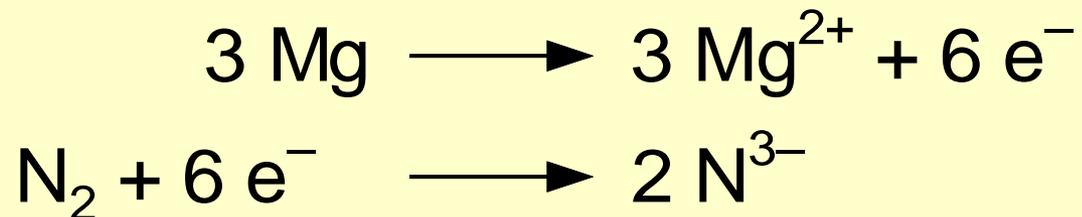
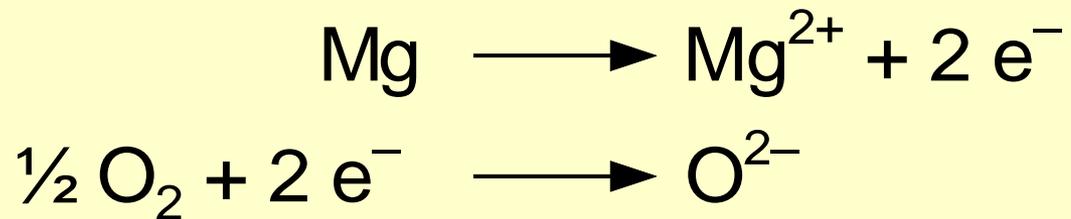
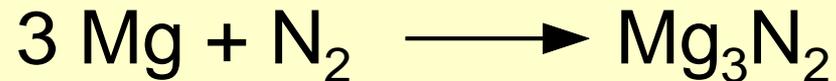
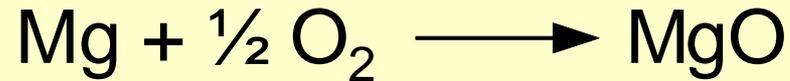
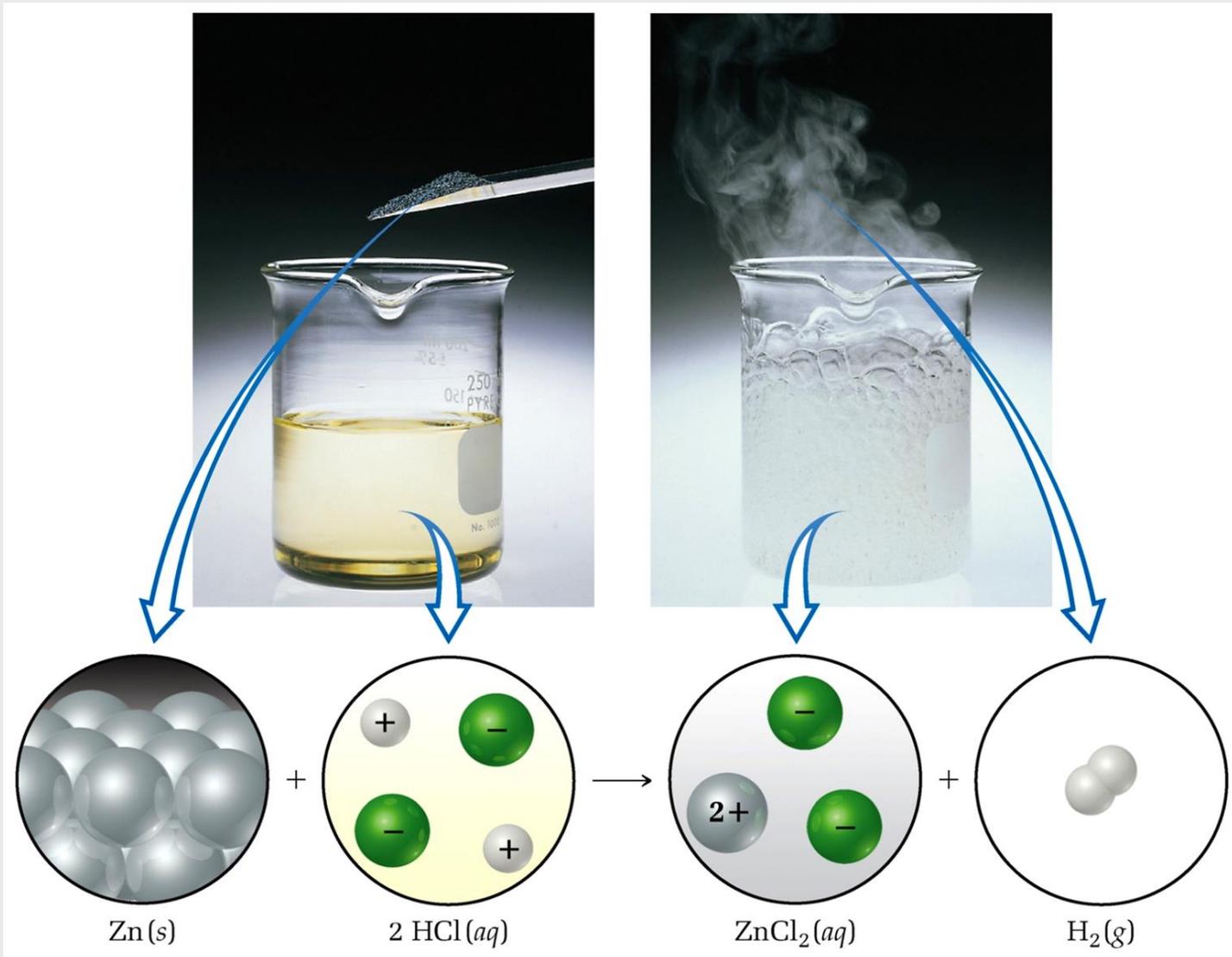


