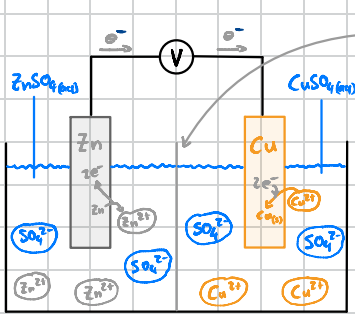


ÜS 3 - Redoxchemie II

Galvanische Zelle



Ionendurchlässige Membran

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)
$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
⊖ - Pol	⊕ - 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.

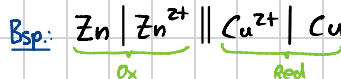
Ox + n e ⁻ → Red	E _{Ox/Red} / V
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.04
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.71
Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1.66
2 H ₂ O + 2 e ⁻ → H ₂ + 2 OH ⁻	-0.83
Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0.76
Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0.26
2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0.00
Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	+0.35
O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻	+0.40
I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	+0.54
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0.80
O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O	+1.24
Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	+1.36
F ₂ + 2 e ⁻ → 2 F ⁻	+2.87

← Li kann viel besser oxidiert werden

Es wurden alle Spannungen mit der Wasserstoffreferenzzelle berechnet.

Wie berechnet man die Zellspannung E_{Zelle}:

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



$$E_{red}^{\circ}(Zn) = -0.76 V \Rightarrow E_{Ox} = -E_{red}^{\circ}(Zn) = 0.76 V$$

$$E_{red}^{\circ}(Cu) = 0.35 V \Rightarrow E_{red} = E_{red}^{\circ}(Cu) = 0.35 V$$

$$E_{Zelle} = E_{Ox} + E_{Red} = 0.76 V + 0.35 V = \underline{\underline{1.11 V}}$$

← F₂ kann am besten reduziert werden

9. Gegeben sei die folgende galvanische Zelle bei 298 K

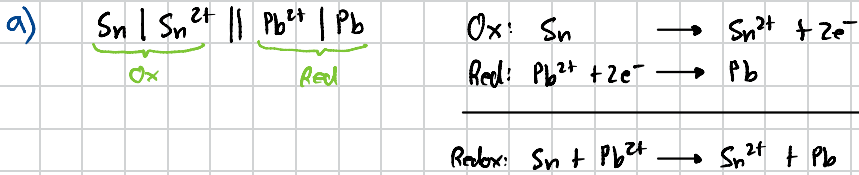


Tabellenwerte:

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$$

- Geben Sie die beiden ablaufenden Halbzellenreaktionen sowie die Gesamtreaktionsgleichung an.
- Berechnen Sie das Potenzial E° der Zelle unter Standardbedingungen.
- Die Anfangskonzentrationen beider Ionen betragen 1.00 M und die beiden Zellen haben das gleiche Volumen. Wie hoch sind die Konzentrationen beider Ionen, wenn die Zelle den Gleichgewichtszustand erreicht?



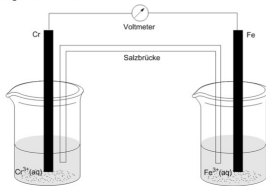
b) E°_{Zelle} mit Oxidations- und Reduktionspotenzial

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V} \xrightarrow{\text{Ox}} E^\circ_{\text{ox}} = 0.136 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V} \xrightarrow{\text{Red}} E^\circ_{\text{red}} = -0.126 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zelle}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = 0.136 \text{ V} - 0.126 \text{ V} = \underline{\underline{0.010 \text{ V}}}$$

3. Gegeben ist folgende galvanische Zelle:



Tabellenwerte (bei $T = 298 \text{ K}$):

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.73 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.03 \text{ V}$$

Dazu werden folgende sechs Aussagen gemacht. **Genau zwei** dieser Aussagen sind falsch. Markieren Sie diese. (Nehmen Sie für beide Halbzellen Standardbedingungen an.)

