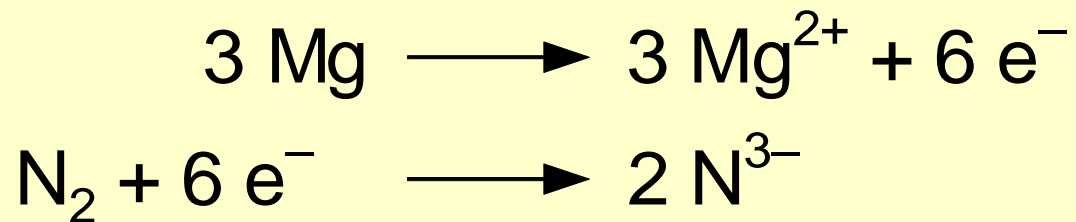
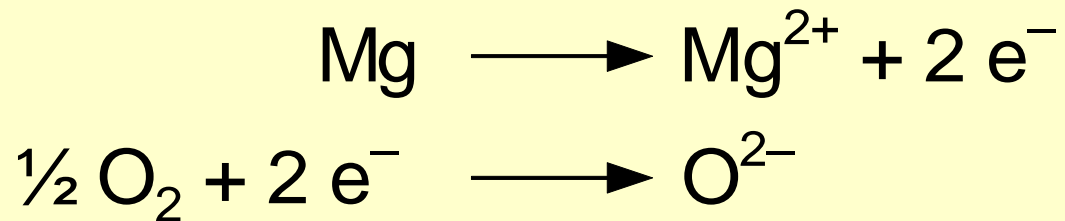
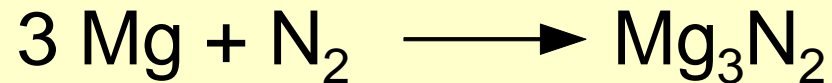
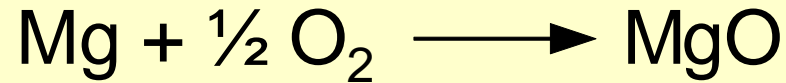
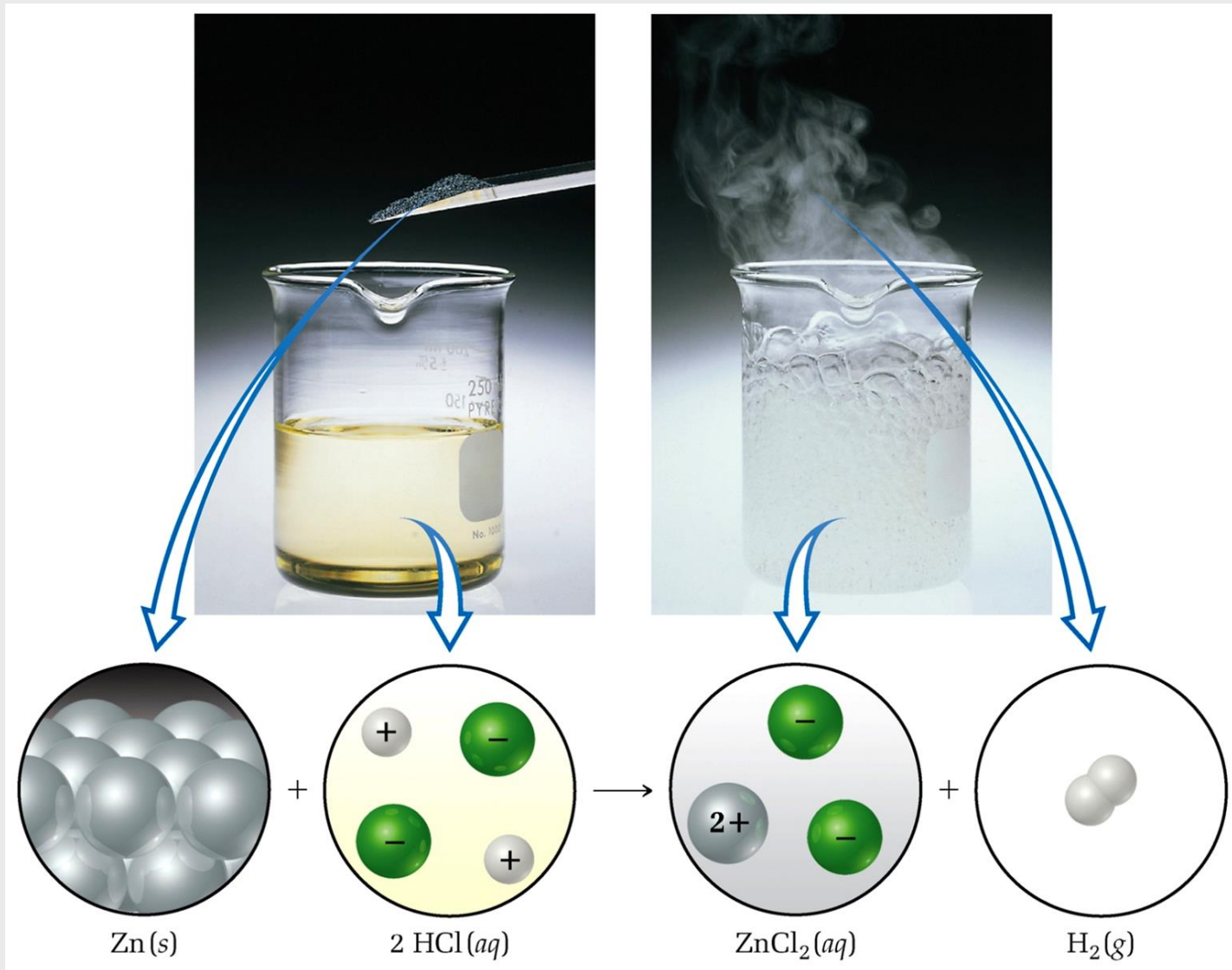


## Redoxreaktionen



# Redoxreaktionen



# Oxidation und Reduktion

**Eine Oxidation ist ein Elektronenverlust**



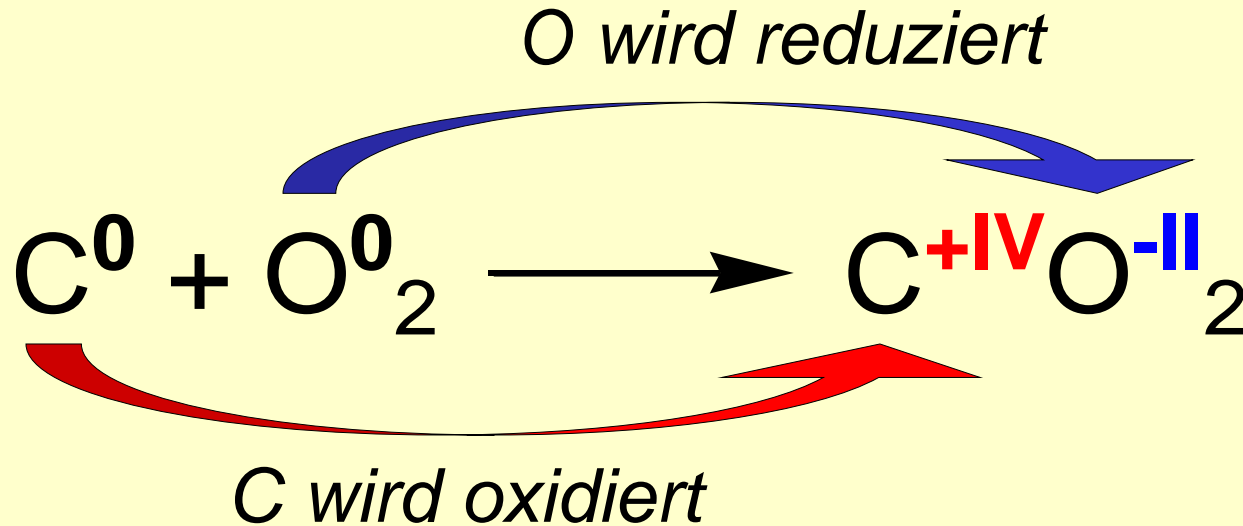
**Ein Reduktionsmittel** ist ein Atom, Ion oder Molekül, das Elektronen abgibt und so selbst oxidiert wird. Bei der Oxidation steigt die Oxidationszahl eines der beteiligten Atome.

**Eine Reduktion ist eine Elektronenaufnahme**



**Ein Oxidationsmittel** ist ein Atom, Ion oder Molekül, das Elektronen aufnimmt und so selbst reduziert wird. Bei der Reduktion sinkt die Oxidationszahl eines der beteiligten Atome.

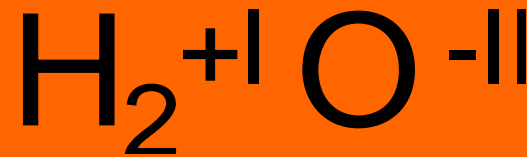
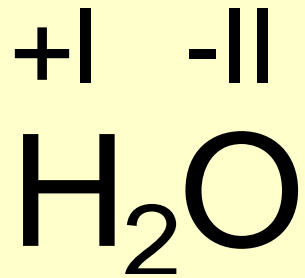
# Oxidationszahlen



**Eine Oxidation ist eine Erhöhung der Oxidationszahl**

**Eine Reduktion ist eine Erniedrigung der Oxidationszahl**

# Schreibweise von Oxidationszahlen



## Ermittlung von Oxidationszahlen

Die Summe der Oxidationszahlen der Atome in einem Molekül ist gleich seiner Gesamtladung

Verbindung	Gesamtladung	$\Sigma$ Oxidationszahlen
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	- 2	muß – II ergeben
$\text{PO}_4^{3-}$	- 3	muß – III ergeben
$\text{H}_3\text{O}^+$	+ 1	muß + I ergeben

## Ermittlung von Oxidationszahlen

In einem neutralen Molekül ist die Summe der Oxidationszahlen gleich Null.

