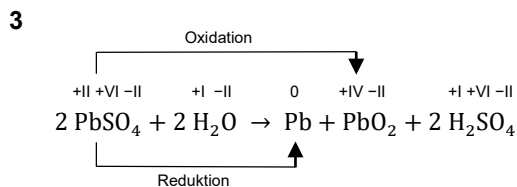


Redoxreaktion oder nicht

- 1 Fluor ist das Element mit der höchsten Elektronegativität. Das heißt, in allen Verbindungen zieht es die Bindungselektronen zu sich, sodass immer die Formalladung $-I$ entstehen muss.

Beispiele je nach Schülerantwort: HF, N_2F_4

- 2 $+I \quad -II \quad 0 \quad +I \quad -I \quad +III \quad -II \quad +I \quad -I \quad +II \quad +IV \quad -II \quad +I \quad -I \quad +IV \quad -II \quad +I \quad +VI \quad -II \quad -III \quad +I \quad +I \quad -I$
 $H_2O, O_2, NaCl, NO_2^-, HCl, CaCO_3, NaH, MnO_2, H_2SO_4, NH_4^+, H_2O_2$

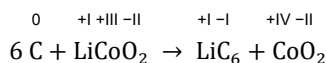


- 4 zum Beispiel:

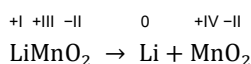
Oxidationszahl des Stickstoff-Atoms	Stickstoffverbindung	Oxidationszahl des Stickstoff-Atoms	Stickstoffverbindung
+V	HNO ₃	-I	N ₂ H ₂
+IV	NO ₂	-II	N ₂ H ₄
+III	HNO ₂	-III	NH ₃
+II	NO		
+I	N ₂ O		
0	N ₂		

- 5 zum Beispiel:

Lithium-Ionen-Akku



Lithium-Mangan-Akku



Einrichten von Redoxgleichungen

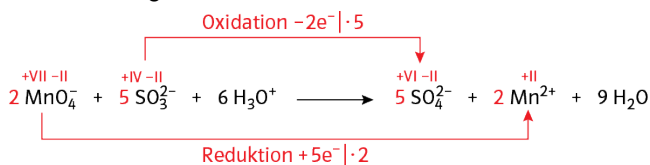
- 1 Oxidation: Abgabe von Elektronen; Reduktion: Aufnahme von Elektronen

Oxidationsmittel: Ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül), das Elektronen aufnimmt, d. h. als Elektronenakzeptor wirkt, oxidiert seinen Reaktionspartner. Man bezeichnet es deshalb als Oxidationsmittel. Ein Oxidationsmittel wird also selbst reduziert.

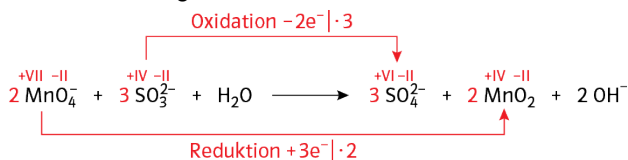
Reduktionsmittel: Ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül), das Elektronen abgibt, d. h. als Elektronendonator wirkt, reduziert seinen Reaktionspartner. Man bezeichnet es deshalb als Reduktionsmittel. Ein Reduktionsmittel wird also selbst oxidiert.

- 2
- | | | | | | | |
|-------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|---|---------------------------------|---|
| +I +VII -II | +IV -II | +I +VII -II | +II +VI -II | +I +VI -II | +I +VI -II | +III +VI -II |
| KMnO ₄ | MnO ₂ | K ₂ MnO ₄ | MnSO ₄ | K ₂ Cr ₂ O ₇ | K ₂ CrO ₄ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ |

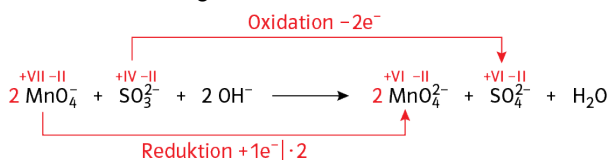
- 3 saure Lösung



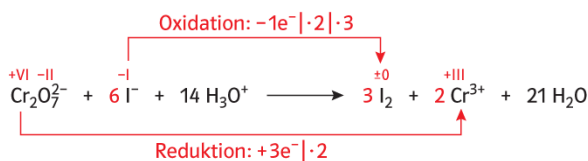
neutrale Lösung



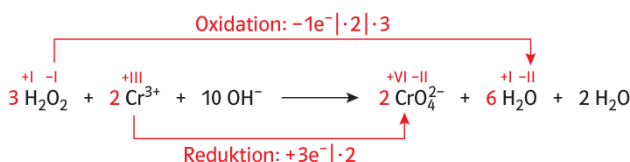
alkalische Lösung



- 4



- 5



Redoxreaktionen im Alltag

1 a) I -I



Das Fluor-Atom hat immer die Oxidationszahl -I.

Das Wasserstoff-Atom hat meistens die Oxidationszahl I.

b) I -I



Das Metall-Atom hat immer eine positive Oxidationszahl.

Bei Ionenverbindungen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung.

Die Ionenladung des Natrium-Ions ist 1+, also die Oxidationszahl I.

Die Ionenladung des Chlorid-Ions ist 1-, also die Oxidationszahl -I.

c) I V -II



Das Wasserstoff-Atom hat meistens die Oxidationszahl I.

Das Sauerstoff-Atom hat meist die Oxidationszahl -II.

Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome ist bei Molekülen null.

Daraus ergibt sich für das Stickstoff-Atom die Oxidationszahl V.

d) I -I



Das Metall-Atom hat immer eine positive Oxidationszahl.

Das Wasserstoff-Atom hat hier nicht die Oxidationszahl I, sondern -I.

Die Regel „Das Metall-Atom hat immer eine positive Oxidationszahl“ hat Vorrang vor der Regel „Das Wasserstoff-Atom hat meistens die Oxidationszahl I“.

e) I IV -II



Das Metall-Atom hat immer eine positive Oxidationszahl.

Bei Ionenverbindungen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung.

Die Ionenladung des Natrium-Ions ist 1+.

Das Sauerstoff-Atom hat meist die Oxidationszahl -II.

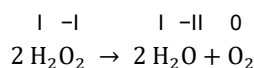
Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome ist bei einer Ionenverbindung null.

Daraus ergibt sich für das Kohlenstoff-Atom die Oxidationszahl IV.

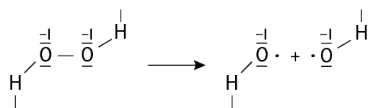
2 Zerfall des Wasserstoffperoxids in Wasser und atomaren Sauerstoff:



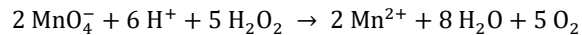
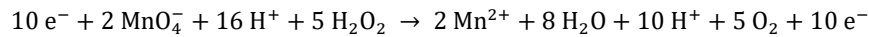
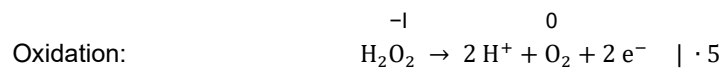
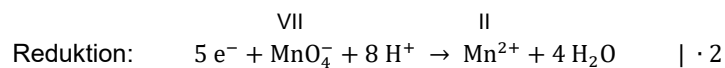
Gesamtreaktion:



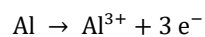
Zerfall des Wasserstoffperoxids in Hydroxyl-Radikale:



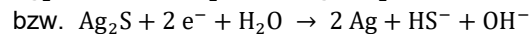
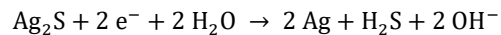
3



- 4 Bei der Anordnung zur Reinigung des angelaufenen Silberbestecks handelt es sich um eine „kurzgeschlossene“ galvanische Zelle (ein „kurzgeschlossenes“ galvanisches Element), ein Lokalelement. Aluminium-Atome aus der Aluminiumfolie werden zu Aluminium-Ionen oxidiert, diese gehen in die Lösung über:



Silber-Ionen des Silbersulfids werden zu Silber-Atomen reduziert. Aus den Sulfid-Ionen und Wasser-Molekülen bilden sich Schwefelwasserstoff-Moleküle und Hydrogensulfid-Ionen.