Redoxreaktionen



Redoxreaktionen



Oxidation und Reduktion

Eine Oxidation ist ein Elektronenverlust



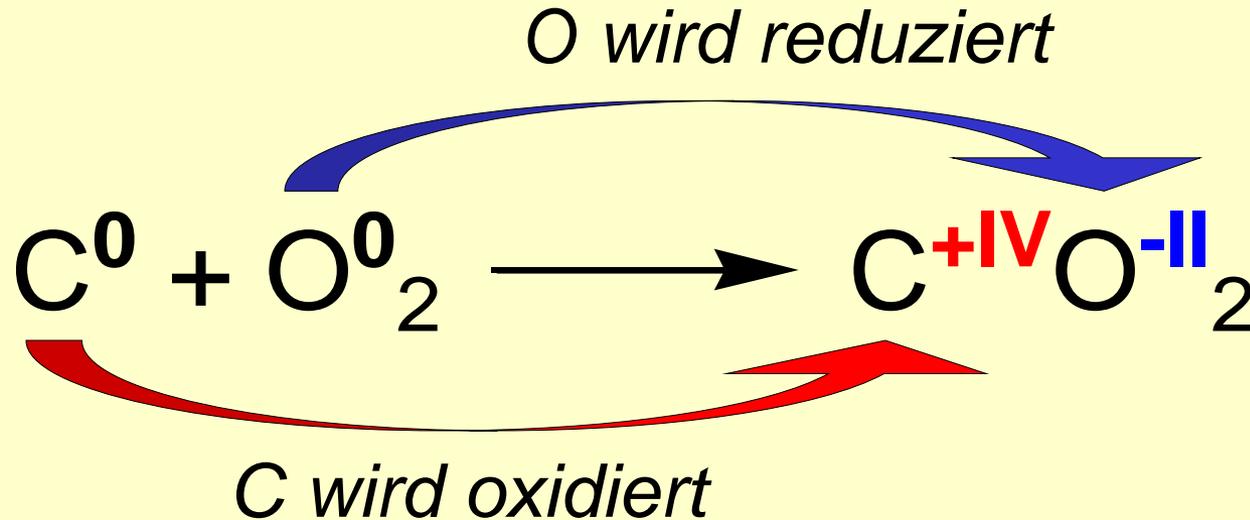
Ein Reduktionsmittel ist ein Atom, Ion oder Molekül, das Elektronen abgibt und so selbst oxidiert wird. Bei der Oxidation steigt die Oxidationszahl eines der beteiligten Atome.

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.

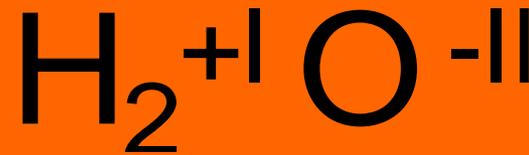
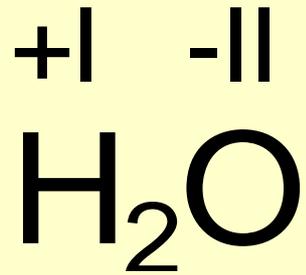
Oxidationszahlen



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	Σ Oxidationszahlen
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	- 2	muß – II ergeben
PO_4^{3-}	- 3	muß – III ergeben
H_3O^+	+ 1	muß + I ergeben

Ermittlung von Oxidationszahlen

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

Verbindung	Gesamtladung	Σ Oxidationszahlen
H ₂ O	Null	muß Null ergeben
NaCl	Null	muß Null ergeben
Fe ₂ O ₃	Null	muß Null ergeben

Ermittlung von Oxidationszahlen

Bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl deren Ladung

Einatomiges Ion	Ladung	Oxidationszahl
Na ⁺	+1	ist + I
Fe ³⁺	+3	ist + III
Br ⁻	-1	ist - I

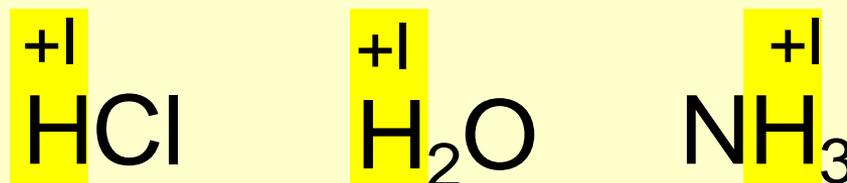
Ermittlung von Oxidationszahlen

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



Ermittlung von Oxidationszahlen

In nichtmetallischen Verbindungen hat **Wasserstoff** die Oxidationszahl +1.