Verbindung	Gesamtladung	$\Sigma$ Oxidationszahlen
H <sub>2</sub> O	Null	muß Null ergeben
NaCl	Null	muß Null ergeben
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Null	muß Null ergeben

## Ermittlung von Oxidationszahlen

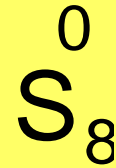
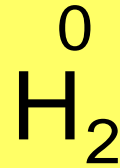
Bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl deren Ladung

Einatomiges Ion	Ladung	Oxidationszahl
Na <sup>+</sup>	+1	ist + I
Fe <sup>3+</sup>	+3	ist + III
Br <sup>-</sup>	-1	ist - I



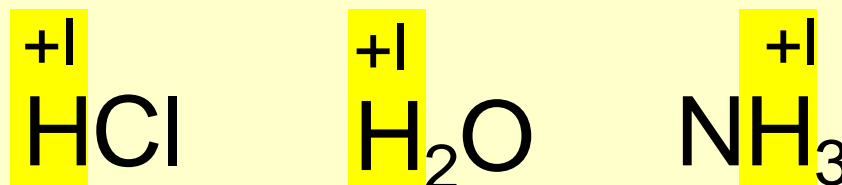
## Ermittlung von Oxidationszahlen

Alle Elemente oder Atome im elementaren Zustand haben **immer** die Oxidationszahl Null



## Ermittlung von Oxidationszahlen

In nichtmetallischen Verbindungen hat **Wasserstoff** die Oxidationszahl +I.

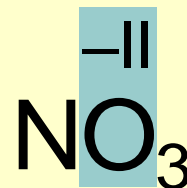
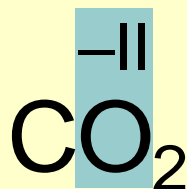
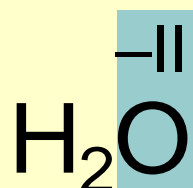


In Metallhydriden hat **Wasserstoff** die Oxidationszahl – I.

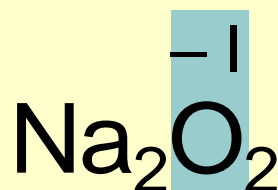
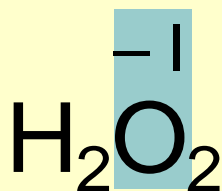


## Ermittlung von Oxidationszahlen

In den meisten Verbindungen hat **Sauerstoff** die Oxidationszahl **- II**.



In Peroxiden hat der **Sauerstoff** die Oxidationszahl **- I**.



## Ermittlung von Oxidationszahlen

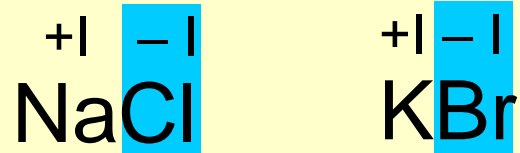
In kovalenten Verbindungen werden den einzelnen Atomen hypothetische Ionenladungen zugeordnet.

Die Elektronen werden dabei den **elektronegativeren Elementen** zugeteilt. Die formale Ladung entspricht der Oxidationszahl.

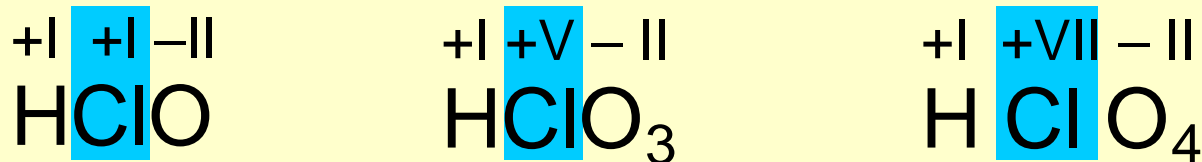
Verbindung	Imaginäre Ionenladung	Oxidationszahl
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+, \text{O}^{2-}, \text{H}^+$	+I -II $\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}^+, \text{O}^-, \text{O}^-, \text{H}^+$	+I -I $\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{HNO}_3$	$\text{H}^+, \text{N}^{5+}, 3 \text{O}^{2-}$	+I +V -II $\text{H N O}_3$

# Ermittlung von Oxidationszahlen

Halogene haben meistens die Oxidationszahl  $-1$ , aber



in **Sauerstoffverbindungen** haben sie oftmals **positive** Oxidationszahlen.

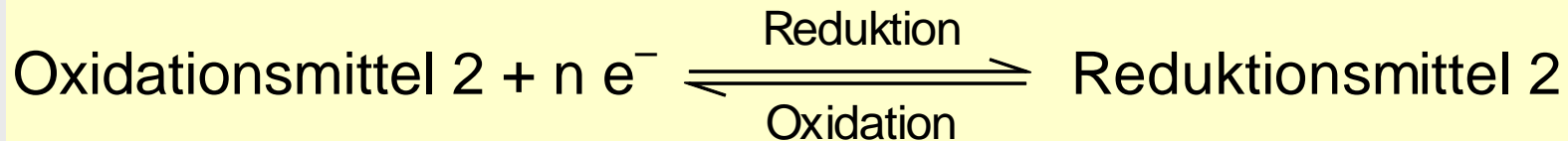
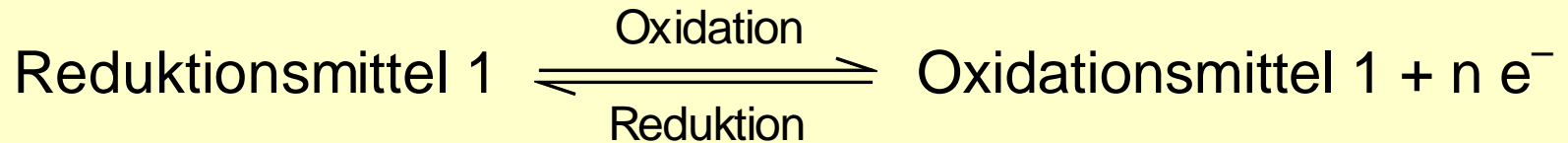


Das Element **Fluor** hat **immer** die Oxidationszahl  $-1$ .  
Andere Halogene können auch positive Werte annehmen:

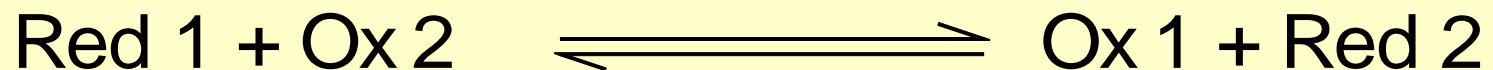


# Oxidation und Reduktion

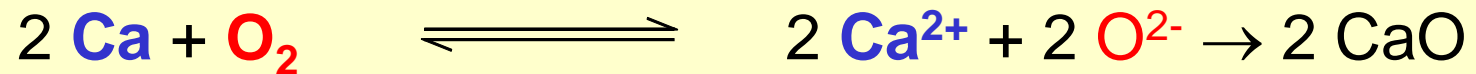
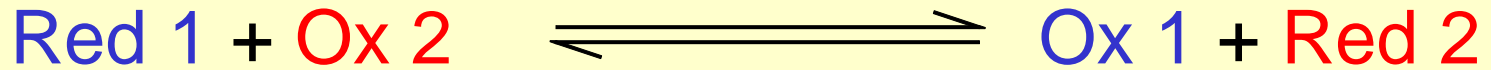
**Eine Oxidation ist immer an eine Reduktion gekoppelt und umgekehrt. Eine Redoxreaktion beinhaltet immer zwei Redoxpaare:**



## Korrespondierende Redoxpaare



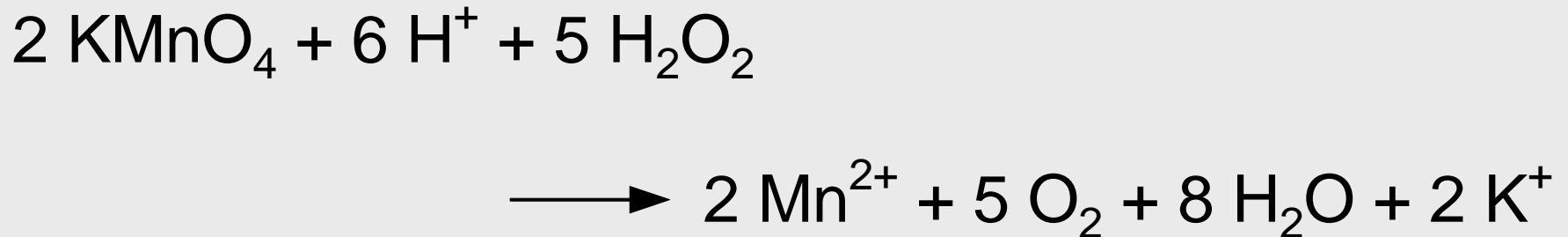
## Korrespondierende Redoxpaare



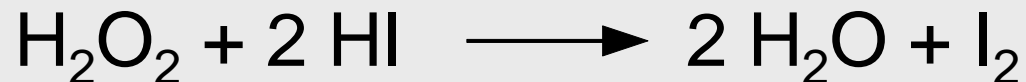
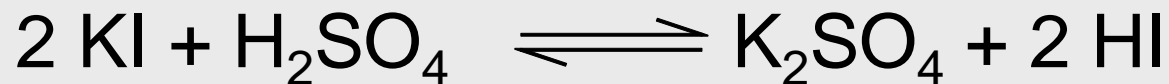
# Oxidation und Reduktion

Ob die Oxidation oder die Reduktion einer Verbindung stattfindet hängt vom Reaktionspartner ab. Beispiel:

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Reduktionsmittel:*



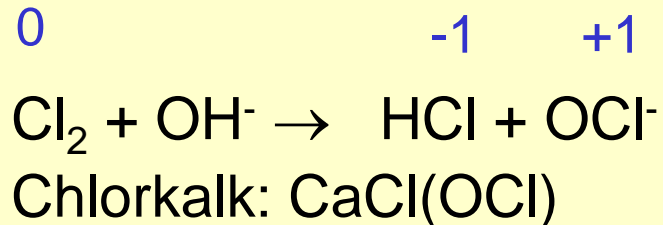
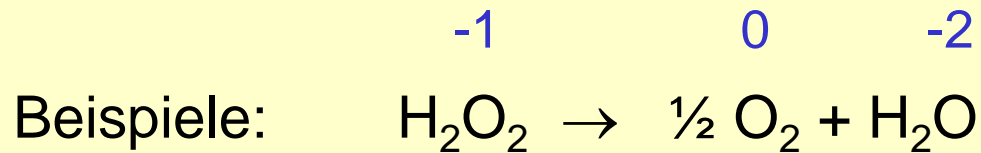
*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel:*





# Disproportionierung

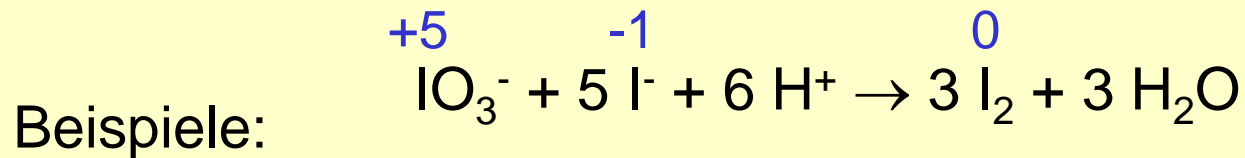
Eine Disproportionierung ist eine Redoxreaktion, bei der ein Element gleichzeitig in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe übergeht.