Wasseruntersuchung durch eine Redoxtitration

- 1 Zu der zu bestimmenden Wasserprobe wird ein Überschuss an Kaliumpermanganat-Lösung gegeben. Diese oxidiert die organischen Verschmutzungen. Die Oxidation der Verschmutzungen verläuft langsam, der Endpunkt der Verschmutzung ist schwer zu erkennen. Das noch nicht reduzierte Permanganat wird anschließend mit der Oxalsäure reduziert. Die dann übrig bleibende Oxalsäure entspricht der organischen Verschmutzung und kann mit der Permanganat-Lösung bis zu dem gut erkennbaren Endpunkt titriert werden. Die Zugabe der Schwefelsäure ist notwendig, da die Redoxreaktion in saurer Lösung abläuft. Das Erhitzen dient dazu, die Reaktion zu beschleunigen und das Kohlenstoffdioxid aus der Lösung auszutreiben. Es liegt eine Rücktitration vor.

- 2 Für die Wasserprobe mit dem Volumen $V = 0,1\text{ l}$ sind 7 ml Kaliumpermanganat-Lösung der Konzentration $c(\text{KMnO}_4) = 0,002\text{ mol/l}$ benötigt worden.

Größengleichungen für die Ermittlung der Kaliumpermanganat-Masse: $n = c \cdot V$ und $n = m/M$

$$M(\text{KMnO}_4) = 39,1\text{ g/mol} + 54,9\text{ g/mol} + 4 \cdot 16,0\text{ g/mol} = 158\text{ g/mol}$$

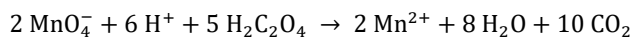
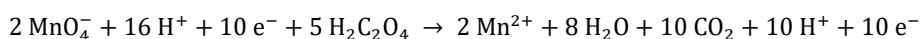
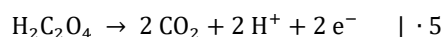
$$n(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4\text{-Lösung})$$

$$m(\text{KMnO}_4) = n(\text{KMnO}_4) / M(\text{KMnO}_4)$$

$$\begin{aligned} m(\text{KMnO}_4) &= c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4\text{-Lösung}) \cdot M(\text{KMnO}_4) \\ &= 0,002\text{ mol/l} \cdot 0,007\text{ l} \cdot 158\text{ g/mol} = 2,2 \cdot 10^{-3}\text{ g} = 2,2\text{ mg} \end{aligned}$$

Für eine Wasserprobe mit dem Volumen $V(\text{Wasserprobe}) = 1\text{ l}$ werden 22 mg Kaliumpermanganat benötigt.

- 3 Das Wasser des Gartenteichs ist leicht verschmutzt.
- 4 Bei der Reaktion zwischen Permanganat-Ionen und Oxalsäure-Molekülen werden laut der Reaktionsgleichung pro Vorgang 10 Elektronen übertragen. Von den Oxalsäure-Molekülen werden je 2 Elektronen geliefert, man benötigt also die 5-fache Stoffmenge, die Permanganat-Ionen verbrauchen jeweils 5 Elektronen, es ist also die 2-fache Stoffmenge nötig. 5 mol Oxalsäure-Moleküle sind also 2 mol Permanganat-Ionen äquivalent.

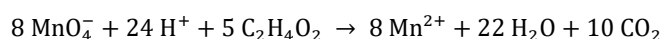
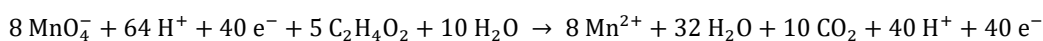
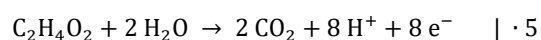


- 5 CH_3COOH , verkürzt: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Oxidationszahlen für die Atome dieser Summenformel $\overset{0}{\text{C}}_2\overset{\text{I}}{\text{H}}_4\overset{-\text{II}}{\text{O}}_2$

IV – II

Oxidationszahlen für die Atome im CO_2 : $\overset{\text{IV}}{\text{C}}\overset{-\text{II}}{\text{O}}_2$

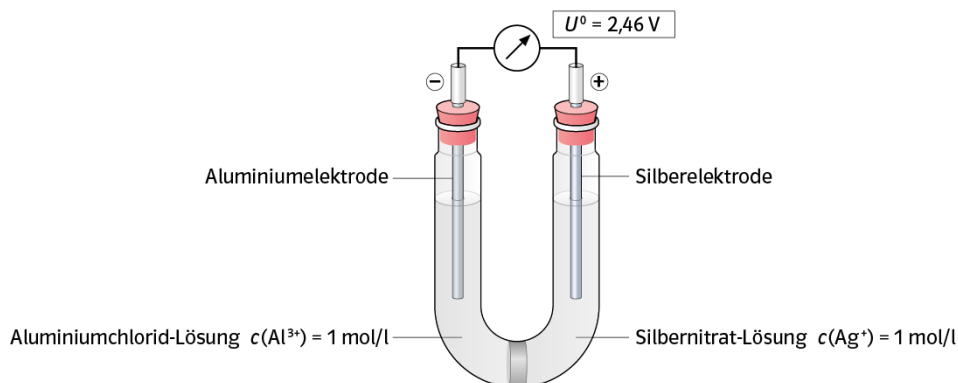
Die Kohlenstoff-Atome der Essigsäure werden also von 0 zu IV oxidiert.



