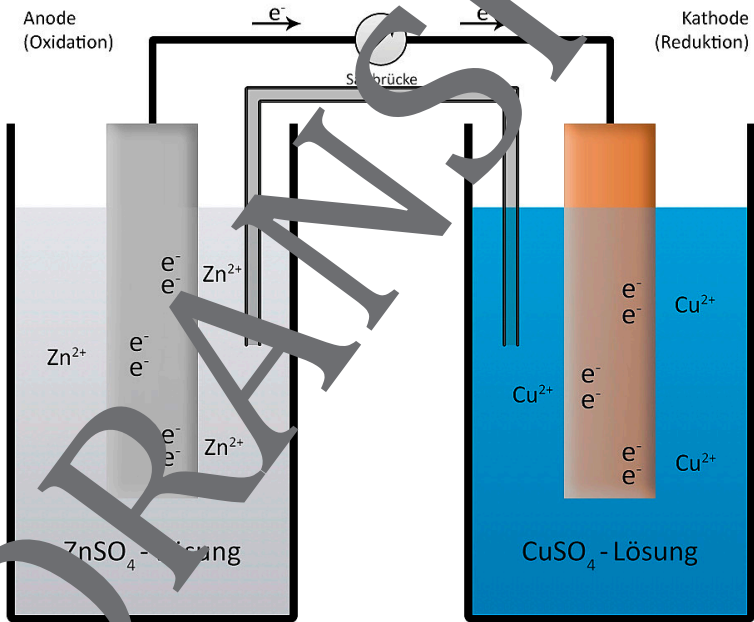


# UNTERRICHTS MATERIALIEN

Chemie



Redoxgleichgewichte Teil I – vom Redoxpaar zum Korrosionsschutz

Einführung in die Redoxchemie mit mathematischen Exkursen

## Impressum

RAABE UNTERRICHTS-MATERIALIEN Chemie

Ausgabe 5/2019

Das Werk, einschließlich seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Es ist gemäß § 60a UrhG hergestellt und ausschließlich zur Veranschaulichung des Unterrichts und der Lehre an Bildungseinrichtungen bestimmt. Die Dr. Josef Raabe Verlags-GmbH erteilt Ihnen für das Werk das einfache, nicht übertragbare Recht zur Nutzung für den persönlichen Gebrauch gemäß vorgenannter Zweckbestimmung. Unter Einhaltung der Nutzungsbedingungen sind Sie berechtigt, das Werk zum persönlichen Gebrauch gemäß vorgenannter Zweckbestimmung in Kleinanzahl und vielfältigen. Jede darüber hinausgehende Verwertung ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Hinweis zu §§ 60a, 60b UrhG: Das Werk oder Teile hiervon dürfen nicht ohne eine solche Einwilligung an Schulen oder in Unterrichts- und Lehrmitteln (§ 60b Abs. 3 UrhG) vervielfältigt, insbesondere kopiert oder eingescannt, verbreitet oder in einem Netzwerk bereitgestellt oder sonst öffentlich zugänglich gemacht oder wiedergegeben werden. Dies gilt auch für Internetseiten von Schulen und sonstigen Bildungseinrichtungen. Die Aufführung abgedruckter musikalischer Werke ist ggf. GEMA-meldepflichtig.

Für jedes Material wurden Fremdrechte recherchiert und ggf. angefragt.

In unseren Beiträgen sind wir bemüht, die für Experimente nötigen Substanzen mit den entsprechenden Gefahrenhinweisen zu kennzeichnen. Dies ist ein zusätzlicher Service. Dennoch ist jeder Experimentator selbst angehalten, sich vor der Durchführung der Experimente genauestens über das Gefährdungspotenzial der verwendeten Stoffe zu informieren, die nötigen Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen sowie alles ordnungsgemäß zu entsorgen. Es gelten die Vorschriften der Gefahrstoffverordnung sowie die Dienstvorschriften der Schulbehörde.