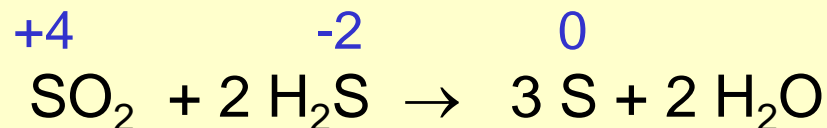
(Benutzung als Desinfektionsmittel z.B. bei der Trinkwasseraufbereitung)

# Komproportionierung

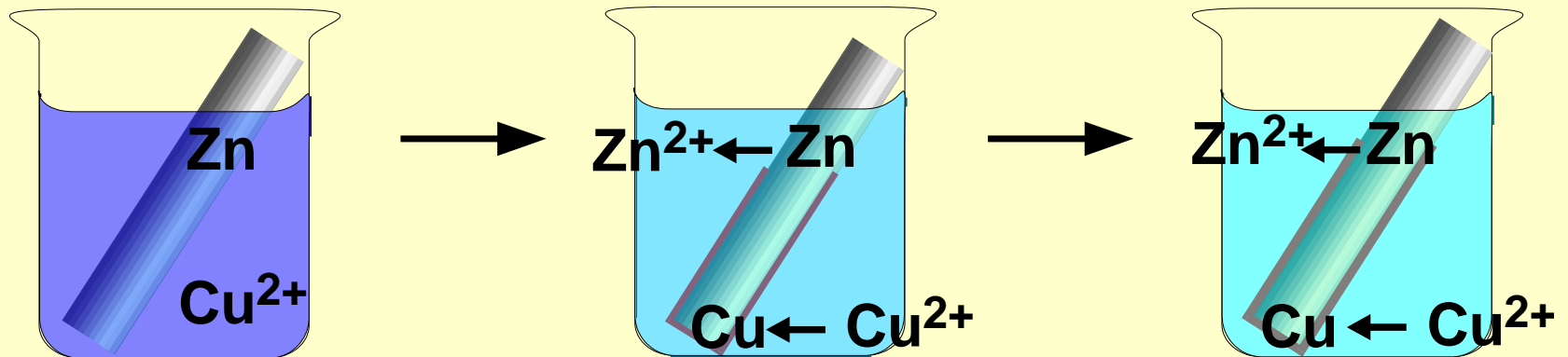
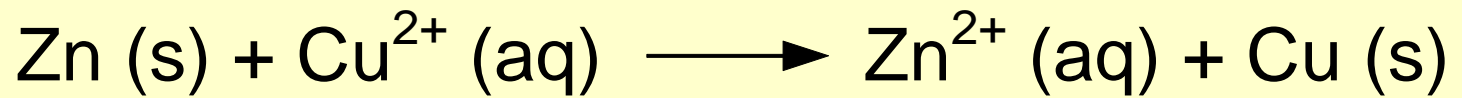
Eine Komproportionierung ist eine Redoxreaktion, bei der ein Element aus einer höheren und einer tieferen Oxidationsstufe in eine mittlere übergeht.



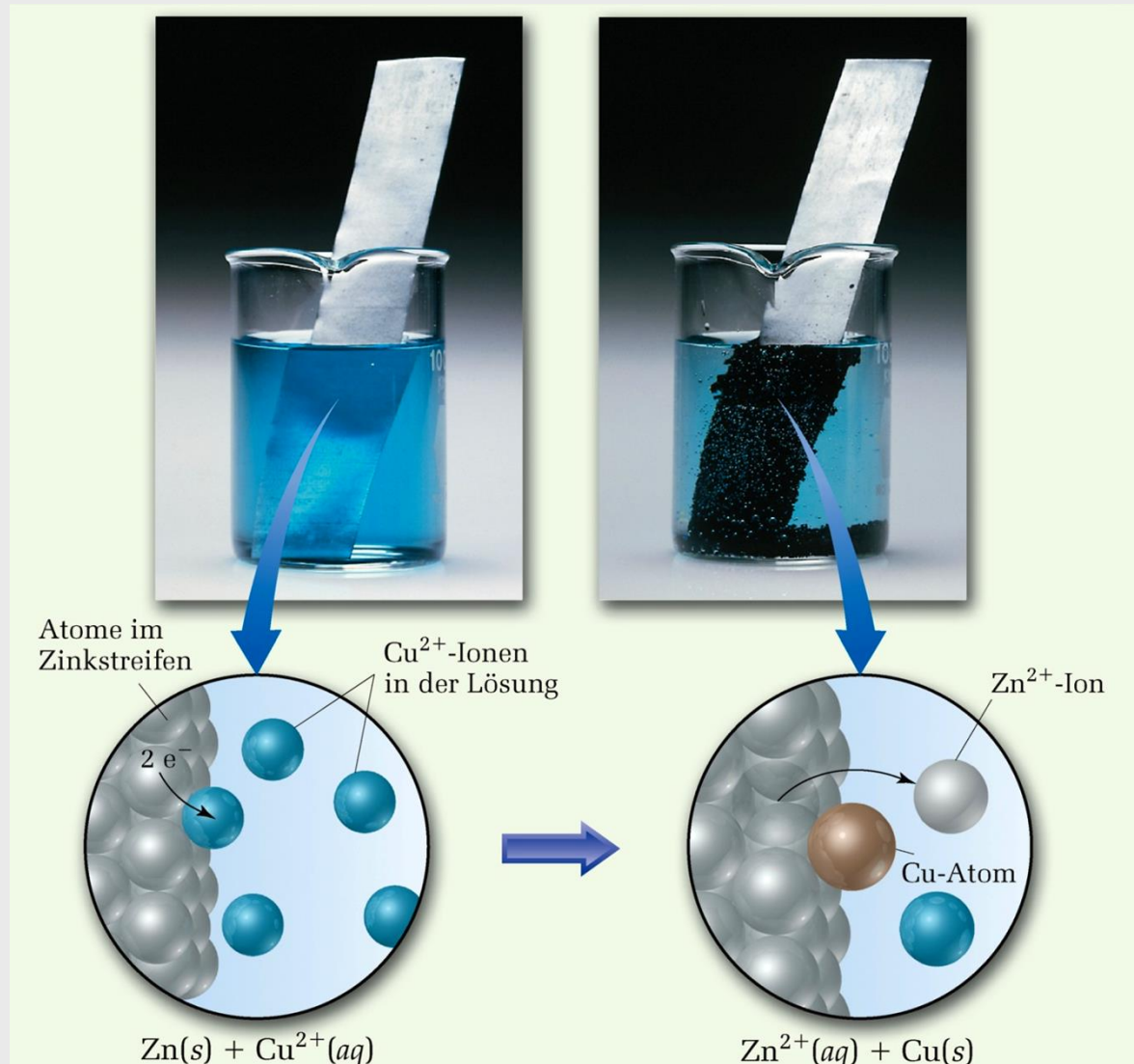
Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  (Schwefelwasserstoff) durch partielle Oxidation zu  $\text{SO}_2$  und folgender Komproportionierung