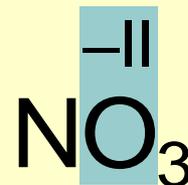
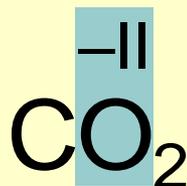
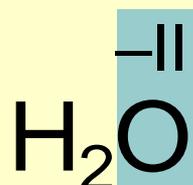


In Metallhydriden hat **Wasserstoff** die Oxidationszahl – 1.

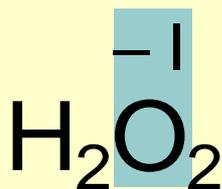


Ermittlung von Oxidationszahlen

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.

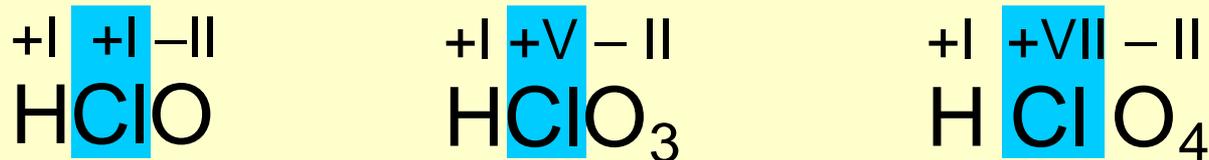
Verbindung	Imaginäre Ionenladung	Oxidationszahl
H_2O	$\text{H}^+, \text{O}^{2-}, \text{H}^+$	+I -II H_2O
H_2O_2	$\text{H}^+, \text{O}^-, \text{O}^-, \text{H}^+$	+I -I H_2O_2
HNO_3	$\text{H}^+, \text{N}^{5+}, 3 \text{O}^{2-}$	+I +V -II H N O_3

Ermittlung von Oxidationszahlen

Halogene haben meistens die Oxidationszahl -1 , aber



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

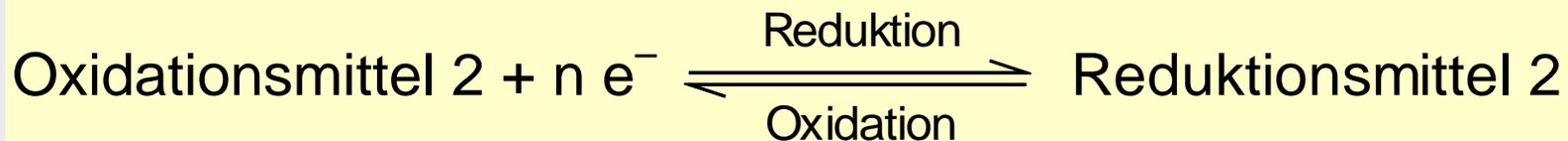
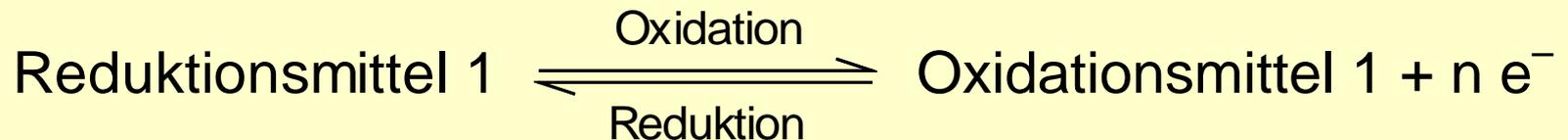


Das Element **Fluor** hat **immer** die Oxidationszahl -1 .
Andere Halogene können auch positive Werte annehmen:

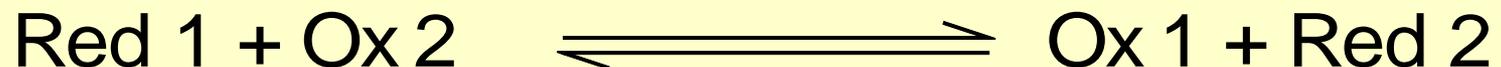


Oxidation und Reduktion

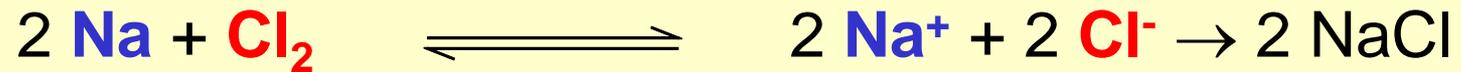
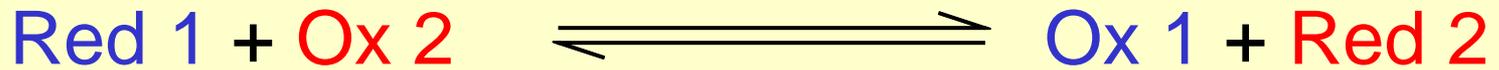
Eine Oxidation ist immer an eine Reduktion gekoppelt und umgekehrt. Eine Redoxreaktion beinhaltet immer zwei Redoxpaare:



Korrespondierende Redoxpaare



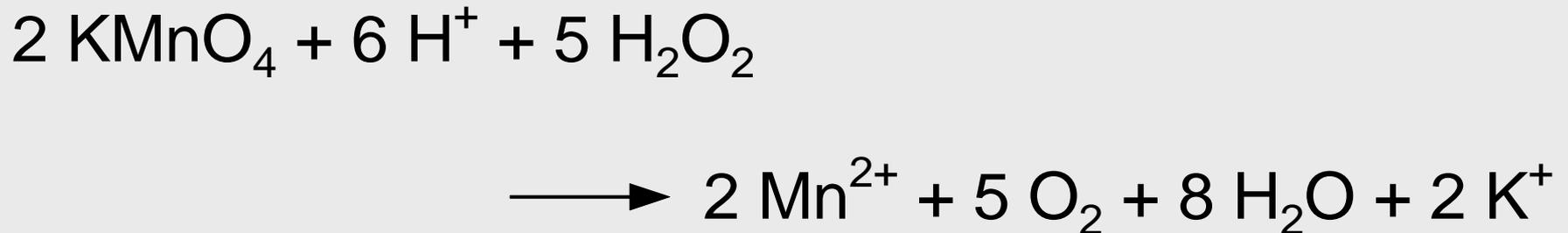
Korrespondierende Redoxpaare



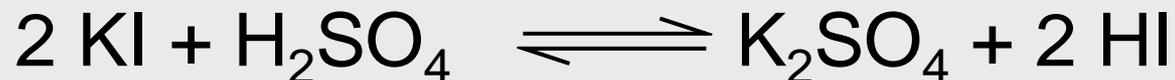
Oxidation und Reduktion

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

H₂O₂ als Reduktionsmittel:

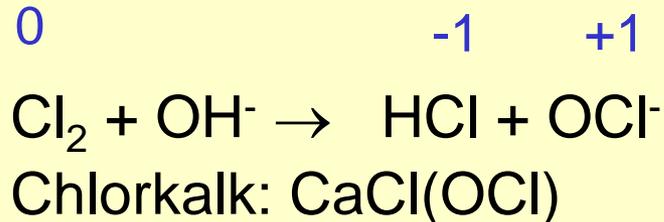
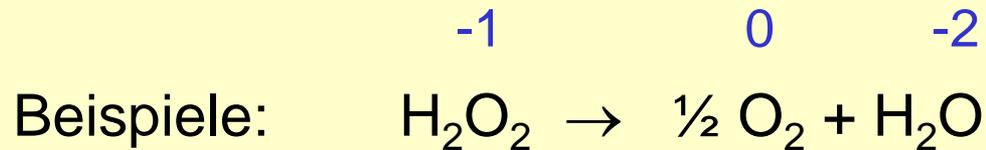


H₂O₂ als Oxidationsmittel:



Disproportionierung

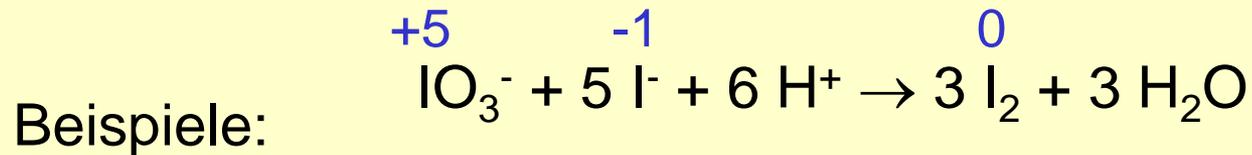
Eine Disproportionierung ist eine Redoxreaktion, bei der ein Element gleichzeitig in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe übergeht.