Dr. Josef Raabe Verlags-GmbH  
Ein Unternehmen der Raabe-Gruppe  
Rotebühlstraße 77  
70178 Stuttgart  
Telefon +49 711 62900-0  
Fax +49 711 62900-60  
mailto:me@raabe.de  
www.raabe.de

Redaktion: Bugra Bozan  
Satz: Rösler-MEDIA GmbH & Co. KG, Karlsruhe  
Bildrechte: Titel: Wikipedia/CC BY-SA 2.5/Niko Lang/verändert  
Korrektur: Josef Mayer

# Redoxgleichgewichte Teil I – vom Redoxpaar zum Korrosionsschutz

**Autoren:** Dr. Ute Reichel und Dr. Manfred Schade

<b>Methodisch-didaktische Hinweise</b> .....	<b>1</b>
<b>Material</b> .....	<b>3</b>
<b>M 1:</b> Redoxreaktionen – wiederholende Zusammenfassung .....	3
<b>M 2:</b> Lernstandsanalyse .....	4
<b>M 3:</b> Redoxpaare – Halbzellen und Galvanische Elemente .....	8
<b>M 4:</b> Das Daniell-Element .....	11
<b>M 5:</b> Versuche zur Gleichgewichtsverschiebung im Galvanischen Element. ....	14
<b>M 6:</b> Die Nernst'sche Gleichung – plausibel hergeleitet.....	15
<b>M 7:</b> pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen .....	19
<b>M 8:</b> Versuch zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid. ....	21
<b>M 9:</b> Korrosion und Korrosionsschutz .....	22
<b>Lösungsvorschläge</b> .....	<b>25</b>
<b>M 2:</b> Lernstandsanalyse .....	25
<b>M 3:</b> Redoxpaare – Halbzellen und Galvanische Elemente .....	27
<b>M 4:</b> Das Daniell-Element .....	28
<b>M 5:</b> Versuche zur Gleichgewichtsverschiebung im Galvanischen Element. ....	29
<b>M 6:</b> Die Nernst'sche Gleichung – plausibel hergeleitet.....	30
<b>M 7:</b> pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen .....	31
<b>M 8:</b> Versuch zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid. ....	31
<b>M 9:</b> Korrosion und Korrosionsschutz .....	32

**Kompetenzprofil**

- Niveau: grundlegend, weiterführend
- Fachlicher Bezug: Redoxreaktionen
- Methode: Einzelarbeit, Partnerarbeit, Schülerversuch, Übungsaufgaben
- Basiskonzepte: Donator-Akzeptor-Konzept
- Erkenntnismethoden: Experimente planen, durchführen und auswerten, individuelle notwendige Recherchen durchführen und auswerten
- Kommunikation: Präsentation der Ergebnisse und Erkenntniswege
- Bewertung/Reflexion: Reflexion von Verfahren, Ergebnissen und Modellen
- Inhalt in Stichworten: Redoxreaktion, Gleichgewichte und Gleichgewichtverschiebungen, Anwendung mathematischer Überlegungen, Batterien, Akkumulatoren, biologische Beispiele, Elektrolyse

### M 3 Redoxpaare – Halbzellen und Galvanische Elemente

Die Ihnen wohlbekannten Säure-Base-Reaktionen sind Donator-Akzeptor-Reaktionen. Während dort allerdings zwischen den Reaktionspartnern ein Protonentransfer erfolgt, findet bei Redoxreaktionen ein Elektronenaustausch statt. Dies bedeutet, dass ein Stoff nur dann Elektronen abgeben kann, wenn ein anderer Stoff diese aufnimmt. Somit sind Oxidation und Reduktion immer ineinandergekoppelt. Dies sei an der Ihnen bekannten Reaktion eines Zinkblechs in einer Kupfersulfat-Lösung verdeutlicht:

Man beobachtet hier die Abscheidung von elementarem Kupfer an der Oberfläche des Bleches.

Es handelt sich um die Reduktion:



Hierbei handelt es sich um das korrespondierende Redoxpaar  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Die linke und rechte Seite der Reaktionsgleichung unterscheiden sich nur in der Anzahl der Elektronen, somit sind die Ladungen und die Anzahl der Teilchen gleich.