## Die Redoxreihe



# Die Redoxreihe



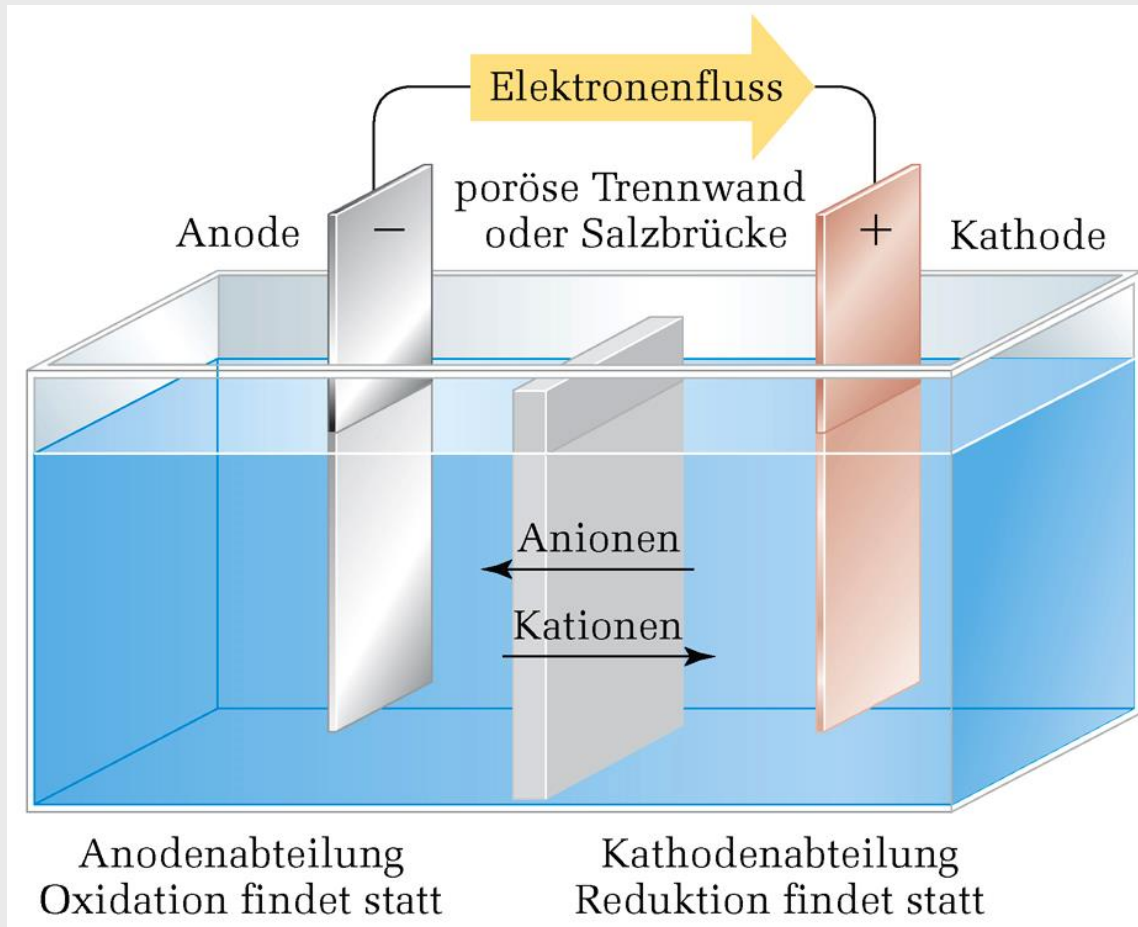
# Die Redoxreihe

Reduzierte Form		Oxidierter Form
Mg	↕	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Zn	↕	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Fe	↕	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Pb	↕	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	↕	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$
Cu	↕	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Ag	↕	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$
$2 \text{Br}^-$	↕	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$
$2 \text{Cl}^-$	↕	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Oxidationskraft

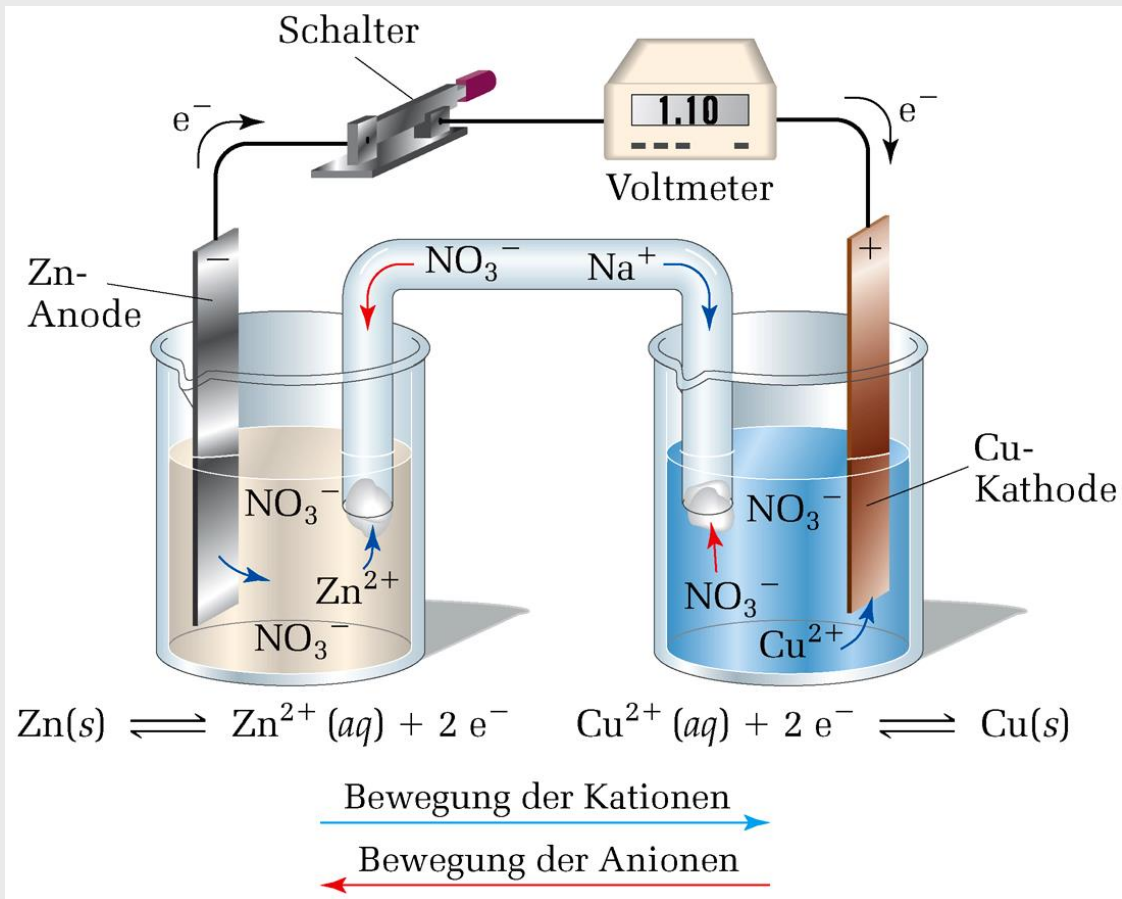
Reduktionskraft

# Die Galvanische Zelle



In der galvanischen Zelle wird der Minuspol als **Anode** bezeichnet, der Pluspol als **Kathode**. Die Elektronen fließen von der Anode zur Kathode. Wo findet Oxidation statt?

# Das Daniell-Element



**Batterie =**

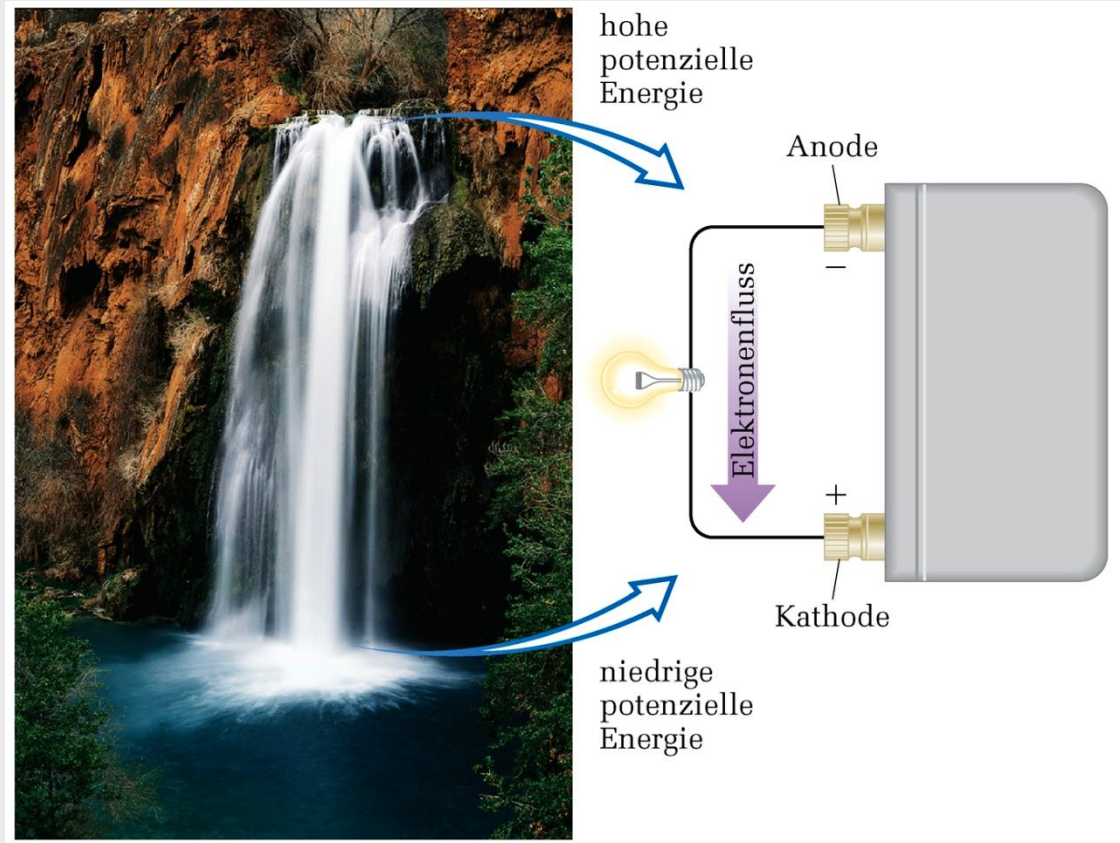
**Galvanisches Element:  $\text{Zn}(s) \mid \text{Zn}^{2+}(aq) \parallel \text{Cu}^{2+}(aq) \mid \text{Cu}(s)$**