Standardpotentiale und elektrochemische Spannungsreihe

- 1 Das stärkste Oxidationsmittel aus dem Ausschnitt der elektrochemischen Spannungsreihe ist Fluor.
Das stärkste Reduktionsmittel aus dem Ausschnitt der elektrochemischen Spannungsreihe ist Lithium.
- 2 Elektrolytlösung: Eine Lösung, in der Ionen den elektrischen Strom transportieren können.
Elektrode: Ein Elektronenleiter (Metall oder Graphit), der in eine Elektrolytlösung taucht, wird als Elektrode bezeichnet.
Diaphragma: Ein Diaphragma ist eine halbdurchlässige oder poröse Trennwand, welche eine rasche Vermischung der Salzlösungen (Elektrolytlösungen) verhindert, aber einen Ionenausgleich in einer galvanischen Zelle ermöglicht.
Anode: Die Anode ist die Elektrode, an der Teilchen oxidiert werden.
Kathode: Die Kathode ist die Elektrode, an der Teilchen reduziert werden.
galvanische Zelle: Eine galvanische Zelle ist eine Vorrichtung, bei der die miteinander verknüpften Teilreaktionen Oxidation und Reduktion räumlich getrennt stattfinden, sodass die Elektronenübertragung in Form von elektrischem Strom genutzt werden kann. Es kann also spontan chemische Energie in elektrische Energie in einer galvanischen Zelle umgewandelt werden.
Standardbedingungen: $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ bzw. $T = 298,15\text{ K}$, $p = 1000\text{ hPa}$, $c = 1\text{ mol/l}$
(Der frühere Standarddruck von $1013,25\text{ hPa}$ wird heute als Normaldruck bezeichnet. Auf ihn beziehen sich z. B. Dichten von Gasen und Siedetemperaturen.)
Standardwasserstoffhalbzelle: Nach internationaler Übereinkunft ist die Bezugshalbzelle für die Ermittlung von Standardpotentialen die Standardwasserstoffhalbzelle. Es handelt sich dabei um eine Platinelektrode, deren Oberfläche durch aufgebracht, fein verteiltes Platin stark vergrößert ist, um die Adsorption des Gases an deren Oberfläche zu verbessern. Diese plattinierte Platinelektrode taucht bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ in eine Lösung der Oxonium-Ionenkonzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1\text{ mol/l}$ (d. h. $\text{pH} = 0$) und wird von Wasserstoff unter einem Druck von $p = 1000\text{ hPa}$ umspült.
Standardpotential: Die Spannung zwischen einer Halbzelle unter Standardbedingungen und der Standardwasserstoffhalbzelle ist das Standardpotential.
- 3 Eisen(II)-Ionen können Brom-Moleküle reduzieren: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^-$
Bergab-Regel: Elektronen werden nur „bergab“ von dem in der Spannungsreihe höher stehenden Redoxpaar auf das in der Spannungsreihe weiter unten stehende Redoxpaar übertragen.
Unter Standardbedingungen gibt das Reduktionsmittel des Redoxpaares mit dem kleineren (negativeren) Standardpotential Elektronen an das Oxidationsmittel mit dem größeren (positiveren) Standardpotential ab.
Das in der Spannungsreihe höher stehende Reduktionsmittel reduziert das tiefer stehende Oxidationsmittel.
Blei-Atome sind unter Standardbedingungen nicht in der Lage, Zink-Ionen zu reduzieren.
Unter Standardbedingungen kann das Reduktionsmittel (Pb) des Redoxpaares (Pb/Pb^{2+}) mit dem größeren (positiveren) Standardpotential keine Elektronen an das Oxidationsmittel (Zn^{2+}) mit dem kleineren (negativeren) Standardpotential abgeben.

4



Das Daniell-Element

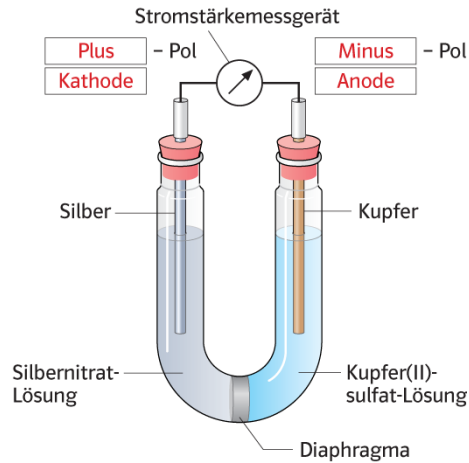
1

Welche Teilchen wandern außerhalb der Halbzellen?	Elektronenabgabe	= Sulfat-Ionen
Wodurch entstehen die Zink-Ionen?	Kationen	= Reduktion
Welche Teilchen wandern von einer Halbzelle zur anderen?	Metall-Atome	= negativ geladene Elementarteilchen
Welche Atome geben Elektronen ab?	Elektronen	= Kupfer- und Zink-Ionen
Zu welcher Elektrode wandern die Kupfer-Ionen?	Anionen	= Pluspol des galvanischen Elements
Wodurch werden die Kupfer-Ionen entladen?	Kathode	= Zink-Atome
Welches sind die positiv geladenen Ionen?	Elektronenaufnahme	= Oxidation

Galvanische Zellen

1 Anode: Oxidation: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Kathode: Reduktion: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$



2 $\Delta E^0 = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$

$$\Delta E^0 = +0,80 \text{ V} - (+0,34 \text{ V}) = 0,46 \text{ V}$$

3 Versuchsaufbau A: Dieses Experiment liefert keinen elektrischen Strom. Es handelt sich nicht um zwei getrennte Halbzellen, die leitend miteinander verbunden wurden. Eisen könnte zwar oxidiert werden und Fe^{2+} -Ionen könnten in Lösung gehen, an der Kathode könnte sich aber kein Kupfer abscheiden, da sich keine Kupfer-Ionen in der Lösung befinden. Das Experiment müsste so verändert werden, dass ein U-Rohr mit Diaphragma verwendet wird. Dieses dient dem Austausch von Ionen zwischen den Lösungen. Außerdem müsste eine Kupfersalz-Lösung in die Kupfer-Halbzelle eingefüllt werden.

Versuchsaufbau B: Bei diesem Versuchsaufbau ist eine Spannung messbar und ein elektrischer Strom kann fließen, da es sich um eine Konzentrationszelle handelt. An der Zink-Halbzelle mit der geringeren Konzentration gehen aufgrund der Lösungstension (des Lösungsdrucks) Zn^{2+} -Ionen in Lösung. Die Reduktion von Zn^{2+} -Ionen zu elementarem Zink erfolgt an der Halbzelle mit der höheren Konzentration. Durch das Diaphragma können Ionen zwischen den beiden Halbzellen ausgetauscht werden.

Mit der Nernst-Gleichung sicher umgehen

- 1 Versuch 1: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cu²⁺ (c = 0,01 mol/l) /Cu

Oxidation (Minuspole): H₂(g) + 2 H₂O(l) → 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): Cu²⁺(aq) + 2 e⁻ → Cu(s)

Versuch 2: Zn/Zn²⁺ (c = 0,01 mol/l) // H₃O⁺ (pH = 1) H₂/Pt

Oxidation (Minuspole): Zn(s) → Zn²⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻ → H₂(g) + H₂O(l)

Versuch 3: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // OH⁻ (pH = 11) /O₂/Pt

Oxidation (Minuspole): H₂(g) + 2 H₂O(l) → 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): O₂(g) + 2 H₂O(l) + 4 e⁻ → 4 OH⁻(aq)

Versuch 4: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Fe²⁺ (c = 0,01 mol/l); Fe³⁺ (c = 0,1 mol/l) /Pt

Oxidation (Minuspole): H₂(g) + 2 H₂O(l) → 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): Fe³⁺(aq) + e⁻ → Fe²⁺(aq)

Versuch 5: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cl⁻ (c = 0,005 mol/l) /Cl₂/Pt

Oxidation (Minuspole): H₂(g) + 2 H₂O(l) → 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): Cl₂(g) + 2 e⁻ → 2 Cl⁻(aq)

Versuch 6: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Mn²⁺ (c = 0,001 mol/l); MnO₄⁻ (c = 0,01 mol/l), pH = 2 /Pt

Oxidation (Minuspole): H₂(g) + 2 H₂O(l) → 2 H₃O⁺(aq) + 2 e⁻

Reduktion (Pluspol): MnO₄⁻(aq) + 8 H₃O⁺(aq) + 5 e⁻ → Mn²⁺(aq) + 12 H₂O(l)

- 2 $E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Cu}^{2+})\}$$

$$E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Zn}^{2+})\}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \cdot \lg \frac{1}{\{c^4(\text{OH}^-)\}} = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{OH}^-)\}$$

$$= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \cdot \text{pOH}$$

$$= E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059 \cdot (14 - \text{pH})$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \frac{\{c(\text{Fe}^{3+})\}}{\{c(\text{Fe}^{2+})\}}$$

$$E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{1}{\{c^2(\text{Cl}^-)\}} = E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cl}^-)\}$$