- Die Cr^{3+}/Cr -Elektrode ist die Anode.
- Die Elektronen fließen beim Entladeprozess durch den Leitungsdraht von der Fe^{3+}/Fe -Elektrode zur Cr^{3+}/Cr -Elektrode.
- Die Cr^{3+}/Cr -Elektrode ist der Minuspol der Zelle.
- Im Laufe des Entladeprozesses wird Fe zu Fe^{3+} oxidiert.
- Die Fe^{3+}/Fe -Elektrode ist der Pluspol der Zelle.
- Die Fe^{3+}/Fe -Elektrode ist die Kathode.

- a) Cr hat ein kleineres Reduktionspotenzial als Fe, weswegen es oxidiert wird und damit die Anode ist. ✓
- b) Elektronen fließen von der Anode zur Kathode ✗
- c) Bei einer galvanischen Zelle ist die Anode auch Minuspol ✓
- d) Cr wird die ganze Zeit über oxidiert ✗
- e, f) Bei einer galvanischen Zelle ist die Kathode der Pluspol ✓

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

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

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

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.

$$\Delta_r G^\circ = -zFE_{\text{Zelle}}^\circ$$

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

Def: $G = H - TS$

6. Die folgende Reaktion läuft im sauren Medium ab.



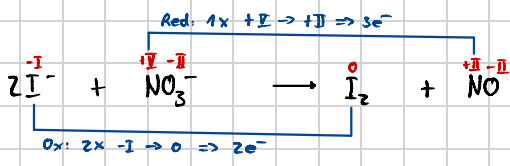
- a) Vervollständigen Sie diese Redoxreaktion.
- b) Berechnen Sie das Standardreaktionspotential E° sowie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 298 K.

Tabellenwerte (bei $T = 298$ K):

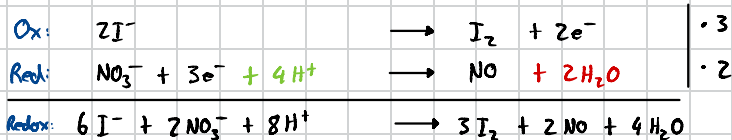
$$E^\circ(I_2 / I^-) = +0.54 V$$

$$E^\circ(NO_3^- / NO) = +0.96 V$$

a) Rezept zur Aufstellung komplexer Redoxreaktionen



Halbzellengleichungen aufstellen, mit H^+ Ladungen ausgleichen, mit H_2O Atombilanz



b) Für das Reaktionspotenzial E°_{Zelle} Oxidations- und Reduktionspotenzial aufstellen

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V} \xrightarrow{\text{Ox}} E^\circ_{\text{ox}} = -0.54 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V} \xrightarrow{\text{Red}} E^\circ_{\text{red}} = 0.96 \text{ V}$$

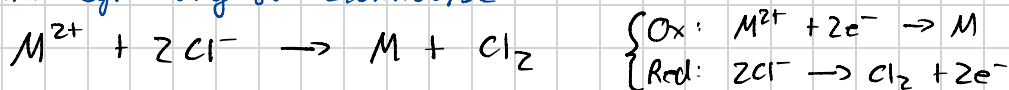
$$E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = -0.54 \text{ V} + 0.96 \text{ V} = \underline{\underline{0.42 \text{ V}}}$$

Für die Gleichgewichtskonstante K :

$$\lg K = \frac{z \cdot E^\circ}{0.059 \text{ V}} = \frac{6 \cdot 0.42 \text{ V}}{0.059 \text{ V}} = 42.71 \quad \Rightarrow \quad K = 10^{42.71} = \underline{\underline{5.15 \cdot 10^{42}}}$$

1. Bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Metallchlorids (MCl_2) bei einem konstanten Strom von 6.0 A werden nach 51.5 min 10.8 g des Metalls an der Kathode abgeschieden. Um welches Metall handelt es sich?