# Die Elektromotorische Kraft (EMK)

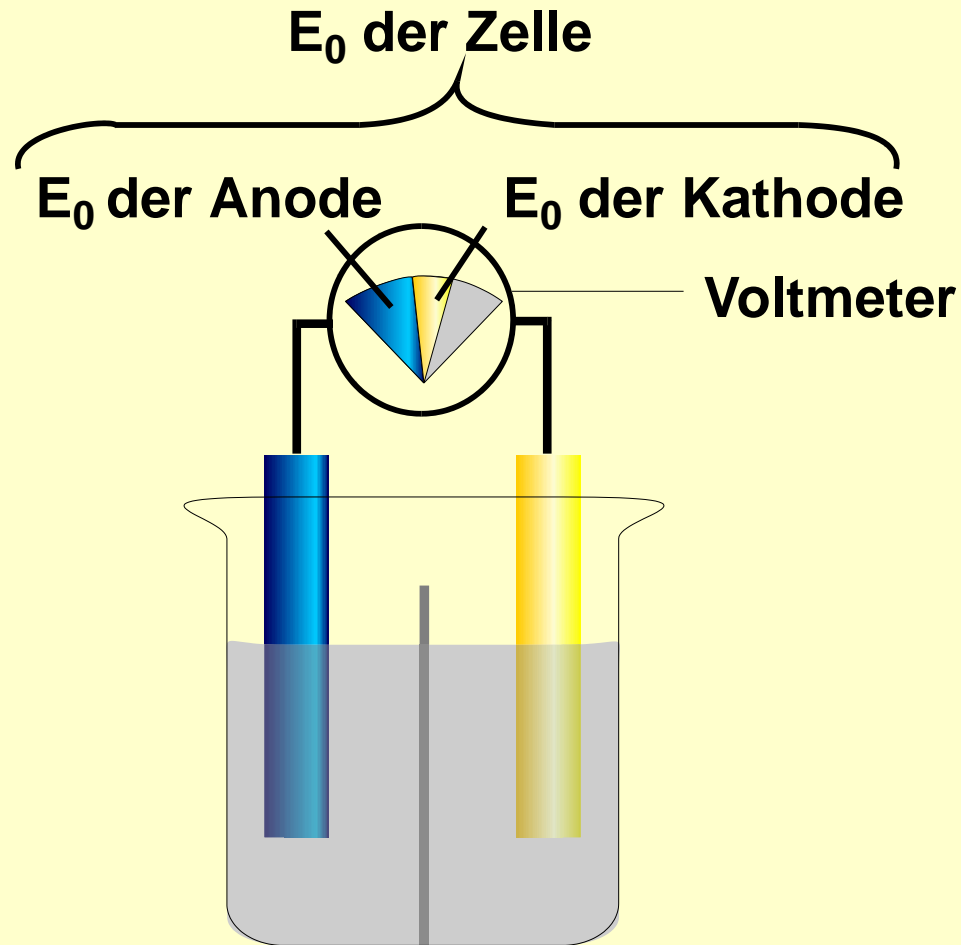
Zwischen den beiden Halbzellen eines Galvanischen Elementes besteht eine Potenzialdifferenz.

Die Potenzialdifferenz wird als elektromotorische Kraft bezeichnet. Sie kann in stromlosen Messungen mit einem Voltmeter bestimmt werden. Ihre Einheit ist das Volt [V].



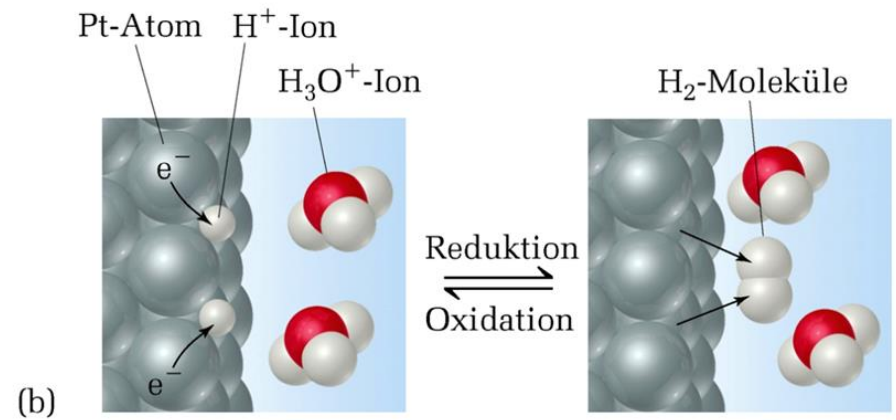
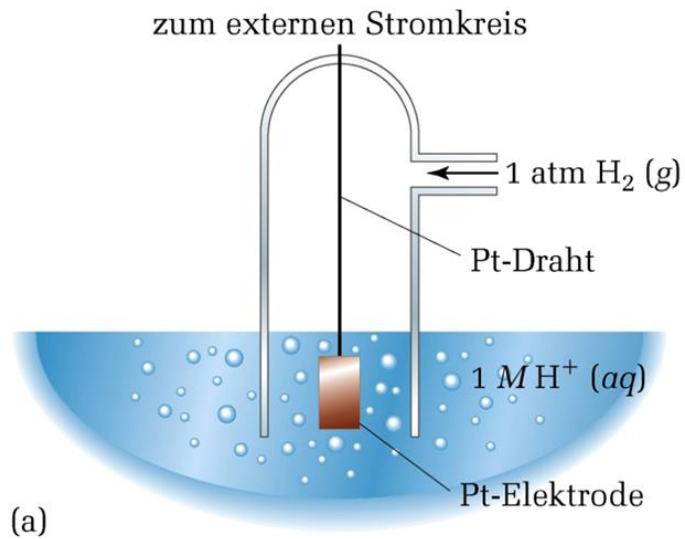