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}}$$

- 3 $E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} = -0,059 \text{ V} \cdot 1 \approx -0,06 \text{ V}$

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,01 = 0,34 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \approx 0,28 \text{ V}$$

$$E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,01 = -0,76 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \approx -0,82 \text{ V}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \cdot (14 - \text{pH}) = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot 3 \approx 0,58 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,77 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \approx 0,83 \text{ V}$$

$$E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg 0,005 = 1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot (-2,3) \approx 1,5 \text{ V}$$

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}}$$

$$\{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\} = 10^{-8\text{pH}} = 10^{-8 \cdot 2} = 10^{-16}$$

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{0,01 \cdot 10^{-16}}{0,001} \approx 1,49 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot (-15) \approx 1,31 \text{ V}$$

Versuch 1: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cu²⁺ (c = 0,01 mol/l) /Cu

$$\Delta E = 0,28 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,34 \text{ V}$$

Versuch 2: Zn/Zn²⁺ (c = 0,01 mol/l) // H₃O⁺ (pH = 1) H₂/Pt

$$\Delta E = -0,06 \text{ V} - (-0,82 \text{ V}) = 0,76 \text{ V}$$

Versuch 3: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // OH⁻ (pH = 11) /O₂/Pt

$$\Delta E = 0,58 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,64 \text{ V}$$

Versuch 4: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Fe²⁺ (c = 0,01 mol/l); Fe³⁺ (c = 0,1 mol/l) /Pt

$$\Delta E = 0,83 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 0,89 \text{ V}$$

Versuch 5: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Cl⁻ (c = 0,005 mol/l) /Cl₂/Pt

$$\Delta E = 1,5 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 1,56 \text{ V}$$

Versuch 6: Pt/H₂/H₃O⁺ (pH = 1) // Mn²⁺ (c = 0,001 mol/l), MnO₄⁻ (c = 0,01 mol/l), pH = 2 /Pt

$$\Delta E = 1,31 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 1,37 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} 4 \quad a) \quad E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) &= 1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot \{c^8(\text{H}_3\text{O}^+)\}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}} \\ &= 1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}} \end{aligned}$$

Beispiel 1: c(MnO₄⁻) = 0,01 mol/l, c(Mn²⁺) = 0,01 mol/l, pH = 1

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 1,49 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10^{-8} = 1,49 \text{ V} - 0,096 \text{ V} \approx 1,39 \text{ V}$$

Beispiel 2: c(MnO₄⁻) = 0,01 mol/l, c(Mn²⁺) = 0,01 mol/l, pH = 5

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 1,49 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10^{-40} = 1,49 \text{ V} - 0,48 \text{ V} = 1,01 \text{ V}$$

Das Redoxpotential hängt stark vom pH-Wert ab.

$$\begin{aligned} b) \quad E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) &= 1,49 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{\{c(\text{MnO}_4^-)\} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{\{c(\text{Mn}^{2+})\}} \\ &= 1,49 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10^{-24} = 1,49 \text{ V} - 0,288 \text{ V} \approx 1,20 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cl}^-)\} = 1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg 1 = 1,36 \text{ V}$$

$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) < E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) \Rightarrow$ Die Reaktion findet nicht statt.

$$5 \quad \Delta E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \{c(\text{Ag}^+)\} - \left(E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{Zn}^{2+})\} \right)$$

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,06 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Ag}^+)\} = \Delta E + E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Zn}^{2+})\}$$

$$\lg \{c(\text{Ag}^+)\} = \frac{\Delta E + E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + 0,03 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Zn}^{2+})\} - E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)}{0,06 \text{ V}}$$

$$= \frac{1,30 \text{ V} - 0,76 \text{ V} + 0,03 \text{ V} \cdot \lg 0,01 - 0,80 \text{ V}}{0,06 \text{ V}} = \frac{-0,32 \text{ V}}{0,06 \text{ V}} = -5,33$$

$$\Rightarrow \{c(\text{Ag}^+)\} = 1 \cdot 10^{-5,33} \Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-5,33} \text{ mol/l} \Rightarrow 4,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$6 \quad \text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+ (\text{pH} = 1) // \text{Cl}^- (c = 0,1 \text{ mol/l}) / \text{Cl}_2/\text{Pt}$$

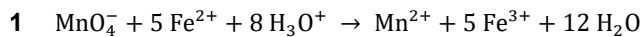
$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} = -0,059 \text{ V} \cdot 1 \approx -0,06 \text{ V}$$

$$E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg 0,1 \approx 1,42 \text{ V}$$

$$\Delta E = 1,42 \text{ V} - (-0,06 \text{ V}) = 1,48 \text{ V}$$

Um die Elektrolyse zu erzwingen, ist mindestens eine Spannung von 1,48 V erforderlich.

Bestimmung von Eisen(II)-Ionen in einem Medikament



- 2 Es handelt sich um eine Redoxreaktion, weil die Oxidationsstufe der Mn-Atome in den Permanganat-Ionen von +VII auf +II in den Mangan(II)-Ionen sinkt. Die Mangan-Teilchen werden also reduziert. Gleichzeitig steigt die Oxidationszahl der Eisen-Ionen von +II auf +III. Die Eisen-Ionen werden also oxidiert.

3 $\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1}{5}$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$$

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 5 \cdot 0,02 \text{ mol/l} \cdot 0,018 \text{ l} \cdot 55,85 \text{ g/mol} \\ &= 0,1 \text{ g} \end{aligned}$$

4 $U = \Delta E = E(\text{Pluspol}) - E(\text{Minuspole})$

Nernst-Gleichung für Metallhalbzellen: $E(\text{M}/\text{M}^{z+}) = E^0(\text{M}/\text{M}^{z+}) + 0,059 \text{ V}/z \cdot \lg\{c(\text{M}^{z+})\}$

$$\Delta E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\Delta E - E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = -E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$$

gesucht: $c(\text{Fe}^{2+})$

$$0,743 \text{ V} - (0,34 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/2 \cdot \lg 10^{-2}) = -(-0,41 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/2 \cdot \lg c(\text{Fe}^{2+}))$$

$$0,743 \text{ V} - 0,281 \text{ V} - 0,41 \text{ V} = -0,059 \text{ V}/2 \cdot \lg c(\text{Fe}^{2+})$$

$$0,052 \text{ V} = -0,059 \text{ V}/2 \cdot \lg c(\text{Fe}^{2+})$$

$$-(0,052 \text{ V} \cdot 2)/0,059 \text{ V} = \lg c(\text{Fe}^{2+})$$

$$10^{-1,76} \text{ mol/l} = c(\text{Fe}^{2+})$$

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 10^{-1,76} \text{ mol/l} \cdot 55,85 \text{ g/mol} \\ &= 0,971 \text{ g/l} \end{aligned}$$

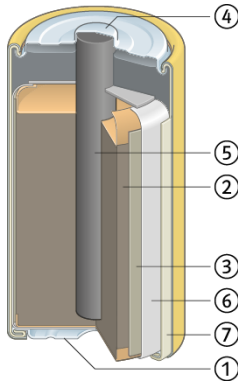
$$m(\text{Eisen-Ionen}) \text{ in } 100 \text{ ml Lösung} = 0,0971 \text{ g} = 97,1 \text{ mg}$$

Diese Eisenkapsel enthält also 97,1 mg Eisen-Ionen.