Die Elektronen müssen aber „irgendwo herkommen“, freie Elektronen können jedoch in diesem Fall nicht auftreten (in der Lösung herumschwimmen). Sie müssen also an der Oberfläche des Zinkbleches direkt auf die Kupfer-Ionen übertragen werden, wobei Zink Elektronen unter Bildung von Zink-Ionen abgibt:

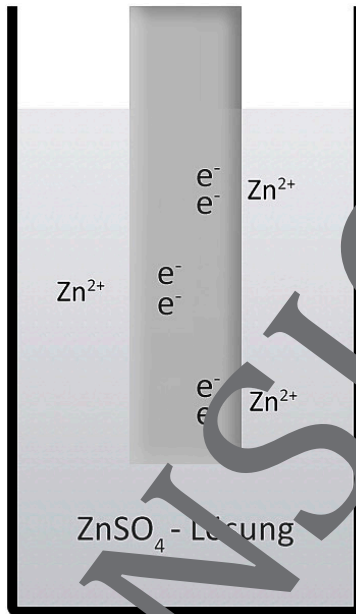
Es handelt sich um die Oxidation:



Hierbei handelt es sich um das korrespondierende Redoxpaar  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

Zwischen den beiden Formen in einem Redoxpaar stellt sich immer ein Gleichgewicht, das sog. Redoxgleichgewicht, ein. Dies wird durch den Doppelpfeil symbolisiert.

Bildlich kann man sich das folgendermaßen in Form einer „Doppelschicht“ vorstellen:

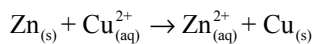
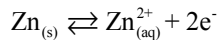
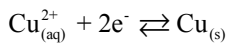


Wikipedia/CC BY-SA 4.0/Niklas Lang/verändert

Abb. 1 Doppelschichtbildung am Zinkblech

Die Vorgänge der Ionenbildung bzw. der Abscheidung von elementarem Zink auf der Oberfläche des Zinkbleches sind stochastische Prozesse, d. h. die Abscheidung erfolgt an einer anderen Stelle als die Ionenbildung.


Durch Addition der beiden Reaktionsgleichungen (1) und (2) erhält man dann die Gesamtgleichung der Redoxreaktion:



**M 5 Versuche zur Gleichgewichtsverschiebung im Galvanischen Element****Geräte**

- 5 Bechergläser (100 ml)
- 4 Ionenbrücken (alternativ kann man sehr gut Papiertaschentücher verwenden, die man aufgerollt und in einer Ammoniumnitrat- oder Kaliumnitrat-Lösung getränkt hat)
- Voltmeter
- Kabel und Klemmen

**Chemikalien**

- Kupfer(II)-sulfat-Lösung ( $c = 1 \text{ mol/l}$ )
- Zinksulfat-Lösungen ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ,  $c = 10^{-1} \text{ mol/l}$ ,  $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $c = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) 

**Durchführung**

Ein Becherglas wird mit der Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefüllt und mit einer Kupferelektrode versehen.

Die 4 übrigen Bechergläser werden mit den jeweiligen Zinksulfat-Lösungen gefüllt und mit Zinkelektroden versehen.

Der Versuchsaufbau erfolgt entsprechend dem Aufbau des Daniell-Elements. Die Zinkhalbzellen werden ausgetauscht und die Potenzialdifferenzen gemessen und tabellarisch festgehalten.

**Aufgabe**

1. **Notieren** Sie Ihre Beobachtungen.
2. **Plotzen** Sie eine Grafik in einem geeigneten Koordinatensystem an.
3. **Verbinden** Sie die Messpunkte (auch wenn man das streng genommen nicht so einfach darf) und stellen Sie Vermutungen über den vorliegenden Funktionstyp auf (linear, quadratisch, Wurzelfunktion, logarithmisch ö. Ä.).

**M 6 Die Nernst'sche Gleichung – plausibel hergeleitet**

Die Ergebnisse aus M 5 legen einen logarithmischen Zusammenhang nahe:

$$(1) E = A + \log c(\text{Zn}^{2+})$$

E: gemessene Spannung bez. der Zinkhalbzelle

A: gemessene Spannung bei  $c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ mol/l}$

Wie bekannt sein sollte, gilt  $\log 1 = 0$ ,  $\log 0,1 = -1$ ,  $\log 0,01 = -2$  etc.