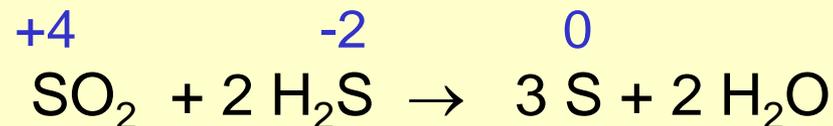
(Benutzung als Desinfektionsmittel z.B. bei der Trinkwasseraufbereitung)

Komproportionierung

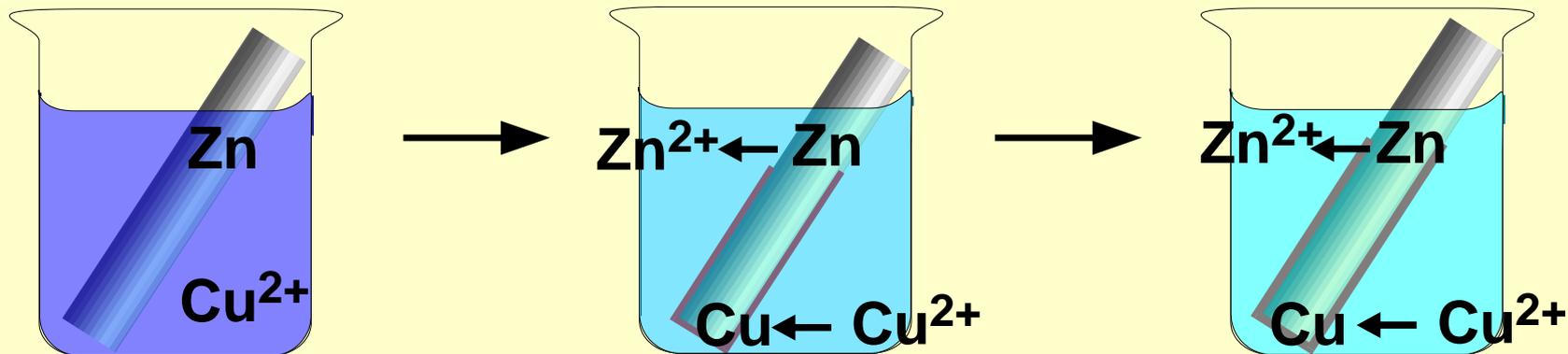
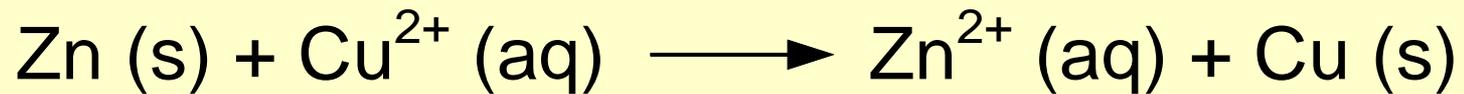
Eine Komproportionierung ist eine Redoxreaktion, bei der ein Element aus einer höheren und einer tieferen Oxidationsstufe in eine mittlere übergeht.



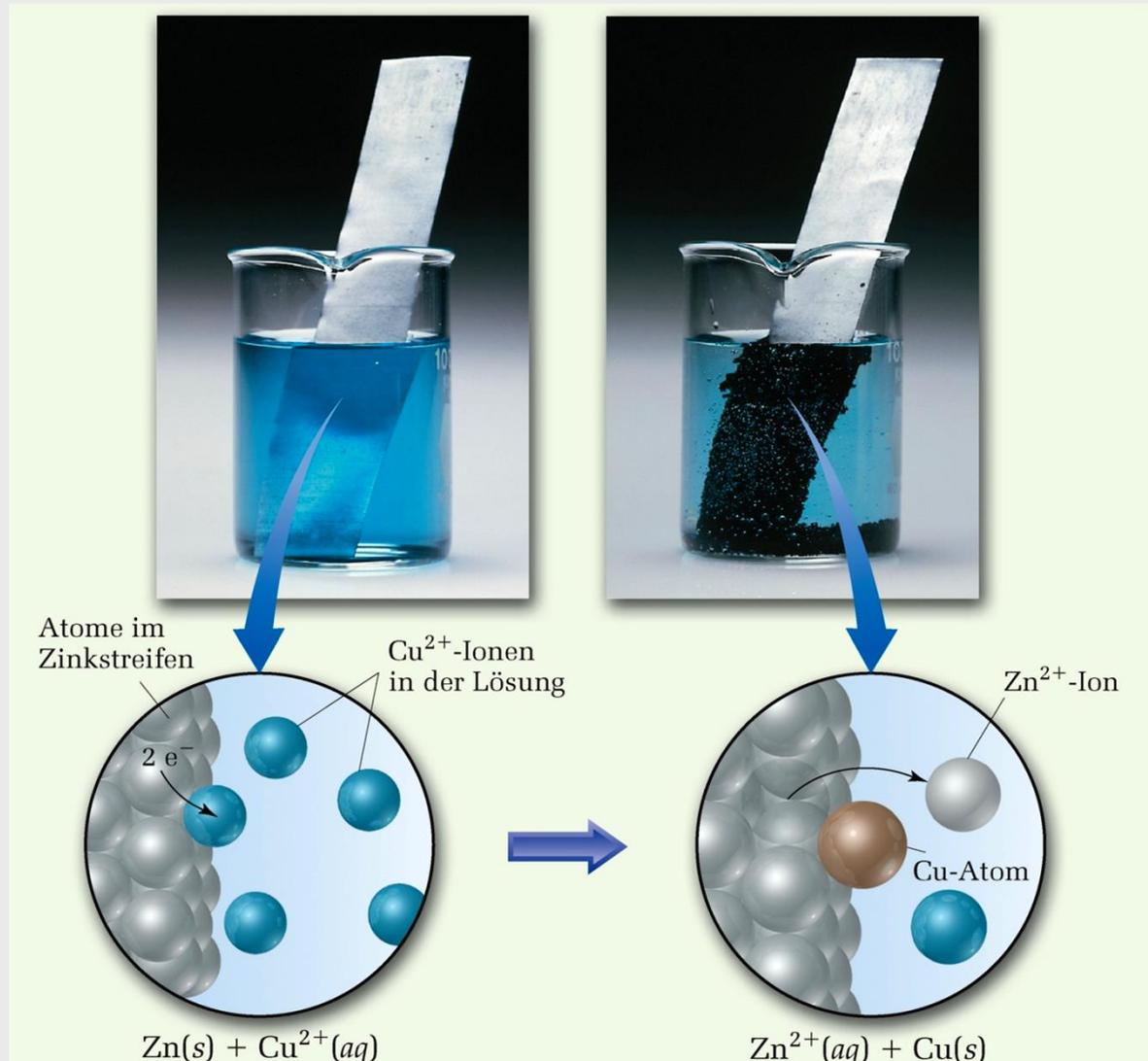
Entfernung von H_2S (Schwefelwasserstoff) durch partielle Oxidation zu SO_2 und folgender Kompropotionierung