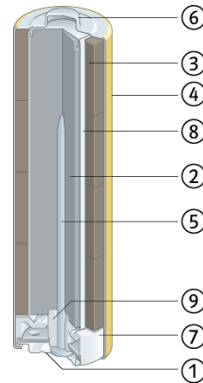
- 5 Aus dem Ergebnis der Redoxtitration geht hervor, dass eine Kapsel 100 mg Eisen(II)-Ionen enthält. Dieses entspricht der Herstellerangabe. Aus der potentiometrischen Analyse geht hervor, dass eine Kapsel 97,1 mg Eisen(II)-Ionen enthält. Dieses Ergebnis entspricht auch weitgehend der Herstellerangabe. Die voneinander abweichenden Ergebnisse können unterschiedliche Ursachen haben:
- Messfehler
 - Abweichungen durch Rundungen bei den Berechnungen
 - Die Kapseln enthalten nicht alle genau gleich viele Eisen(II)-Ionen.

Vergleich zweier Batterietypen

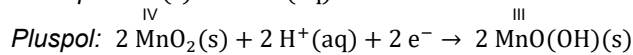
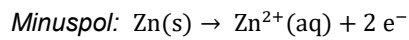
1 Leclanché-Batterie:



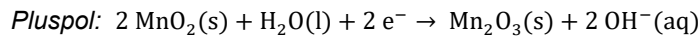
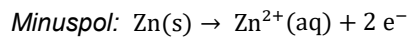
Alkali-Mangan-Batterie:



2 Leclanché-Batterie:



Alkali-Mangan-Batterie:



- 3 Bei der Leclanché-Batterie werden die gebildeten Zink-Ionen durch die Elektrodenreaktion aus der Lösung entfernt. Dies ist ein Vorteil, da sich nach Belastung der Batterie das Elektrodenpotential am Minuspol wieder einstellt. Ein Nachteil ist, dass sich der Niederschlag auf den Elektroden absetzt und dadurch der Widerstand in der Batterie erhöht wird.

Bei der Alkali-Mangan-Batterie sorgt die größere Elektrodenoberfläche (Zink-Pulver) für höhere Entladungsströme. Der Becher ist nicht an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt, daher hat diese Batterie eine höhere Auslaufsicherheit. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige Erstarrungstemperatur des Elektrolyten, wodurch die Batterie auch bei sehr tiefen Temperaturen eingesetzt werden kann.

Herleitung der Faraday-Gesetze

1 Herleitung des Faraday-Gesetzes

Aus der Physik ist der Zusammenhang zwischen Ladung Q , Stromstärke I und Zeit t bekannt:

$$Q = I \cdot t$$

Zur Reduktion von N Ionen zu N Atomen brauchen wir $N \cdot z$ Elektronen, wobei z den Faktor der Ionenladung angibt.

Ein Elektron trägt die Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Daraus ergibt sich eine Gesamtladung von:

$$Q = N \cdot z \cdot e$$

Die Anzahl N ersetzen wir durch $n \cdot N_A$:

$$Q = n \cdot N_A \cdot z \cdot e$$

Den Faktor $N_A \cdot e$ fasst man zusammen als Faraday-Konstante F .

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

Mit dem Zusammenhang $Q = I \cdot t$ folgt:

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F$$

Umgeformt ergibt sich für die Stoffmenge:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

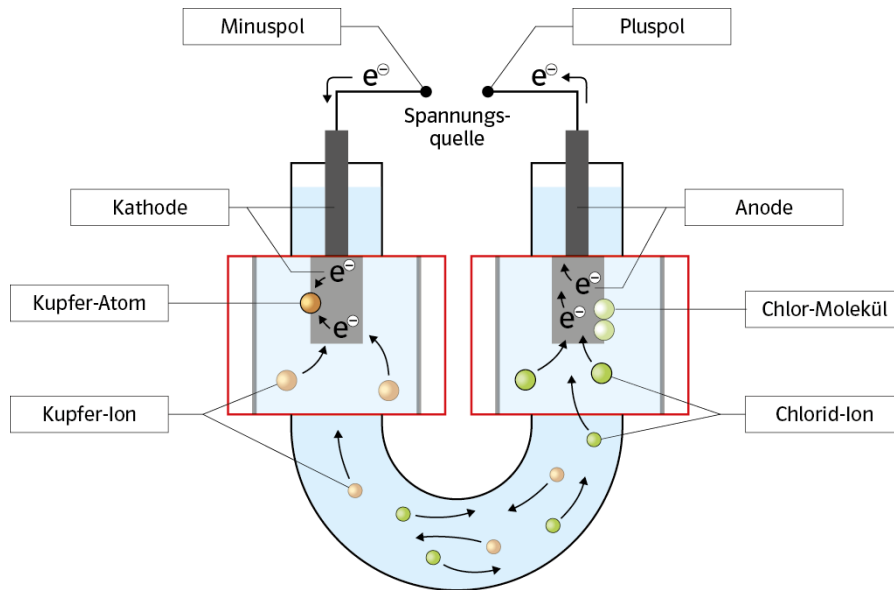
Mithilfe der molaren Masse $M = \frac{m}{n}$ ergibt sich die Masse m des Stoffes, der durch die Elektrolyse abgeschieden wird:

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

Elektrolyse

1 siehe Lösung zu Aufgabe 2.

2

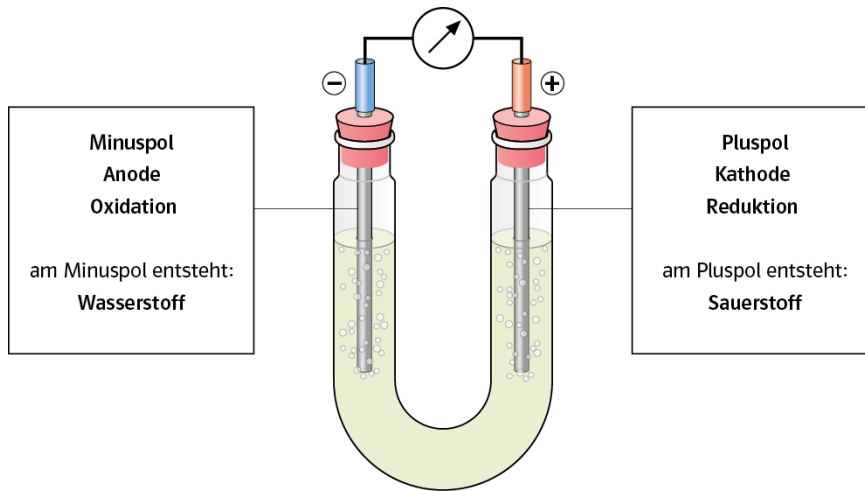


3 Anode: $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$
Kathode: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
Gesamtgleichung: $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Cu}(\text{s})$

4 Durch das Anlegen der Spannung an den Elektroden kommt es an der Kathode zu einem Überschuss an Elektronen. Von der negativen Ladung angezogene Kupfer-Ionen wandern zur Kathode. An der Anode kommt es entsprechend zu einem Überschuss an Elektronen, sodass die Chlorid-Ionen in die Richtung der (positiven) Anode wandern. An der Kathode werden die Kupfer-Ionen reduziert, es entstehen Kupfer-Atome. An der Anode reagieren jeweils zwei Chlorid-Ionen nach einer Oxidation zu einem Chlor-Molekül. Die Elektronen fließen zum Pluspol der Spannungsquelle.