Reaktionsgleichung für Elektrolyse:



Aus den Halbzellengleichungen sieht man, dass $z=2 \text{ e}^-$ übertragen werden. Da es sich um eine Elektrolyse handelt, gilt das Faraday'sche Gesetz:

$$It = znF$$

$$M = \frac{m}{n} \Leftrightarrow n = \frac{m}{M} \Rightarrow It = z \frac{m}{M} F$$

wir stellen nach M um, da M elementspezifisch ist und wir so das Element identifizieren können

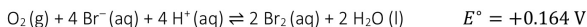
$$\Leftrightarrow M = \frac{z \cdot m \cdot F}{I \cdot t}$$

$$M = \frac{2 \cdot 10.8 \text{ g} \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{6.0 \text{ A} \cdot 51.5 \cdot 60 \text{ s}} = 112.41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow \text{Cd}$$

$$\begin{array}{l}
 z=2 \\
 m=10.8 \text{ g} \\
 t=51.5 \text{ min} = 51.5 \cdot 60 \text{ s} \\
 I=6.0 \text{ A} \\
 F=96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}
 \end{array}$$

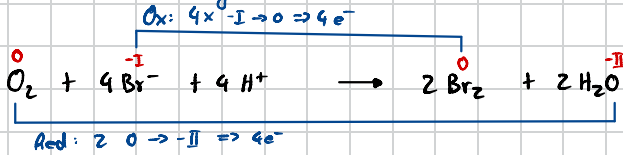
Massenzahl im PSE nachgucken

8. Betrachten Sie die folgende Redox-Reaktion in saurer wässriger Lösung mit dem entsprechenden Standardpotenzial bei 298 K.



- Wie viele Elektronen werden ausgetauscht?
- Stellen Sie das korrekte Massenwirkungsgesetz der Reaktion auf (ausgedrückt in Aktivitäten).
- Berechnen Sie das Potential der Reaktion, E , wenn der Partialdruck von Sauerstoff dem in Luft bei Normalbedingungen entspricht (d.h. 0.2 bar). [Annahmen: Aktivitäten kann man normierten Konzentrationen bzw. Partialdrücken gleichsetzen; die Konzentration aller gelösten Spezies beträgt 1 M].
- Berechnen Sie das Potential der Reaktion bei pH 7.0 unter den sonst gleichen Bedingungen wie bei der Teilaufgabe (c).
- Berechnen Sie die Potentialveränderung für die obige Reaktion bei einer Erhöhung des Partialdruckes von $\text{O}_2(\text{g})$ auf 100000 Pa.

a) Wie viele übertragene Elektronen \Rightarrow Oxidationszahlen



Es werden vier Elektronen ausgetauscht.

b) Massenwirkungsgesetz $\hat{=}$ Gleichgewichtskonstante $K = \frac{\alpha(\text{Prod})^q}{\alpha(\text{Ed})^q}$

$$K = \frac{\alpha^2(\text{Br}_2) \cdot \alpha^2(\text{H}_2\text{O})}{\alpha(\text{O}_2) \cdot \alpha^4(\text{Br}^-) \cdot \alpha^4(\text{H}^+)}$$

c) Reaktionspotenzial \Rightarrow Nernst-Gleichung

$$E = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg(Q)$$

$$Q = \frac{\alpha^2(\text{Br}_2) \cdot \alpha^2(\text{H}_2\text{O})}{\alpha(\text{O}_2) \cdot \alpha^4(\text{Br}^-) \cdot \alpha^4(\text{H}^+)}$$

$$\left| \begin{array}{l} a \approx \frac{c}{c^0} \\ a \approx \frac{p}{p^0} \end{array} \right.$$

$$Q = \frac{\left(\frac{c(\text{Br}_2)}{c^0}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{c(\text{Br}^-)}{c^0}\right)^4 \cdot \left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^0}\right)^4}$$

$$E = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{\left(\frac{c(\text{Br}_2)}{c^0}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{c(\text{Br}^-)}{c^0}\right)^4 \cdot \left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^0}\right)^4} \right) = 0.164 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{\left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^2}{\left(\frac{0.2 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}\right) \cdot \left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^4 \cdot \left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^4} \right)$$

$$= 0.164 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{1}{0.2} \right) = \underline{\underline{0.159 \text{ V}}}$$

