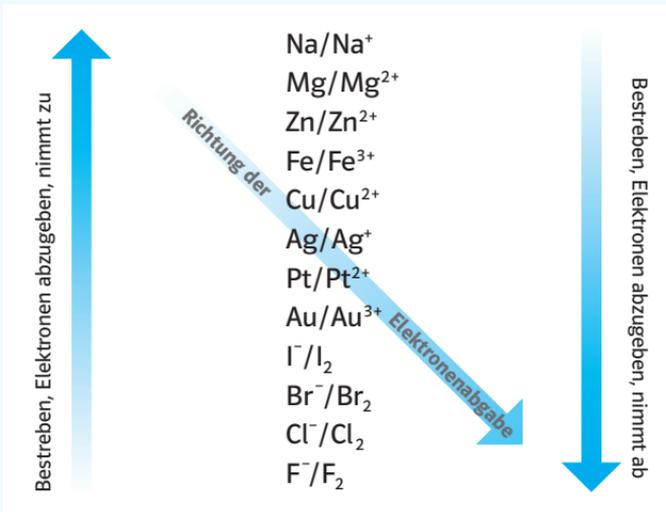


Redoxreihe

- Man kann die Stoffe in eine **Redoxreihe** einordnen, in denen das Bestreben, Elektronen abzugeben, also oxidiert zu werden, abnimmt. Umgekehrt nimmt das Bestreben der oxidierten Stoffe, Elektronen aufzunehmen und reduziert zu werden, in dieser Reihe zu.
- Edle Metalle geben ihre Valenzelektronen weniger bereitwillig ab als unedle. Dies ist in der Redoxreihe erfasst. Das am wenigsten edle Metall steht an einem Ende der Redoxreihe.
- Fluor kann jedem anderen Stoff ein Valenzelektron entreißen. Es steht also an dem anderen Ende der Redoxreihe.

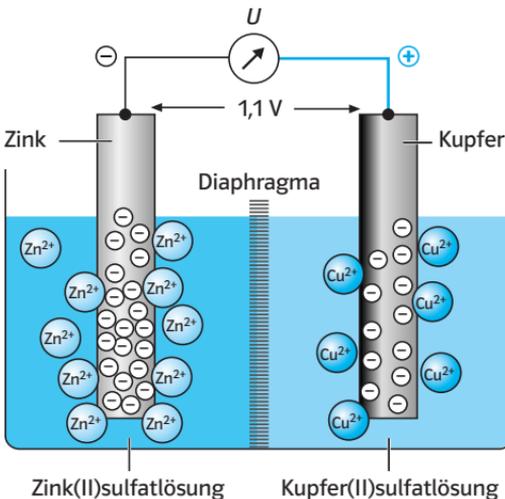


Galvanische Elemente

- Reduktion und Oxidation laufen getrennt in sogenannten Halbzellen ab und werden leitend (aber mit einem Widerstand) verbunden.
- Eine **Halbzelle** enthält jeweils eine Elektrode und einen Elektrolyten.
 - Die **Elektrode** kann aus dem Metall der Halbzelle bestehen und nimmt dann an der Reaktion teil oder sie fungiert lediglich als ableitende/zuleitende Elektrode, wenn sich die reagierenden Stoffe im Elektrolyten befinden. Dann besteht sie z. B. aus Platin oder Graphit.
 - Der **Elektrolyt** ist eine wässrige Lösung, die die Ionen enthält, die an der Redox-Halbreaktion beteiligt sind. Es liegen somit in einer Halbzelle immer Redoxpaare vor.
- Die beiden Halbzellen sind außer mit den Leitungen, über die die Spannung abgegriffen wird, mit einem „Stromschlüssel“ verbunden, der die Wanderung von Ionen in die andere Halbzelle ermöglicht, z. B. durch eine poröse Keramikwand (Diaphragma), ein Filterpapier, das mit einer Salzlösung getränkt ist, oder durch angegedickte Salzlösungen in einem Glasrohr (Salzbrücke).
- Für eine kurze Darstellung eines **galvanischen Elementes** verwendet man nur die beteiligten Elemente, Ionen oder Moleküle. Man gibt Phasengrenzen (z. B. von fester Elektrode zum Elektrolyt) mit einem Schrägstrich / an, die Grenze zwischen den Halbzellen wird mit einem Doppelschrägstrich // symbolisiert. Ableitende Elektroden werden auch genannt. Zuerst wird meist der Minuspol angegeben. Das Daniell-Element hat somit folgende Kurzschreibweise: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$.