Elektrolyse einer Natriumsulfat-Lösung

1



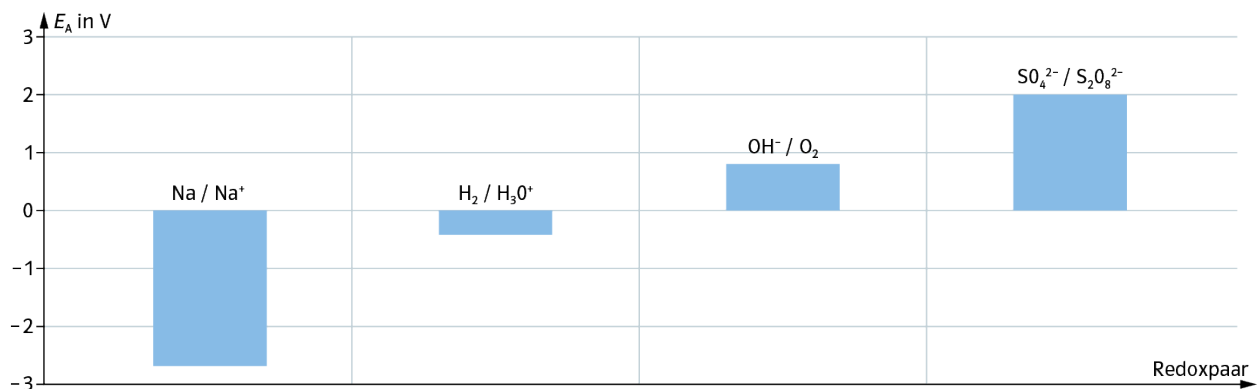
2 Die Abscheidungspotentiale betragen:

$$E_A(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2,71 \text{ V}$$

$$E_A(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 2,00 \text{ V}$$

$$E_A(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,41 \text{ V}$$

$$E_A(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,81 \text{ V}$$



3 Die Zersetzungsspannungen betragen:

$$U_Z = E_A(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E_A(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 1,22 \text{ V}$$

$$U_Z = E_A(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - E_A(\text{Na}/\text{Na}^+) = 4,71 \text{ V}$$

$$U_Z = E_A(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - E_A(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 2,41 \text{ V}$$

$$U_Z = E_A(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E_A(\text{Na}/\text{Na}^+) = 3,52 \text{ V}$$

Bei der Elektrolyse der Natriumsulfat-Lösung entstehen Wasserstoff und Sauerstoff, daher kommt es zur Gasentwicklung an den Elektroden.

Die Indikatorfärbungen sind darauf zurückzuführen, dass am Pluspol Hydroxid-Ionen reagieren und die Oxonium-Ionen nicht. Dadurch gibt es einen Überschuss an Oxonium-Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers, der einen sauren pH-Wert verursacht. Dieser wird durch den Indikator angezeigt.

Am Minuspol reagieren Oxonium-Ionen und es entsteht ein Überschuss an Hydroxid-Ionen. Daher liegt der pH-Wert im alkalischen Bereich, was durch die blaue Indikatorfarbe angezeigt wird.

- 4 Die Natriumchlorid-Schmelze darf kein Wasser enthalten, da das Abscheidungspotential von Wasserstoff deutlich geringer ist als das von Natrium. Es würde also kein Natrium, sondern Wasserstoff entstehen.

Hilfe 1

Überlegen Sie sich, wie es zur Färbung am Minuspol bzw. Pluspol kommt. Gehen Sie dazu vom Autoprotolysegleichgewicht des Wassers aus. Welche Ionen sind im Überschuss vorhanden, sodass es zur entsprechenden Farbe des Indikators kommt?

Anwort 1

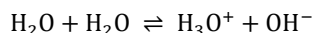
Autoprotolysegleichgewicht des Wassers:

Rotfärbung des Indikators:

Überschuss an Oxonium-Ionen

Blaufärbung des Indikators:

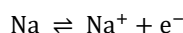
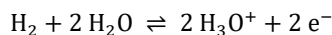
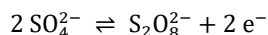
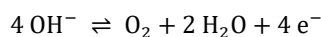
Überschuss an Hydroxid-Ionen

**Hilfe 2**

Überlegen Sie nun, warum auf jeder Seite eine Sorte von Ionen im Überschuss vorliegt. Beachten Sie dabei die möglichen Teilreaktionen.

Anwort 2

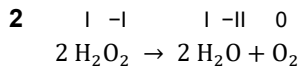
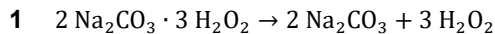
Die Oxonium-Ionen reagieren an der Kathode zu Wasserstoff und Wasser. Die Hydroxid-Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers reagieren nicht. Die Hydroxid-Ionen reagieren an der Anode zu Sauerstoff und Wasser. Die Oxonium-Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers reagieren nicht.



Gewinnung von Metallen – Schmelzflusselektrolyse

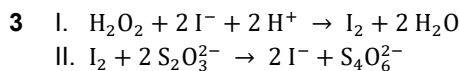
- 1 Kupfer(I)-oxid: Cu_2O , Kupfer(II)-oxid: CuO , Eisen(III)-oxid: Fe_2O_3 , Aluminiumoxid: Al_2O_3 , Calciumchlorid: CaCl_2 , Calciumfluorid: CaF_2
- 2 Kathode: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$
Anode: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$
Gesamtreaktion: $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$
Der entstehende Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff der Graphitanode:
 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ bzw. $2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$
- 3 Anode: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
Kathode: $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$
Gesamtreaktion: $2 \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2$
Reaktion mit Wasser: $\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
- 4 Durch Reaktion von Aluminium mit Säuren entstehen Wasserstoff und Aluminium-Ionen. Der Wasserstoff entweicht, deshalb die Gasbildung. Die Aluminium-Ionen gehen in Lösung, die Folie zersetzt sich.
 $2 \text{Al} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Bleichmittel in Reinigern und Waschmitteln



Die Sauerstoff-Atome aus den H_2O_2 -Molekülen werden zum Teil reduziert (Oxidationszahl sinkt von $-I$ auf $-II$) und zum Teil oxidiert (Oxidationszahl steigt von $-I$ auf 0).

Hinweis: Es liegt hier eine Disproportionierung vor. Aus einem Edukt eines gleichen Elementes „mittlerer“ Oxidationszahl werden zwei Produkte dieses Elementes gebildet. Wobei eines der Produkte eine höhere und das andere eine niedrigere Oxidationszahl besitzt. Das Edukt tritt somit gleichzeitig als Oxidations- und als Reduktionsmittel auf.



$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n(\text{I}_2)} = 1 \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{I}_2)$$

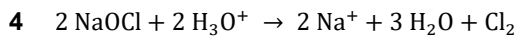
$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,0218 \text{ l} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

In 100 ml Lösung beträgt die Stoffmenge: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

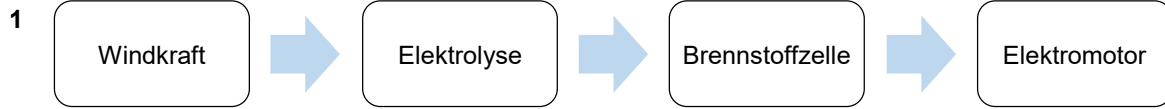
$$m = n \cdot M = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 34 \text{ g/mol} = 0,3706 \text{ g}$$

$$w = \frac{0,3706 \text{ g}}{9,46 \text{ g}} = 0,039 = 3,9 \%$$



Das Natriumhypochlorit reagiert mit sauren Lösungen unter Bildung des giftigen Chlors. Auch Kalkreiniger sind in der Regel saure Lösungen.