# Das Zellpotenzial

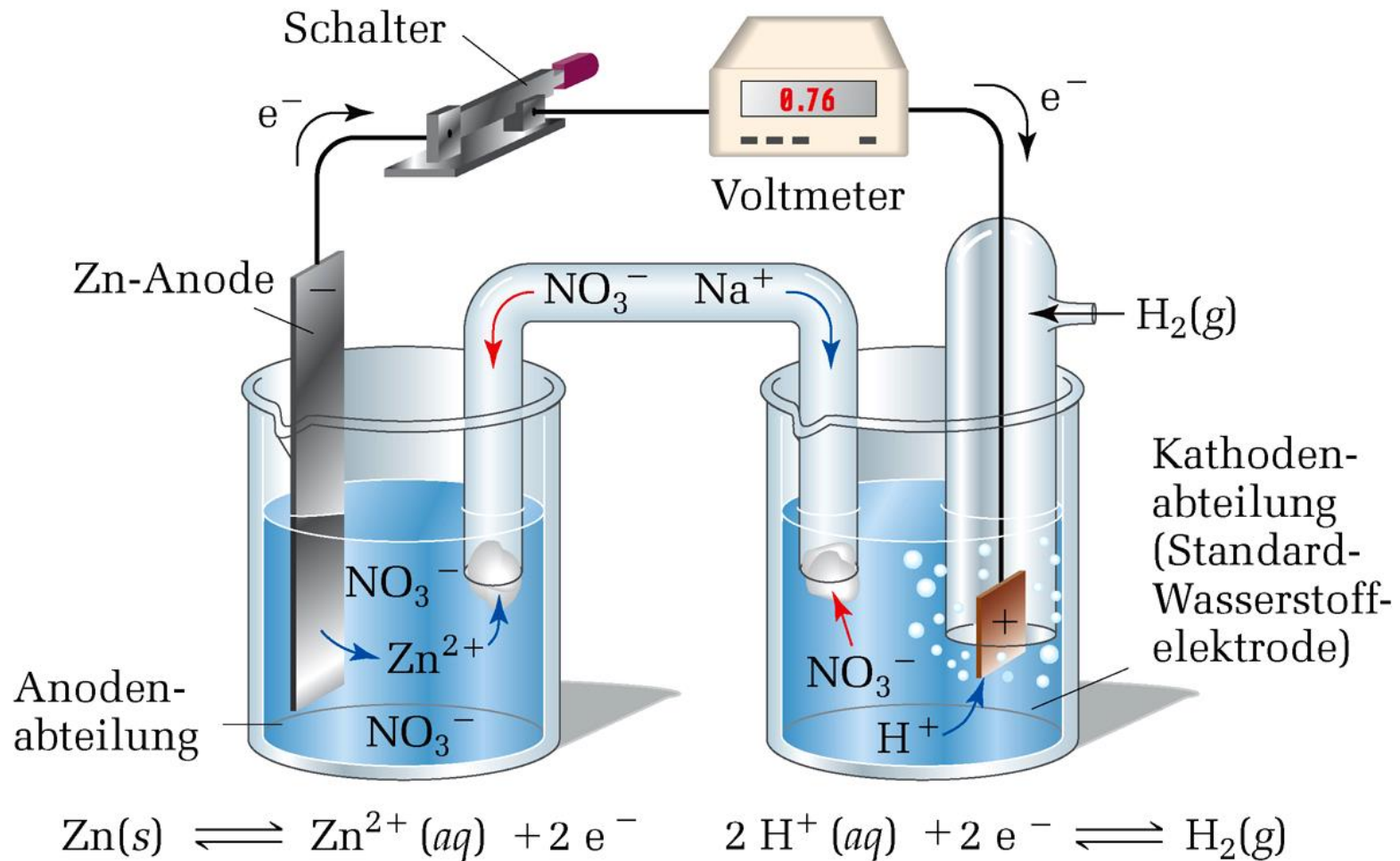


$$E_0 (\text{Zelle}) = E_0 (\text{Kathode}) - E_0 (\text{Anode})$$

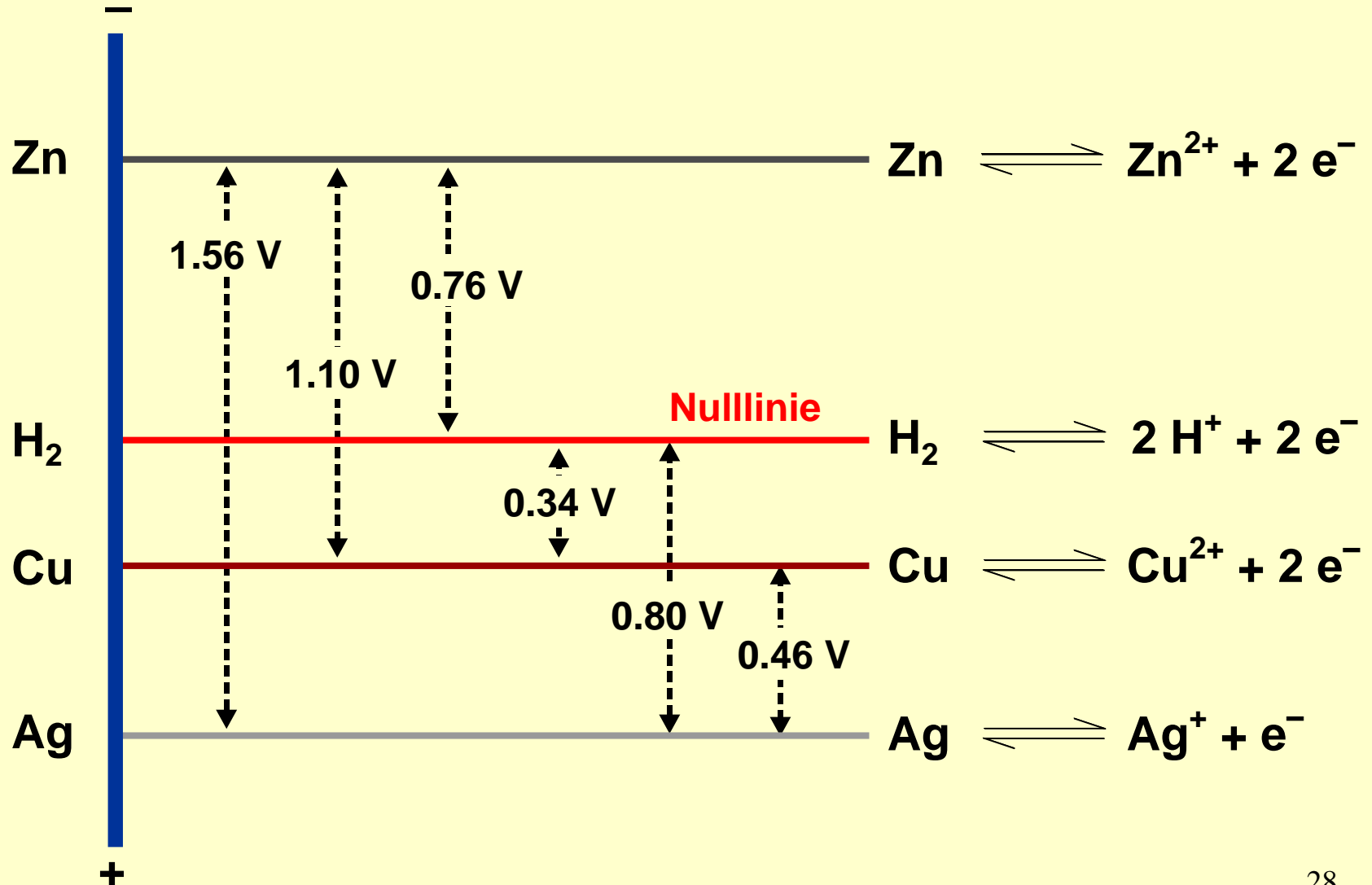
# Die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE)



# Messung von Standardpotenzialen



# Standardpotenziale



# Standardpotenziale

Vorzeichenkonvention 1953:

Ein **positives** Vorzeichen des Standardpotenzials bedeutet freiwillige **Reduktion** gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode.

Ein **negatives** Vorzeichen des Standardpotenzials bedeutet freiwillige **Oxidation** gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode.

**Je positiver das Standardpotenzial, desto stärker ist die Oxidationskraft.**

**Je negativer das Standardpotenzial, desto stärker ist die Reduktionskraft.**

Reduktionskraft

Red. Form $\rightleftharpoons$ Ox. Form saure Lösung ( $a_{\text{H}^+} = 1$ )	+ z e <sup>-</sup>	Standardpotential E <sub>0</sub> in V
Li $\rightleftharpoons$ Li <sup>+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	- 3.04
K $\rightleftharpoons$ K <sup>+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	- 2.93
Ca $\rightleftharpoons$ Ca <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 2.84
Na $\rightleftharpoons$ Na <sup>+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	- 2.71
Mg $\rightleftharpoons$ Mg <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 2.36
Al $\rightleftharpoons$ Al <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup>	- 1.68
Mn $\rightleftharpoons$ Mn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 1.18
Zn $\rightleftharpoons$ Zn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.76
Cr $\rightleftharpoons$ Cr <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup>	- 0.74
Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.44
Cd $\rightleftharpoons$ Cd <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.40
Co $\rightleftharpoons$ Co <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.28
Sn $\rightleftharpoons$ Sn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.14
Pb $\rightleftharpoons$ Pb <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.13
Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup>	- 0.04
<b>H<sub>2</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 2 H<sup>+</sup></b>	<b>+ 2 e<sup>-</sup></b>	<b>0.000</b>
Sn $\rightleftharpoons$ Sn <sup>4+</sup>	+ 4 e <sup>-</sup>	0.15
Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	0.34
Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	0.52
Fe <sup>2+</sup> $\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	0.77
Ag $\rightleftharpoons$ Ag <sup>+</sup>	+ 1 e <sup>-</sup>	0.80
Hg $\rightleftharpoons$ Hg <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	0.86
Pd $\rightleftharpoons$ Pd <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	0.92
Pt $\rightleftharpoons$ Pt <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	1.19
Au $\rightleftharpoons$ Au <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup>	1.50

Oxidationskraft

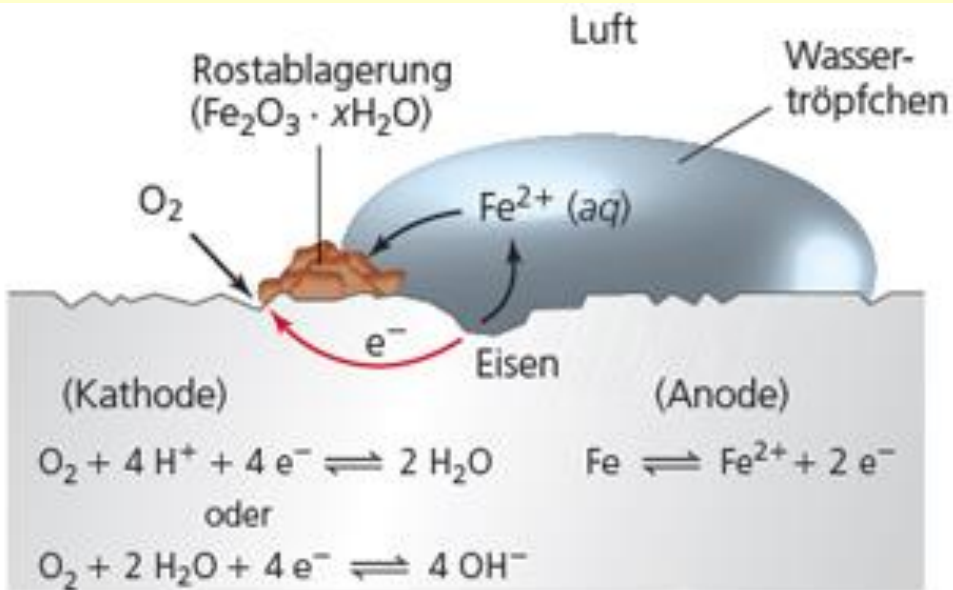
# Spannungsreihe komplizierterer Redoxsysteme

Reduktionskraft

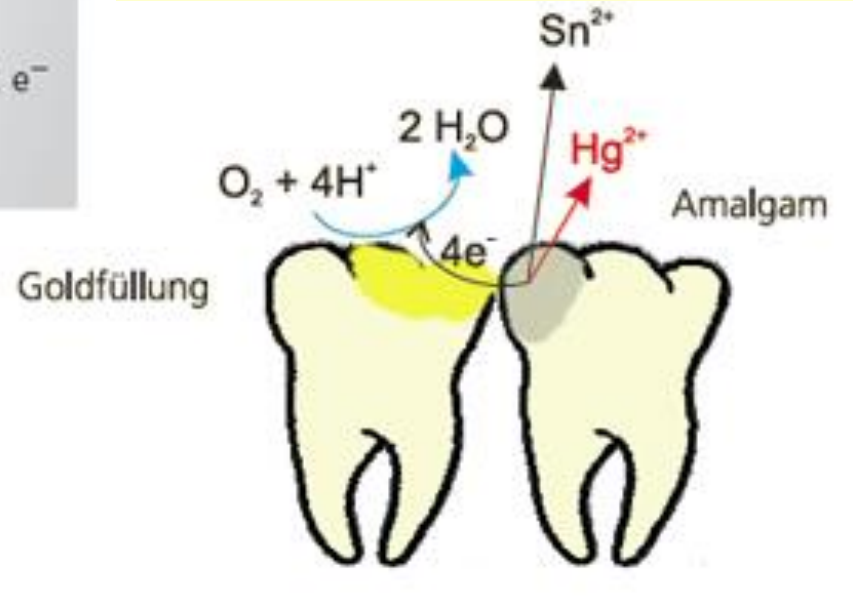
Reduzierte Form $\rightleftharpoons$ Oxidierte Form saure Lösung ( $a_{\text{H}^+} = 1$ )	+ z e <sup>-</sup>	Standardpotential E <sub>0</sub> in V
$\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}$	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.48
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	- 0.28
$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	0
$\text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	0.17
$2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$	+ 2 e <sup>-</sup>	0.54
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	0.68
$\text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 3 e <sup>-</sup>	0.96
$2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2$	+ 2 e <sup>-</sup>	1.07
$6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 4 e <sup>-</sup>	1.23
$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 6 e <sup>-</sup>	1.33
$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	+ 2 e <sup>-</sup>	1.36
$\text{Pb}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	1.46
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$	+ 5 e <sup>-</sup>	1.51
$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e <sup>-</sup>	2.07
$2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2$	+ 2 e <sup>-</sup>	2.87

