

Zellspannungen und Standard-Halbzellenpotenziale E^0

So wie sich eine Redoxreaktion in die beiden Halbreaktionen Oxidation und Reduktion zerlegen lässt, setzt sich die Spannung eines Elektrochemischen Elements oder einer Elektrolyseapparatur aus den beiden Halbzellspannungen zusammen. Bekanntlich können Oxidation und Reduktion nicht getrennt unabhängig von einander ablaufen, sondern nur im Rahmen einer Redoxreaktion. Zur experimentellen Ermittlung der Halbzellenpotenziale benötigt man immer einen Reaktionspartner; dazu hat man das **Wasserstoffhalbelement** als Standard festgelegt. Man konstruiert also ein Galvanisches Element aus einer Halbzelle (Elektrode) eines bestimmten chemischen Elements, eines Metalls oder eines Nichtmetalls, und misst gegenüber der **Standard-Wasserstoffelektrode als Referenz**, deren Potenzial man als 0,00 V definiert hat.

Ein solches Galvanisches Messelement mit Wasserstoffelektrode als Referenz liefert dann mit seinem messbaren Spannungswert U die gesuchten Halbzellenpotenziale E_{Ox} und E_{Red} für die Oxidation und Reduktion

Das Potenzial der Oxidationshalbzelle ist dann:

$$E_{\text{Ox}} = U(\text{Messelement}) - (E_{\text{Wasserstoff}}) = U(\text{Messelement}) - 0,00 \text{ V} \Rightarrow$$

$$E^0 = U(\text{Messelement}) \quad \text{Merke: stärkere Ox.mittel=bessere } e^- \text{-Akzeptoren als } H^+ \text{ haben ein positives } E^0$$

Das Potenzial der Reduktionshalbzelle ist:

$$E_{\text{Red}} = -U(\text{Messelement}) - (E_{\text{Wasserstoff}}) = -U(\text{Messelement}) - 0,00 \text{ V} \Rightarrow$$

$$E^0 = -U(\text{Messelement}) \quad \text{Merke: stärkere Red.mittel=bessere } e^- \text{-Donatoren als } H_2 \text{ haben ein negatives } E^0$$

Praktische Bedeutung der Standard-Halbzellenpotenziale:

man kann damit:

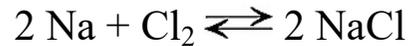
- vorhersagen ob eine Redoxreaktion galvanisch Strom liefern kann ($E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}} > 0$)
- berechnen, welche Spannung ein galvanisches Element liefern kann $U = E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}}$
- berechnen welche Spannung (die Zersetzungsspannung) man für eine Elektrolyse mindestens anlegen muss, damit diese ablaufen kann $U_{\text{Zersetzung}} = |E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}}|$

Spannungsreihe der Elemente: Standard-Halbzellenpotenziale

Reduktionsmittel Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidationsmittel + $n e^-$ Oxidierter Form	Standardnormalpotenzial E^0 (Volt)
grau: Metallreihe		blau: Nichtmetallreihe	Sonderstellung: Wasserstoff
Li		$Li^+ + e^-$	-3,04
K		$K^+ + e^-$	-2,92
Ca		$Ca^{2+} + 2e^-$	-2,82
Na		$Na^+ + e^-$	-2,71
Mg		$Mg^{2+} + 2e^-$	-2,34
Al		$Al^{3+} + 3e^-$	-1,67
Zn		$Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76
S^{2-}		$S + 2e^-$	-0,67
Fe		$Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
Ni		$Ni^{2+} + 2e^-$	-0,25
Pb		$Pb^{2+} + 2e^-$	-0,13
$H_2 + 2 H_2O$		$2 H_3O^+ + 2e^-$	0,00
Cu		$Cu^{2+} + 2e^-$	0,35
$2 J^-$		$J_2 + 2e^-$	0,53
Ag		$Ag^+ + e^-$	0,83
Hg		$Hg^{2+} + 2e^-$	0,85
$2 Br^-$		$Br_2 + 2e^-$	1,07
$2 Cl^-$		$Cl_2 + 2e^-$	1,36
Au		$Au^{3+} + 3e^-$	1,42
$2 F^-$		$F_2 + 2e^-$	2,85