Energiewirkungsgrade – Wasserelektrolyse und Brennstoffzelle



2 **Hilfe 1:**

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}$$
$$V_m = 24\,000 \text{ ml/mol}$$

Hilfe 2:

$$E_{\text{H}_2} = 286 \text{ kJ/mol} \cdot n_{\text{H}_2}$$

Energiewirkungsgrad des Elektrolyseurs:

$$E_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot 286 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{H}_2} = \frac{6,7 \text{ ml}}{24\,000 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 286 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{H}_2} = 79,84 \text{ J}$$

$$E_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$$

$$E_{\text{el}} = 1,6 \text{ V} \cdot 0,3 \text{ A} \cdot 180 \text{ s}$$

$$E_{\text{el}} = 86,4 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s}$$

$$E_{\text{el}} = 86,4 \text{ J}$$

$$\eta_{\text{Elektrolyse}} = \frac{79,84 \text{ J}}{86,4 \text{ J}} = 0,924$$

Der Energiewirkungsgrad der Elektrolyse beträgt 92,4 %.

Energiewirkungsgrad der Brennstoffzelle:

$$E_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$$

$$E_{\text{el}} = 0,803 \text{ V} \cdot 0,234 \text{ A} \cdot 180 \text{ s}$$

$$E_{\text{el}} = 33,82 \text{ J}$$

$$E_{\text{H}_2} = n(\text{H}_2) \cdot 286 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{H}_2} = \frac{6,2 \text{ ml}}{24\,000 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{H}_2} = 73,88 \text{ J}$$

$$\eta_{\text{Brennstoffzelle}} = \frac{E_{\text{el}}}{E_{\text{H}_2}} = \frac{33,82 \text{ J}}{73,88 \text{ J}} = 0,46$$

Der Energiewirkungsgrad der Brennstoffzelle beträgt 46 %.

3 Individuelle Lösung

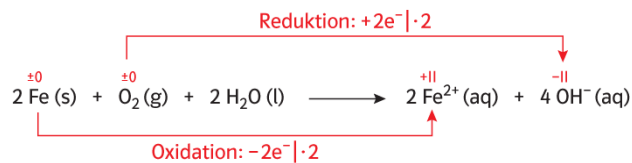
4

$$\eta_{\text{Gesamt}} = \eta_{\text{Windkraft}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyse}} \cdot \eta_{\text{Brennstoffzelle}} \cdot \eta_{\text{Elektromotor}} = 0,2019 \rightarrow 20,19\%$$

Ein Problem der Technologie ist die Herstellung und der Transport des Wasserstoffs. Die Infrastruktur dazu ist noch schlecht ausgebaut und es gibt auch nur wenige Wasserstofftankstellen. Ein anderes Problem ist der bis jetzt hohe Preis der Fahrzeuge im Vergleich zu konventionellen Antrieben.

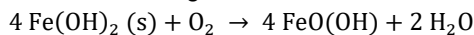
Korrosion und Korrosionsschutz

- 1 Zur Korrosion von Eisen müssen zwei Bedingungen vorliegen: Das Eisen muss Kontakt mit Wasser und mit Sauerstoff haben.
- 2 Aus den Versuchsbeobachtungen mit dem unbehandelten Eisennagel kann man schließen, dass Fe^{2+} -Ionen und OH^- -Ionen gebildet wurden.

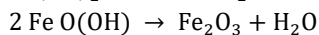
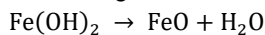


- 3 Fe^{2+} -Ionen und OH^- -Ionen treffen aufeinander und es bildet sich ein poröser Niederschlag aus Eisen(II)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$).

Bei Kontakt mit gelöstem Sauerstoff entsteht vor allem Eisen(III)-hydroxid-oxid



Durch Abgabe von Wasser entstehen aus den Hydroxiden Oxide (Eisen(II)-oxid und Eisen(III)-oxid)



Rost ist ein Gemisch aus Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid und Kristallwasser.

- 4 Ansatz Zink: Wird das Eisen komplett verzinkt, so stellt dies einen wirksamen Korrosionsschutz dar. Zink bildet eine schützende Oxidschicht und wird deshalb nicht weiter korrodiert (Passivierung). Auch wenn es zu Rissen in der Zink/Zinkoxidschicht kommt, bleibt das Eisen immer noch geschützt, da sich mit Zink ein Lokalelement bildet. Zink, das unedler ist als Eisen, wirkt als Opferanode. Deshalb bilden sich Zn^{2+} -Ionen an der Opferanode und OH^- -Ionen am Eisennagel.

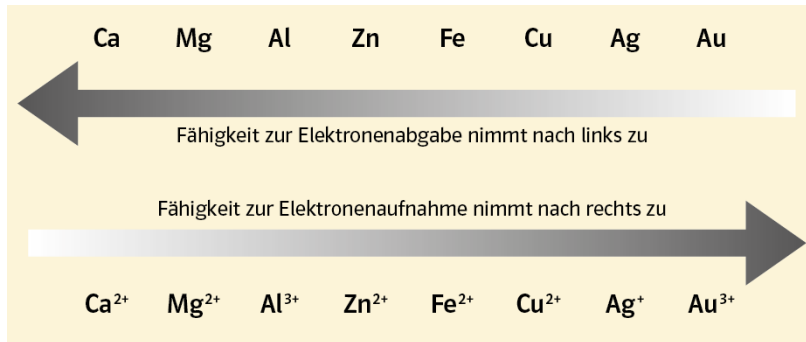
Ansatz Kupfer: Kupfer ist edler als Eisen. Solange die Kupferschicht intakt bleibt und das Eisen vollständig bedeckt, verhindert die Schicht das Rosten des Eisens. Ist das Kupfer der Witterung ausgesetzt, wie es der Einsatz als Gartentor vermuten lässt, dann korrodiert es ebenfalls. Es bildet ein Gemisch aus Kupfersalzen, die jedoch wasserunlöslich sind und somit einen Schutz vor weiterer Korrosion darstellen. Kommt es jedoch zur Bildung von Rissen in der Kupferschicht, dann verhindert es das Rosten nicht, sondern beschleunigt sogar die Korrosion des Eisens durch die Bildung eines Lokalelements. Das edlere Metall Kupfer bildet dabei die Lokalkathode. An der Eisenanode gehen Fe^{2+} -Ionen in Lösung. Die freiwerdenden Elektronen werden auf die Kupfer-Ionen übertragen.

Ansatz Lackierung: Die vollständige Lackierung stellt einen brauchbaren Korrosionsschutz von Eisen dar. Kommt es allerdings zu Rissen in der Lackschicht, wird das Rosten an den unlackierten Stellen nicht verhindert.

Schlussfolgerung: Die kostengünstigste Möglichkeit, das Gartentor vor dem Rosten zu schützen, wird durch eine Lackierung erreicht. Diese ist jedoch nicht dauerhaft und falls es zu Beschädigungen im Lack kommen sollte, gibt es keinen Schutz vor Korrosion. Um einen dauerhaften Schutz zu erhalten, sollte man das Tor verzinken. In diesem Fall wird das Rosten durch die Bildung eines Lokalelements auch dann verhindert, wenn es zu Beschädigungen in der Zinkschicht kommen sollte.

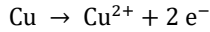
Redoxreaktionen und Elektrochemie – Lösungen

Hilfe für Aufgabe 4: Auszug aus der Redoxreihe der Metalle

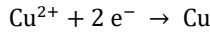


Korrosionsschutz durch Galvanisieren

- 1 Beim Verkupfern eines Gegenstandes durch Galvanisieren werden an der Anode Kupfer-Atome aus dem Kupferblech zu Kupfer-Ionen oxidiert.



An der Kathode werden Kupfer-Ionen zu Kupfer-Atomen reduziert.



Die Kupfer-Ionen-Konzentration der Elektrolytlösung bleibt konstant.