Die Redoxreihe



Die Redoxreihe



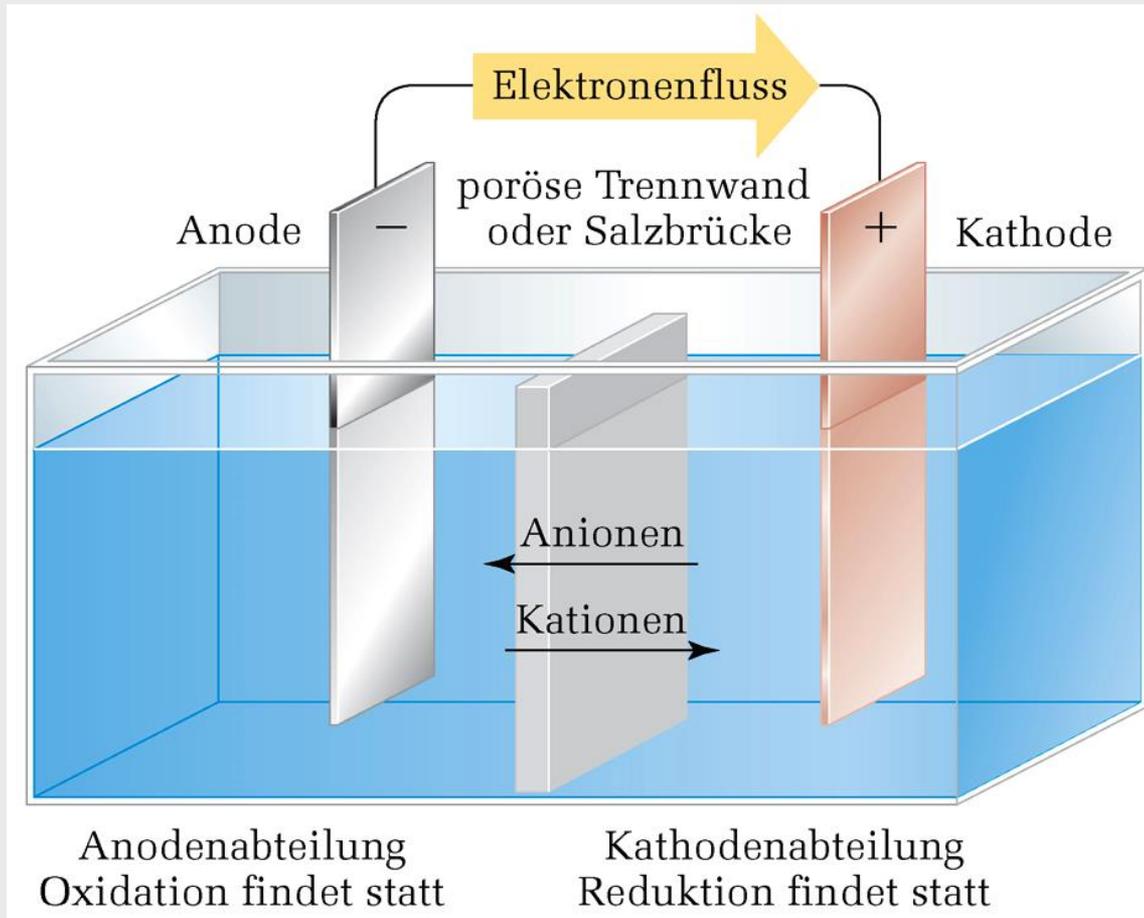
Die Redoxreihe

Reduzierte Form		Oxidierte 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	↕	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$
2Br^{-}	↕	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^{-}$
2Cl^{-}	↕	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^{-}$