Oxidationskraft

# Spannungsreihe - Beispiele



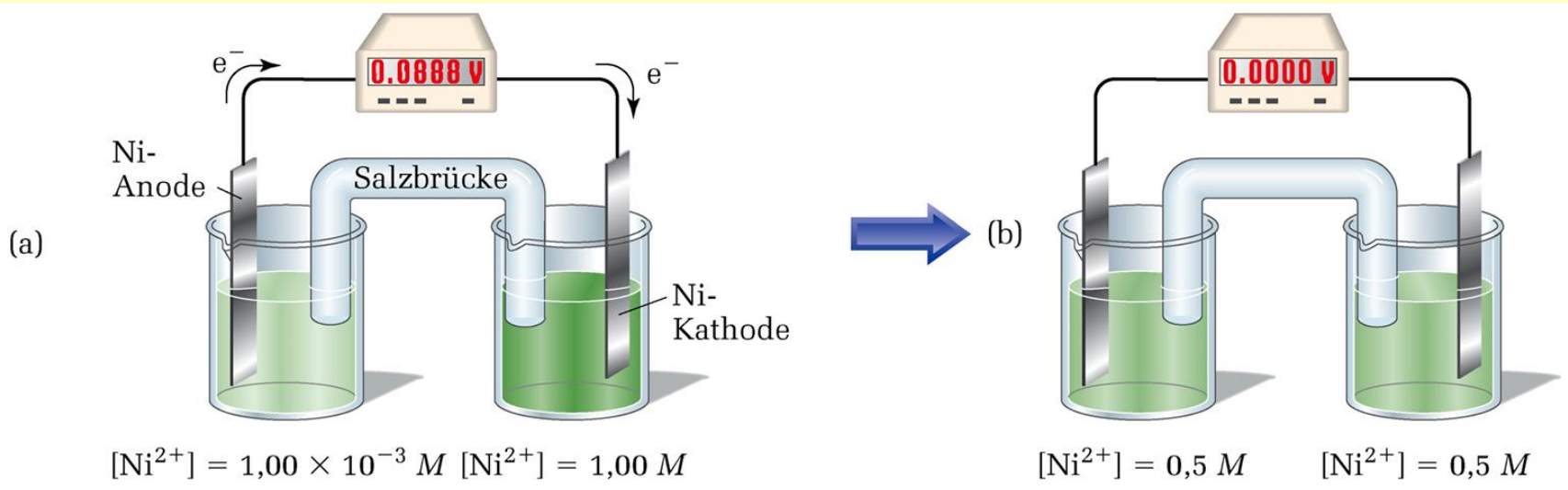
## Korrosion von Eisen



unerwünschte Redoxreaktionen an benachbarten Zahnfüllungen



# Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotenzials



# Die Nernstsche Gleichung



**Walther Hermann Nernst**

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$E_0$  = Standardpotenzial des Redoxpaares

$n$  = Zahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen

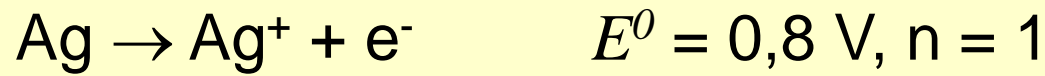
$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$  = Temperatur in Kelvin

# Die Nernstsche Gleichung

Potential für die Halbzelle Ag / Ag<sup>+</sup>;  
Konzentrationsabhängigkeit



1M Lösung:

$$E = +800\text{mV} + (59\text{mV} / 1) \cdot \lg (1 / 1) = +800\text{mV}$$

10M Lösung:

$$E = +800\text{mV} + (59\text{mV} / 1) \cdot \lg (10 / 1) = +859\text{mV}$$

0,1M Lösung:

$$E = +800\text{mV} + (59\text{mV} / 1) \cdot \lg (0,1 / 1) = +741\text{mV}$$

## Quantifizierung Galvanische Zelle

⇒ EMK berechnen für  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

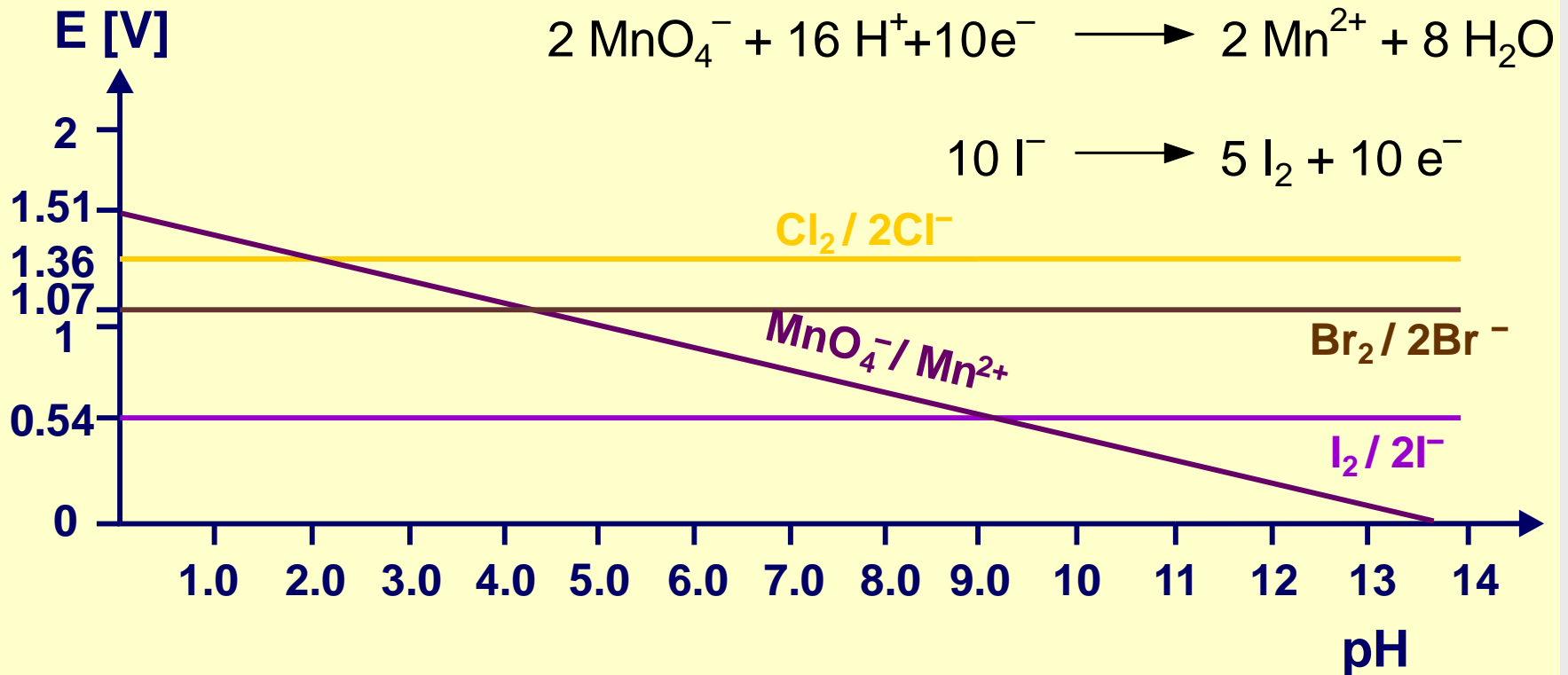
$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$$

$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$$

$$\text{EMK: } \Delta E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} = 0,34 - (-0,76) + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

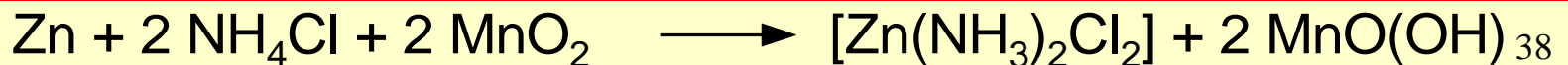
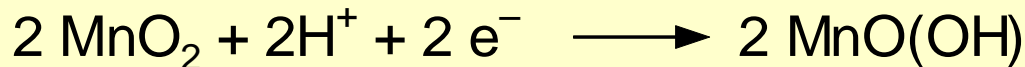
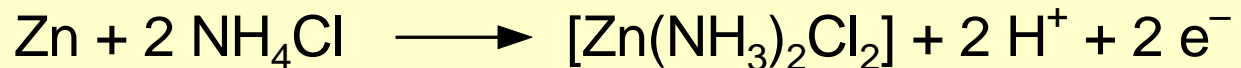
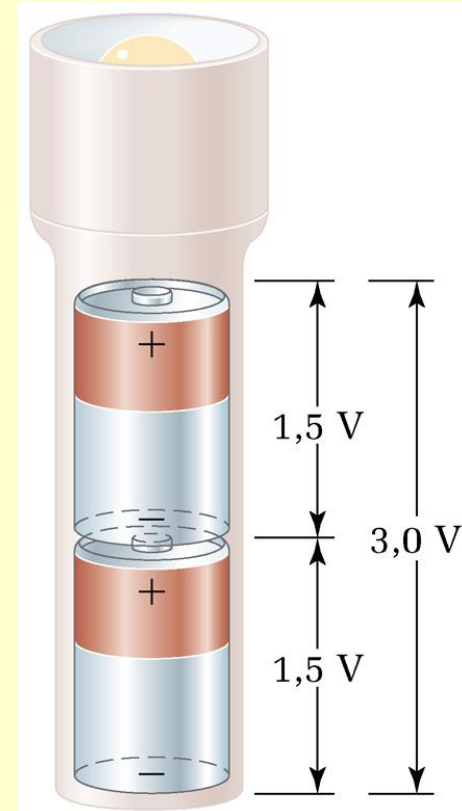
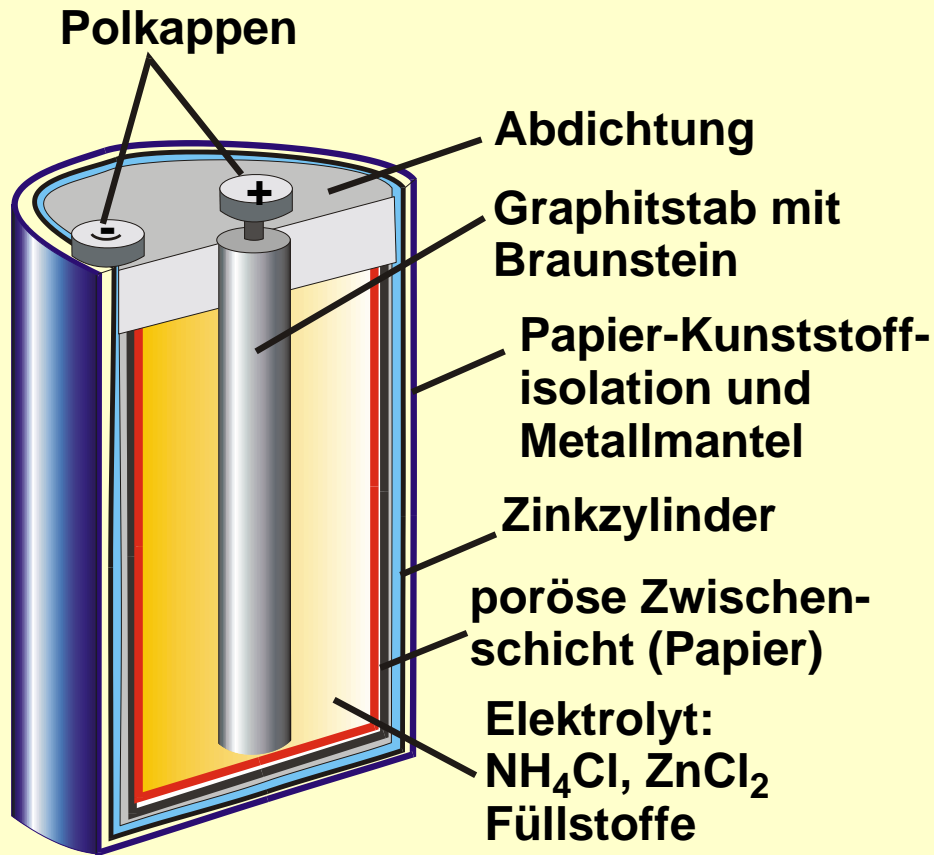
Für 1M Lösungen:  $\Delta E = \Delta E^0 = 1,10 \text{ V}$

