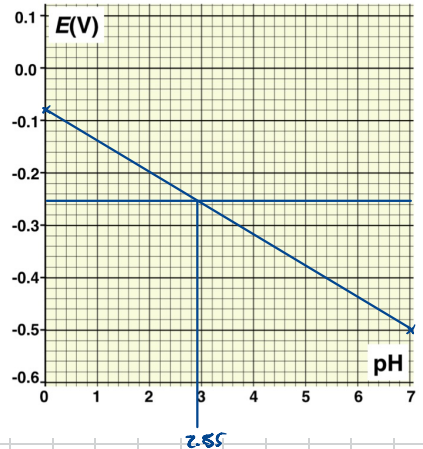
- ii) Formulieren Sie die entsprechende Halbzellenreaktion und bestimmen Sie die pH-Abhängigkeit von $E_{red}(H_2ox / Hglox)$ und tragen Sie sie in das vorgegebene Pourbaix-Diagramm ein. (2 Punkte)



- iii) In welchem pH-Bereich verläuft die Reduktion von **H₂ox** zu **Hglox** durch V^{2+} (Vanadium^{II}) unter ansonsten Standardbedingungen spontan ab? ($E^{\circ}_{red}(V^{3+} / V^{2+}) = -0.255$ V). (1 Punkt)

Hinweis: Verwenden Sie das Pourbaix-Diagramm

- iv) Formulieren Sie eine abgeglichene Reaktionsgleichung für die Reduktion von **H₂ox** zu **Hglox** durch V^{2+} und ermitteln Sie deren Gleichgewichtskonstante. (2 Punkte)



$$E_{red} = E^{\circ}_{red} - \frac{0.059V}{2} \log(Q)$$

$$= E^{\circ}_{red} - \frac{0.059V}{2} \log\left(\frac{1}{[H^+]^2}\right)$$

$$E_{red} = E^{\circ}_{red} - 0.059V \cdot pH$$

$$\Rightarrow E_{red}(pH=7) = E^{\circ}_{red} - 0.059V \cdot 7 \Rightarrow E^{\circ}_{red} = E_{red}(pH=7) + 0.059V \cdot 7 = -0.087V$$

(iii) $E_{zelle} > 0 \Rightarrow$ spontan

$$E_{zelle} = E_{ox} + E_{red}$$

$$\Rightarrow E_{red}(H_2ox) > E^{\circ}_{red}(V)$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{red}(H_2ox) - 0.059V \cdot pH > E^{\circ}_{red}(V)$$

$$E^{\circ}_{red}(H_2ox) - E^{\circ}_{red}(V) > 0.059V \cdot pH$$

$$\Rightarrow pH < \frac{E^{\circ}_{red}(H_2ox) - E^{\circ}_{red}(V)}{0.059V} = 2.85$$