Oxidationskraft

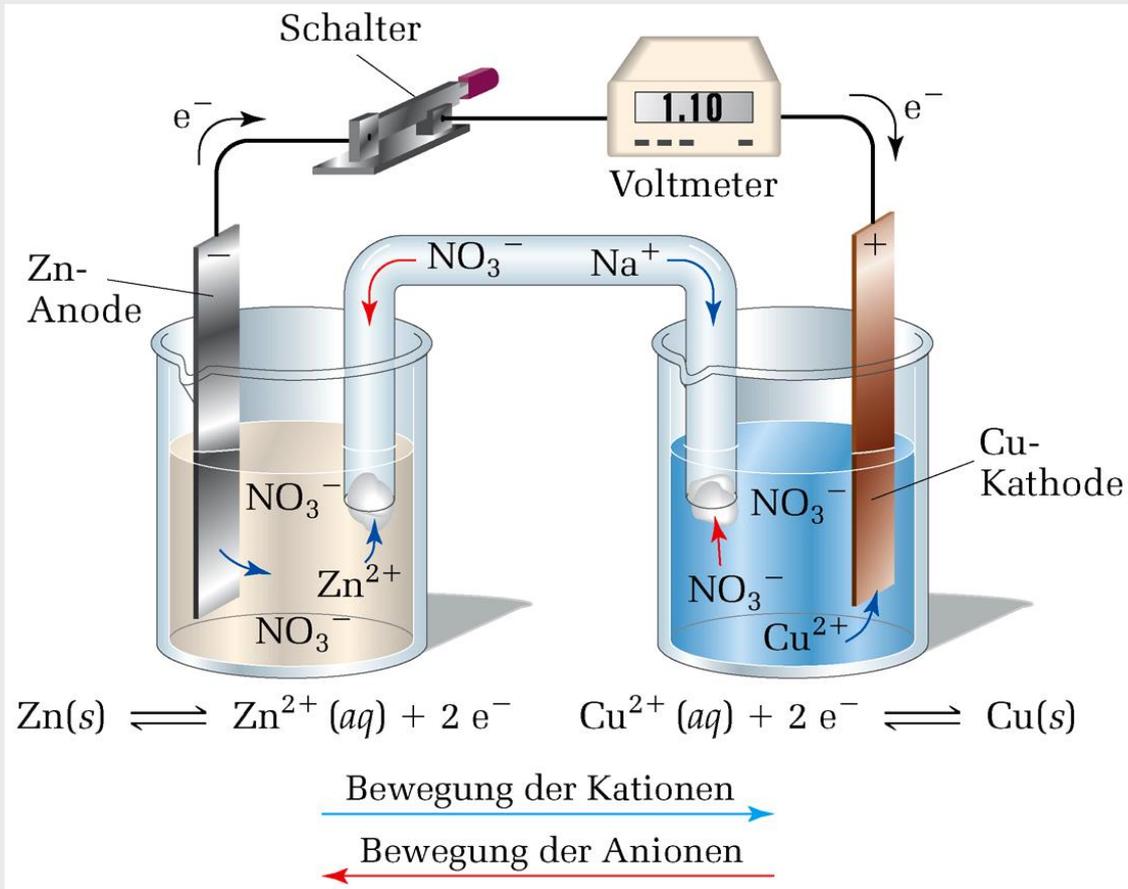
Reduktionskraft

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



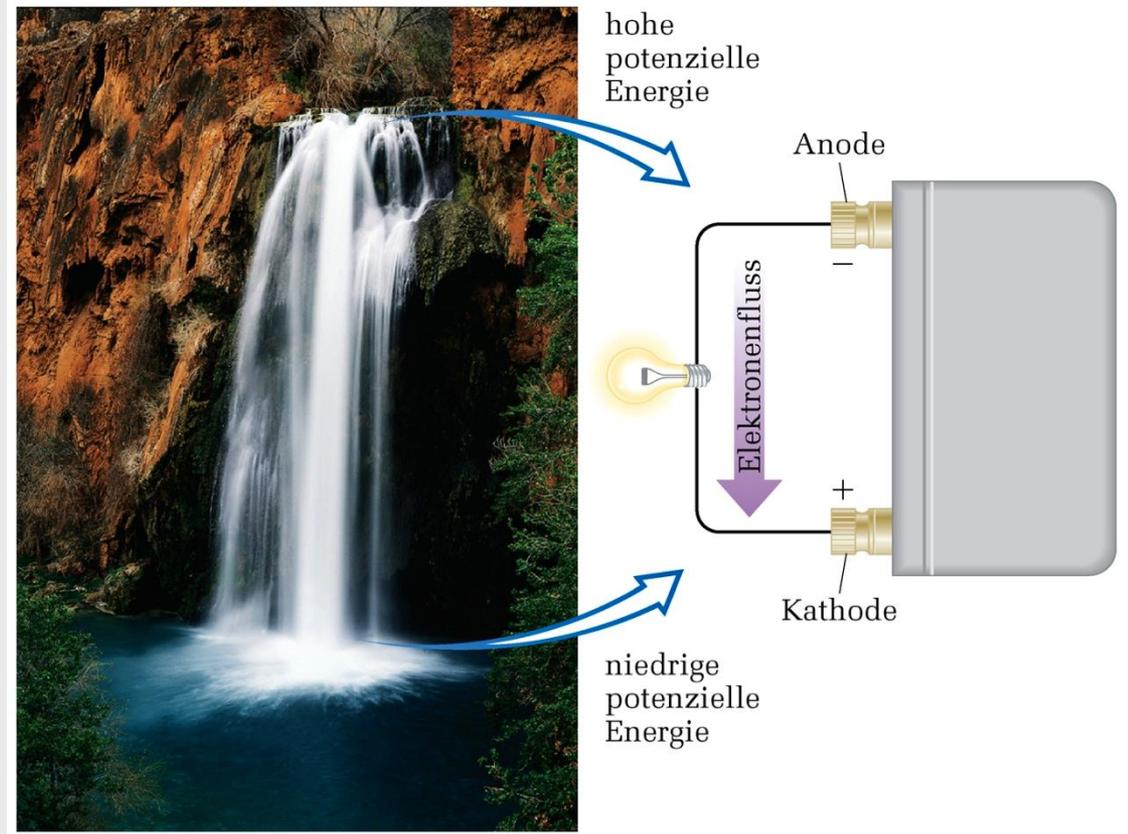
Batterie =