# pH-Abhängigkeit der Oxidationskraft

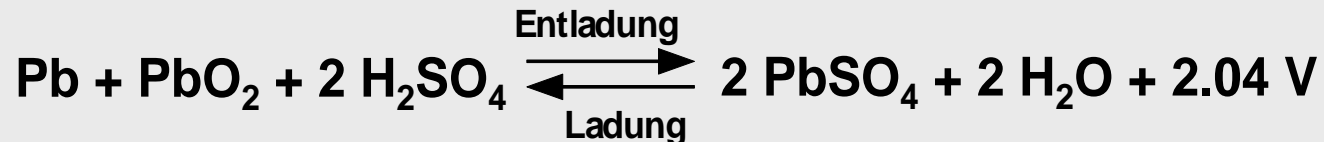
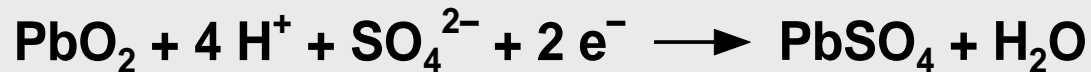
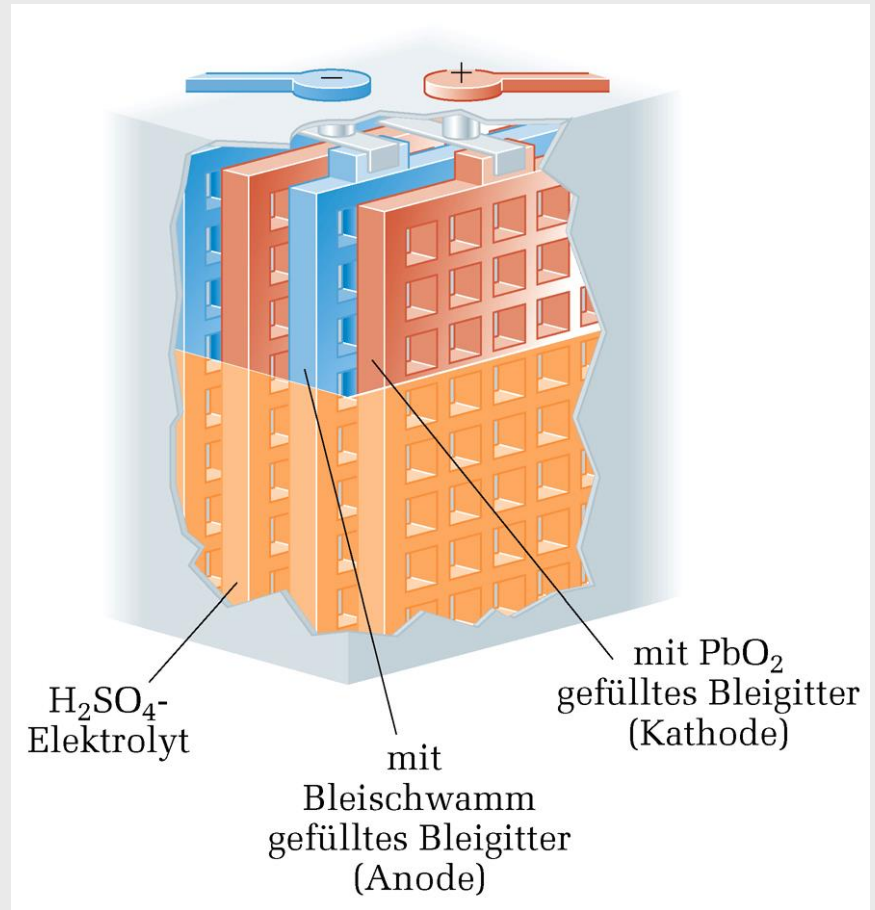


$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

# Trockenelemente (Taschenlampenbatterie)



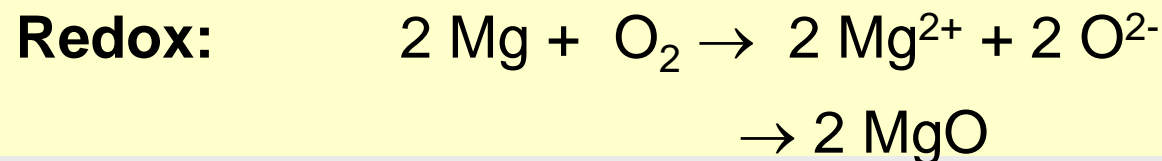
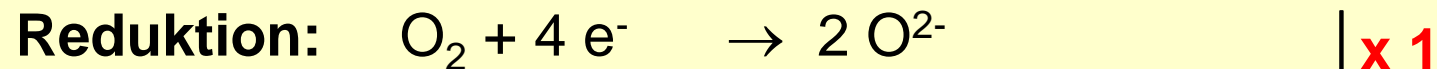
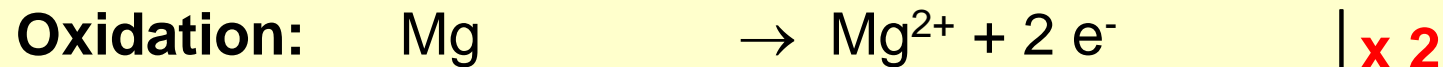
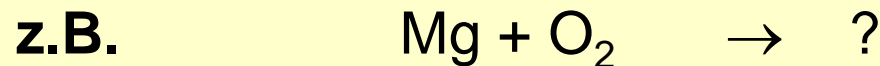
# Der Bleiakкумулятор



# Aufstellen von Redoxgleichungen

## Vorgehensweise:

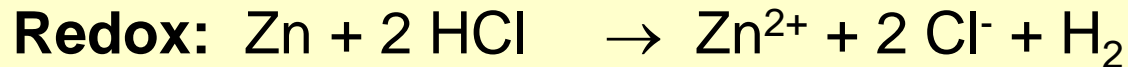
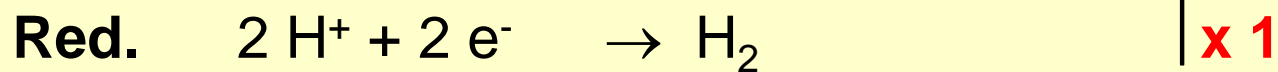
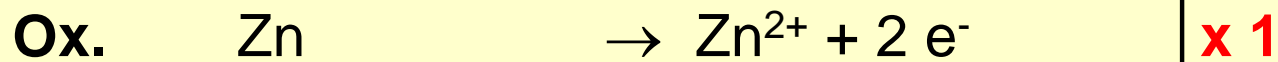
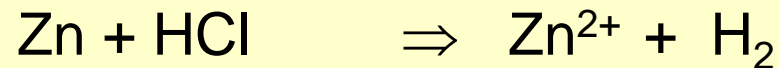
- Oxidationszahlen bestimmen
- Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion aufstellen
- Ladungs- und Stoffbilanz der Teilgleichungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  ausgleichen
- Multiplikation der Teilgleichungen (KGV)
- Gesamtgleichung durch Addition der Teilgleichungen





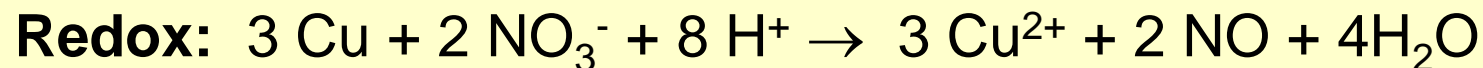
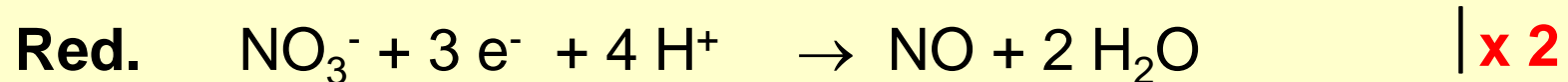
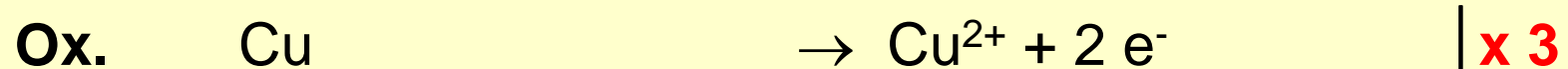
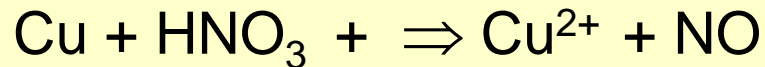
# Aufstellen von Redoxgleichungen

## Auflösen unedler Metalle in Säuren



# Aufstellen von Redoxgleichungen

**Auflösen von Kupfer in Salpetersäure unter Bildung von NO**



# Aufstellen von Redoxgleichungen

Reaktion von Permanganat mit Wasserstoffperoxid  
in saurer Lösung