Aufgaben und Fragen zu den Elektrochemischen Potenzialen

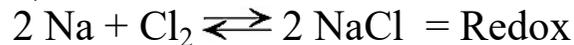
Aufgabe 1 (mit Lösung): Folgende als Gleichgewicht gegebene Reaktion soll anhand der E^0 -Tabellenwerte beurteilt werden:



- a) Formuliere zu dieser Reaktion die Oxidation und die Reduktion, wo hat man e^- -Donatoren und wo Akzeptoren
- b) Ist die Hinreaktion $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$ geeignet ein Galvanisches Element zu betreiben oder muss diese Reaktion als Elektrolyse durchgeführt werden. Entscheide anhand der E^0 -Werte. Welche Spannung könnte das Galvanische Element liefern bzw. welche Spannung müsste man für eine Elektrolyse mindestens anlegen.

Musterlösung:

a)



e^- -Donatoren sind Na und Cl^- , aber wie man an den E^0 -Werten sieht ist Na der viel stärkere Donator mit dem negativeren E-Wert oder anders gesagt mit dem höheren „Elektronendruck“

Cl_2 und Na^+ sind Elektronenakzeptoren, Chlor viel stärker als Na^+ (+1,36 V ggü. -2,71 V)

-2,71 V beim Natrium heißt Na ist ein sehr guter Donor, Na^+ ein äußerst schwacher Akzeptor für e^- .

b)

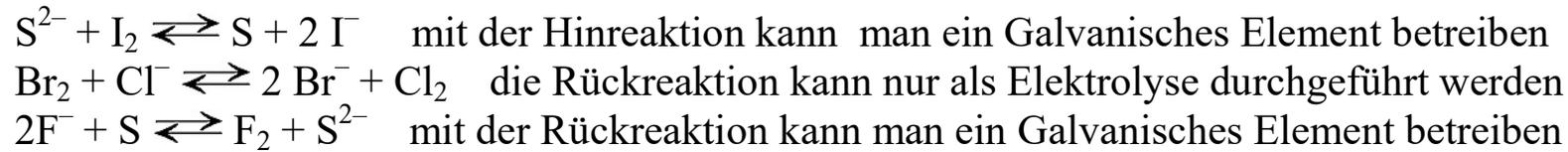
E^0_{Ox} (das Halbzellenpotenzial für Chlor als Oxidationsmittel) = 1,36 V

E^0_{Red} (das Halbzellenpotenzial für Natrium als Reduktionsmittel) = -2,71 V

Die Zellespannung eines Na// Cl_2 -Elements ist $U = E^0_{\text{Ox}} - E^0_{\text{Red}} = 1,36 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = +4,07 \text{ V}$

Dass hier ein positiver Wert herauskommt, heißt, dass die Hinreaktion ein Galvanisches Element antreiben kann. Die Rückreaktion muss als Elektrolyse durchgeführt werden. Die Zersetzungsspannung muss mindestens 4,07 V betragen.

Aufgabe 2: Welche der folgenden Aussagen zu Nichtmetallreaktionen ist richtig; begründe anhand der Tabellenwerte



Schwefel, S, ist von allen in obigen Reaktionen vorkommenden Stoffen

- das stärkste Reduktionsmittel
- das schwächste Reduktionsmittel
- das stärkste Oxidationsmittel
- das schwächste Oxidationsmittel

Aufgabe 3: Im Unterricht haben wir verschiedene Metalle mit Säure (H^+ bzw. H_3O^+) reagieren lassen: Magnesium, Zink und Kupfer.

a) Begründe anhand der Tabellenwerte, welche Metalle freiwillig, d.h. „galvanisch“ mit Säure reagieren, sodass im Kontakt der Säure mit dem Metall H_2 entstanden ist, und wo nicht = keine freiwillige Reaktion.

b) Warum wird Kupfer in saurer Lösung nur in Gegenwart von Sauerstoff oxidiert ($E^0 O_2//H_2O = +1,23 V$)?