- 2 a) Faraday-Gesetz:

Um 1 mol Ionen mit der Ladungszahl $z = 1$ zu entladen, ist die Ladung $Q = 1 \text{ mol} \cdot 1 \cdot F$ erforderlich.

Es gilt: $Q = n \cdot z \cdot F$

Für die Reduktion der Kupfer-Ionen gilt:

$$I \cdot t = \frac{m(\text{Kupfer})}{M(\text{Cu})} \cdot 2 \cdot F$$

$$m(\text{Kupfer}) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Cu})}{2 F} = \frac{0,2 \text{ A} \cdot 5 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} \cdot 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,186 \text{ g}$$

b) $\rho = \frac{m}{V}$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = d \cdot A$$

$$d = \frac{m}{A \cdot \rho}$$

$$\text{Dicke der Kupferschicht auf der Kathode: } d = \frac{1,186 \text{ g}}{1 \text{ cm}^2 \cdot 8,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,133 \text{ cm} = 1,33 \text{ mm}$$

- 3 Wenn die Zinkschicht des Gegenstandes aus Stahl an feuchter Luft beschädigt ist, setzt Korrosion ein. Es liegt eine kurzgeschlossene galvanische Zelle (Lokalelement) vor. Zink ist ein unedleres Metall als Eisen.

$$E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}; E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$$

Das Kondensat der feuchten Luft ist die Elektrolytflüssigkeit.

Die Zink-Atome werden zunächst oxidiert. Diese Reaktion schützt also die Stahlschicht vor der Oxidation der Eisen-Atome.

Wenn die Zinnschicht des Gegenstandes aus Stahl an feuchter Luft beschädigt ist, setzt Korrosion ein.

Es liegt eine kurzgeschlossene galvanische Zelle (Lokalelement) vor. Zinn ist ein edleres Metall als Eisen.

$$E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,14 \text{ V}; E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$$

Das Kondensat der feuchten Luft ist die Elektrolytflüssigkeit.

Die Eisen-Atome werden zunächst oxidiert. Die Zinnschicht schützt also die Stahlschicht nicht mehr vor der Oxidation der Eisen-Atome.

Redox-Flow-Zellen

1 Laden:

Minuspol, Reduktion, Kathode: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
Pluspol, Oxidation, Anode: $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$

Entladen:

Minuspol, Oxidation, Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Pluspol, Reduktion, Kathode: $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$

2 $\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) = E^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 1,07 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,83 \text{ V}$

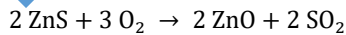
- 3 Der große Vorteil ist, dass die Tanks in der Größe beliebig skaliert werden können. Damit sind Redox-Flow-Zellen beliebig skalierbare Speicher, die eine unterbrechungsfreie Stromversorgung garantieren können. Außerdem gibt es praktisch keine Selbstentladung, da die Reaktionspartner in getrennten Tanks aufbewahrt werden.

Großtechnische Elektrolysen

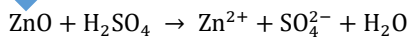
1 Zinkblende (Zinksulfid)



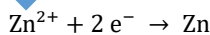
Rösten



Überführen des Zinkoxids
in lösliches Zinksulfat



Elektrolyse



2 $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

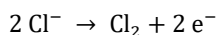
Zur Reduktion von 1 mol der dreifach positiv geladenen Aluminium-Ionen ist eine Ladungsmenge von:

$$Q = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 = 289455 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ erforderlich.}$$

$$n(\text{Al}) = m(\text{Aluminium} - \text{Portion}) / M(\text{Al}) = 1 \text{ t} / 27 \text{ g/mol} = 37037 \text{ mol}$$

$$Q = 289455 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 37037 \text{ mol} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$W = 4,5 \text{ V} \cdot 1,1 \cdot 10^{10} \text{ A} \cdot \text{s} = 4,95 \cdot 10^{10} \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = (4,95 \cdot 10^{10}) / (1000 \cdot 3600) \text{ kWh} \\ = 14000 \text{ kWh}$$



Zur Oxidation von 2 mol der einfach negativ geladenen Chlorid-Ionen ist eine Ladungsmenge von:

$$Q = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2 = 192970 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ erforderlich.}$$

$$n(\text{Cl}_2) = m(\text{Chlor} - \text{Portion}) / M(\text{Cl}_2) = 1 \text{ t} / 71 \text{ g/mol} = 13889 \text{ mol}$$

$$Q = 192970 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 13889 \text{ mol} = 2,7 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$W = 3,5 \text{ V} \cdot 2,7 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{s} = 9,45 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \\ = (9,45 \cdot 10^9) / (1000 \cdot 3600) \text{ kWh} = 2625 \text{ kWh}$$

3 Stromkosten für die elektrolytische Gewinnung von 1 t Aluminium:

$$14000 \text{ kWh} \cdot 0,08 \text{ Euro/kWh} = 1120 \text{ Euro}$$

Stromkosten für die elektrolytische Gewinnung von 1 t Chlor:

$$2625 \text{ kWh} \cdot 0,08 \text{ Euro/kWh} = 210 \text{ Euro}$$

4 Die Stromkosten für die Gewinnung von Chlor und insbesondere Aluminium sind sehr hoch.

Die Elektrolysen stellen auch nur einen Teil des Energieaufwands dar, allerdings den größten.

Bei einem Haushalt mit vier Personen geht man in Deutschland von einem durchschnittlichen „Stromverbrauch“ von 4000 kWh im Jahr aus.

Steigende Kosten für den elektrischen Strom wirken sich auf die Gewinnung von Stoffen durch großtechnische Elektrolysen ganz erheblich aus, da Energiepreise ein zentraler Faktor für die Wettbewerbsfähigkeit vieler deutscher Unternehmen sind. Zur Finanzierung der Energiewende werden die Kosten der Förderung erneuerbarer Energien in Deutschland vorwiegend über die Energiepreise, insbesondere die Strompreise, auf die Endverbraucher umgelegt. Eine große Anzahl von Umlagen sowie die Stromsteuer erhöhen den Strompreis und damit die Stromkosten. Um die Belastungen insbesondere für die energieintensive Industrie zu begrenzen, hat die deutsche Bundesregierung – wie auch Regierungen anderer Länder – unterschiedliche Ausnahmeregelungen geschaffen.

Deutschland erhebt im Vergleich zu anderen Industrieländern besonders viele und hohe Steuern und Umlagen. Ohne diese „Subventionen“ wären die Strompreise für einzelne Unternehmen deutlich höher. Wenn deutsche energieintensive Betriebe nicht mehr wettbewerbsfähig sind, müssten sie schließen oder ins Ausland verlagert werden. Die Arbeitsplätze und das Know-how dieser Betriebe und Industrien gingen verloren.

- 1 Material, aus dem viele Elektroden bestehen
- 2 Elektrode, an der die Oxidation stattfindet
- 3 Wird durch Zufuhr elektrischer Energie erzwungen
- 4 Einheit der Spannung
- 5 Poröse Trennwand
- 6 Fähigkeit von Metallen, als Ionen in Lösung zu gehen
- 7 Leiten in Schmelzen und Lösungen den elektrischen Strom
- 8 Wichtige Gleichung der Elektrochemie
- 9 Bilden in Lösung meist Anionen
- 10 Element leistungsfähiger Akkumulatoren
- 11 Elektrode, an der Teilchen reduziert werden
- 12 Eine Form des Korrosionsschutzes
- 13 Aufnahme von Elektronen
- 14 Elektronenleiter, der in eine Elektrolytlösung taucht
- 15 Transportiert in Metallen den elektrischen Strom
- 16 Primärzellen