d) $\text{pH} = 7$ bedeutet eine Konzentration (Aktivität) von H^+ von $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$E = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{\left(\frac{c(\text{Br}_2)}{c^0}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{c(\text{Br}^-)}{c^0}\right)^4 \cdot \left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^0}\right)^4} \right) = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{\left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^2}{\left(\frac{0.2 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}\right) \cdot \left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^4 \cdot \left(\frac{10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}\right)^4} \right)$$

$$= 0.164 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{1}{0.2 \cdot 10^{-7}} \right) = \underline{\underline{-0.259 \text{ V}}}$$

e) Unveränderte Rxn: $E_1 = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg Q_1$ $Q_1 = \left(\frac{1}{0.2 \text{ bar} / p^0} \right)$

Erhöhung des Drucks auf $p = 100000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

$$E_2 = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg Q_2 \quad Q_2 = \left(\frac{1}{1 \text{ bar} / p^0} \right)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg(Q_2) - \left(E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg(Q_1) \right)$$

$$\Delta E = \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) = \frac{0.059 \text{ V}}{4} \lg \left(\frac{1}{0.2} \right) = \underline{\underline{0.01 \text{ V}}}$$

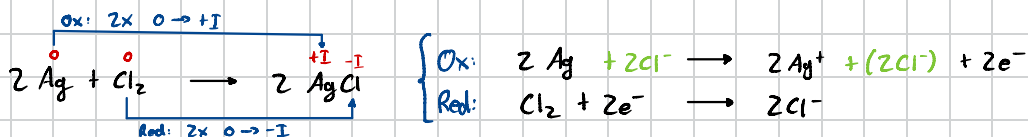
4. Gegeben sind folgende Standardreduktionspotenziale:



Wie gross sind E° , $\Delta_r G^\circ$ und $\Delta_r S^\circ$ für die folgende Reaktion bei 25 °C?



Um E°_{Zelle} zu berechnen muss man Halbzellengleichungen aufstellen und Oxidation bzw. Reduktion identifizieren. Aus der Gesamtgleichung folgt:



Die Standardreduktionspotenziale sind gegeben mit:

$$E^\circ_{\text{red}} (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = +0.22 \text{ V} \quad \xrightarrow{\text{Ox}} \quad E^\circ_{\text{ox}} (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = -0.22 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}} (\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) = +1.36 \text{ V} \quad \xrightarrow{\text{Red}} \quad E^\circ_{\text{red}} (\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) = +1.36 \text{ V}$$

Für das Standardzellpotenzial E°_{Zelle} gilt:

$$E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = -0.22 \text{ V} + 1.36 \text{ V} = \underline{\underline{1.14 \text{ V}}}$$

Die Reaktionsgibbsenergie $\Delta_r G^\circ$ berechnet sich für Redoxreaktionen aus E°_{Zelle} mit:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ &= -z \cdot F \cdot E^\circ_{\text{Zelle}} = -2 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \cdot 1.14 \text{ V} \\
 &= -220\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\
 \Delta_r G^\circ &= \underline{\underline{-220 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}
 \end{aligned}
 \quad \left| \begin{array}{l}
 \text{Einheiten:} \\
 \frac{1}{\text{mol}} \cdot \text{As} \cdot \text{V} = \frac{1}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{C} \cdot \text{V}}{\text{C} \cdot \text{V}} = \frac{1}{\text{mol}} \rightarrow \\
 \text{E=d-U}
 \end{array} \right.$$

Da uns nun die Standardreaktionseenthalpie $\Delta_r H^\circ$ und die Standardreaktions-Gibbsenergie $\Delta_r G^\circ$ gegeben ist können wir die Definition der Gibbsenergie verwenden um die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ zu berechnen. ($T = 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K}$)

$$\begin{aligned}
 G &= H - TS \quad \xrightarrow{\text{rnn}} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} \\
 &= \frac{-254 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-220 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{298.15 \text{ K}} \\
 \Delta_r S^\circ &= \underline{\underline{-0.114 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}} = \underline{\underline{-114 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}}
 \end{aligned}$$