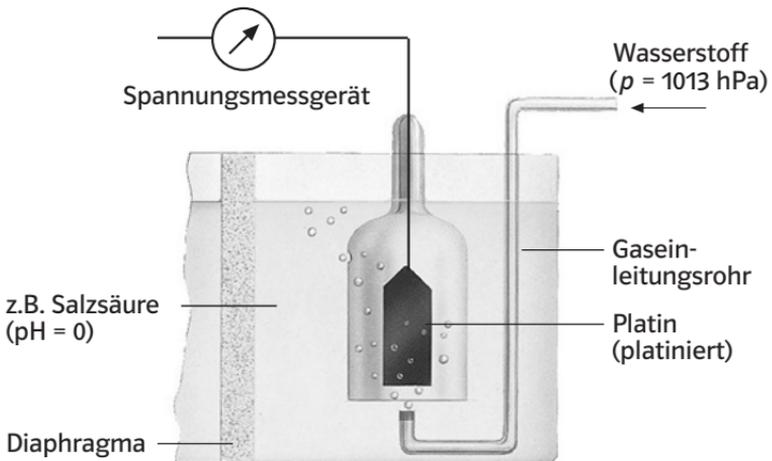
Daniell-Element

- Das Daniell-Element ist ein Beispiel für ein **galvanisches Element**.
- Es besteht aus einer Kupfer-Halbzelle und einer Zink-Halbzelle.
- Die Kupferhalbzelle enthält Kupfer(II)-sulfat mit Cu^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen und eine Kupferelektrode, die Zinkhalbzelle enthält Zink(II)-sulfat mit Zn^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen und eine Zinkelektrode.
- Es finden folgende Reaktionen statt:
 - $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 - $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- Zink hat den höheren **Lösungsdruck**, es sammeln sich deshalb mehr Elektronen in der Zinkhalbzelle als in der Kupferhalbzelle. Diesen Unterschied kann man mit einem Spannungsmesser feststellen.
- Unter Standardbedingungen stellt sich beim Daniell-Element eine Spannungsdifferenz von 1,10V ein.



Wasserstoffhalbzelle

- Die Wasserstoffhalbzelle ermöglicht die Reaktion des Redoxpaares $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.
- Da Wasserstoff ein Gas und ein Nichtleiter ist, benötigt man eine Elektrode, mit der die Elektronen der Reaktion abgeführt oder zugeführt werden (ableitende Elektrode).
- Man verwendet eine plattinierte **Platin-Elektrode**. An ihr haftet der Wasserstoff und kann deshalb seine Elektronen an das Platin abgeben und in Lösung gehen. Die Wasserstoffhalbzelle oder **Wasserstoffelektrode** wird also immer an eine Wasserstoff-Quelle angeschlossen.
- Für Messungen unter Standardbedingungen muss die Temperatur 25°C betragen, der Druck des Wasserstoffs 1013 hPa haben und die Lösung eine Konzentration von $1\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ Oxonium-Ionen besitzen (z. B. Salzsäure mit dem pH-Wert 0).



Standardpotenzial

- Um die verschiedenen Halbzellen zu vergleichen und Spannungen vorhersagen zu können, wurden sehr viele Halbzellen unter standardisierten Bedingungen in einem galvanischen Element mit der **Standardwasserstoffhalbzelle** kombiniert und die entstehende Spannung gemessen.
- **Standardbedingungen** sind eine Temperatur von 25 °C, Normaldruck (1013 hPa) und die Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ für die Ionen im Elektrolyt (auch an der Teilgleichung beteiligte Hydroxid- und Oxoniumionen).
- Die gemessene Spannung bezeichnet man als **Standardpotenzial** E^0 .
- Alle Halbzellen, die Elektronen an die Wasserstoffhalbzelle abgeben, haben ein negatives Standardpotenzial, die Halbzellen, die Elektronen aufnehmen, ein positives.
- Wenn die Konzentrationen nicht $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ betragen, kann man das Potenzial gemäß der Nernst'schen Gleichung berechnen.

Elektrochemische Spannungsreihe

- Durch die Ermittlung der Standardpotenziale lässt sich die elektrochemische Spannungsreihe erstellen, in der die Teilreaktionen entsprechend ihrem Potenzial geordnet sind.
- Ihr Aufbau in Formelsammlungen ist nicht immer gleich (wohl aber die ermittelten Werte). Manchmal steht das stärkste Oxidationsmittel oben, mal unten, manchmal werden Elektroden in Leserichtung aufgenommen, manchmal abgegeben.
- Wenn man weiß, dass Lithium als unedles Metall Elektronen an das elektronegativste Element Fluor abgibt, kann man in jeder Darstellung die Richtung des (freiwilligen) Elektronenflusses bestimmen. In der folgenden Darstellung geben somit Stoffe, die weiter unten links stehen, die Elektronen an Stoffe, die weiter oben und rechts stehen, ab (da Lithium links unten und Fluor rechts oben steht).

Red \rightleftharpoons Ox	Standardpotenzial E^0 (in Volt)
$2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	+2,87
$\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^-$	+1,49
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	+1,42
$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	+1,36
$2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	+1,07
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,80
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,77
$2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	+0,54
$4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	+0,40
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,34
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,13
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,41
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,76
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-1,66
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,71
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,02

Zunahme der Stärke des Reduktionsmittels (nach unten)
 Zunahme der Stärke des Oxidationsmittels (nach oben)

Elektrochemische Spannungsreihe
Pfeil: Richtung der Elektronen-Abgabe