Man erkennt sehr schnell, dass hier ein Korrekturfaktor eingebracht werden muss:

$$(2) E = A + k \cdot \log c$$

Wobei offensichtlich gelten muss  $0 < k < 1$

Vergleicht man die erhaltenen Werte und setzt diese in die Gleichung 2 ein, so erhält man:

Konzentration $\text{Cu}^{2+}$	Konzentration $\text{Zn}^{2+}$	Gemessene Spannung	bezogen auf Zinkhalbzelle	k =
1 mol/l	1 mol/l	1,081 V	0,731 V	Beliebig
1 mol/l	0,1 mol/l	1,108 V	0,758 V	0,027
1 mol/l	0,01 mol/l	1,129 V	0,779 V	0,021

k sollte allerdings konstant bleiben, wir sind aber wohl auf dem richtigen Weg und der führt uns direkt zu einer plausiblen **Nernst'schen Gleichung**:

$$(3) E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E_0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \left(\frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Me}^{n+})}{c(\text{Me})}\right)$$

E: konzentrationsabhängiges Potenzial

$E_0$ : Normalpotenzial

n: Anzahl der Elektronen bei  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n \cdot e^-$

**Merke:** Die Konzentration von reinen Metallen, Gasen und schwer löslichen Salzen wird vereinbarungsgemäß  $c = 1 \text{ mol/l}$  gesetzt.



Für unser Beispiel  $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$  ergibt sich somit:

$$E = (-0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Zn}^{2+})) \text{ V}$$

Vergleichen wir nun unsere experimentellen Ergebnisse mit aus der Nernst-Gleichung erhaltenen Werten, so erkennen wir, dass unsere Ergebnisse nicht gut sind, und vor allem, dass unser „Korrekturfaktor“ in der Nähe von  $\frac{0,0059}{2}$  liegt.

Was fangen wir nun mit diesen Erkenntnissen an? Gibt es mögliche sinnvolle Anwendungen, die daraus resultieren? Fassen wir die bisherigen Erkenntnisse zusammen:

1. Die Halbzellgleichgewichte lassen sich verschieben.
2. Eine Verringerung der Elektrolytkonzentration führt zu einer Erhöhung der Lösungstension.
3. Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt zu einer Erhöhung des Abscheidungsdruckes.
4. Diese Veränderungen lassen sich durch die Nernst'sche Gleichung bestimmen.

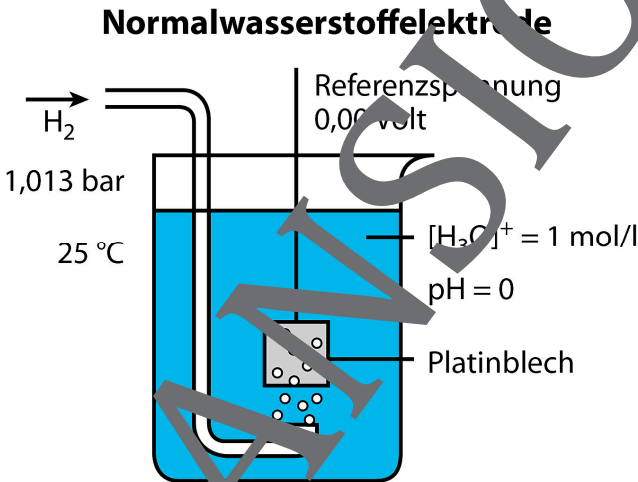
Aufgrund dieser Erkenntnisse, besonders 2. und 3., sollte es möglich sein, ein Galvanisches Element mit identischen Redoxpaaren zu bauen, wobei sich die Halbzellen nur in der Elektrolytkonzentration unterscheiden.

**M 7 pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen**

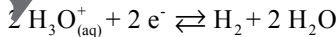
Ein Spezialfall für die Konzentrationsabhängigkeit von Redoxpotenzialen ist die **pH-Abhängigkeit** bestimmter Reaktionen. Wir erinnern uns daran, dass der pH-Wert definiert ist als:

(1) 
$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Beispiel: Die Normalwasserstoffelektrode.



Hier taucht ein platinertes Platinblech in eine 1-M-Salzsäure ein. Das Blech wird von Wasserstoff mit normalem Druck von 1013 hPa umspült. Wasserstoff lagert sich an der Platinoberfläche ab und es entsteht ein elektrochemisches Gleichgewicht:



Das Normalpotenzial dieses Redoxpaares wird per definitionem null gesetzt. In der Spannungsreihe trennt daher dieses Redoxpaar die edlen von den unedlen Metallen. (Zink reagiert mit Salzsäure, Kupfer dagegen nicht.)