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

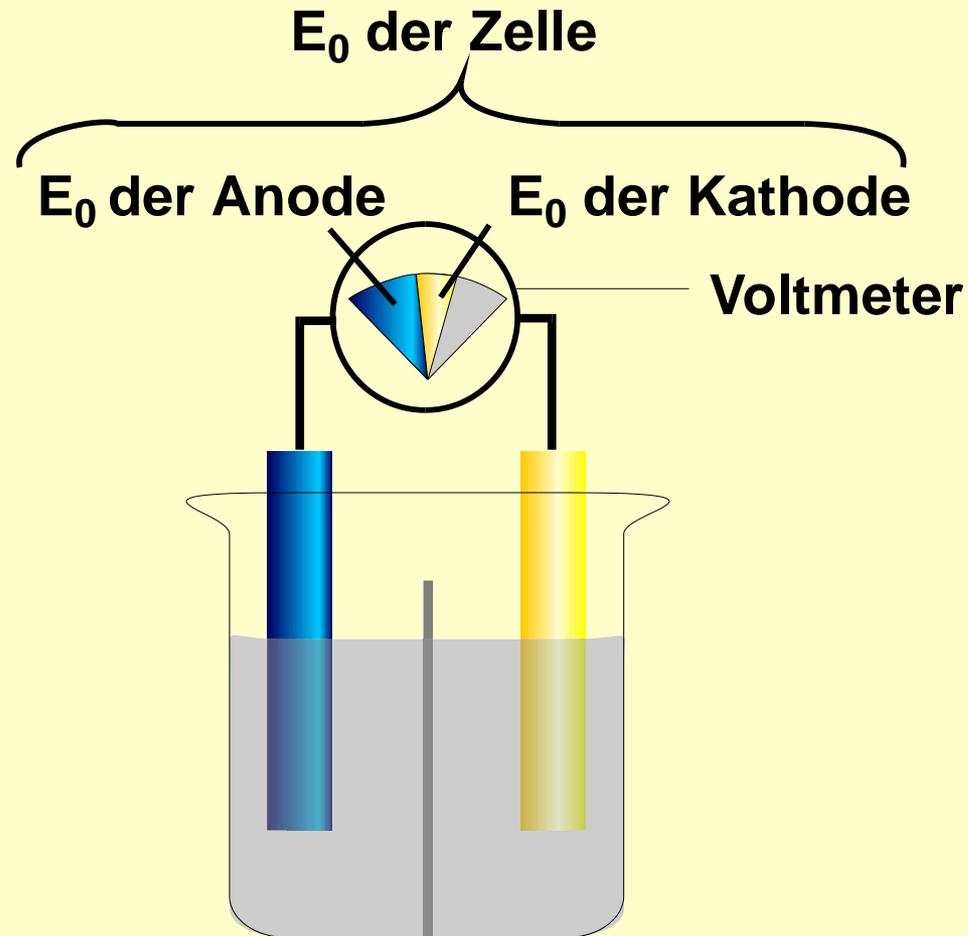
Die Elektromotorische Kraft (EMK)

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].

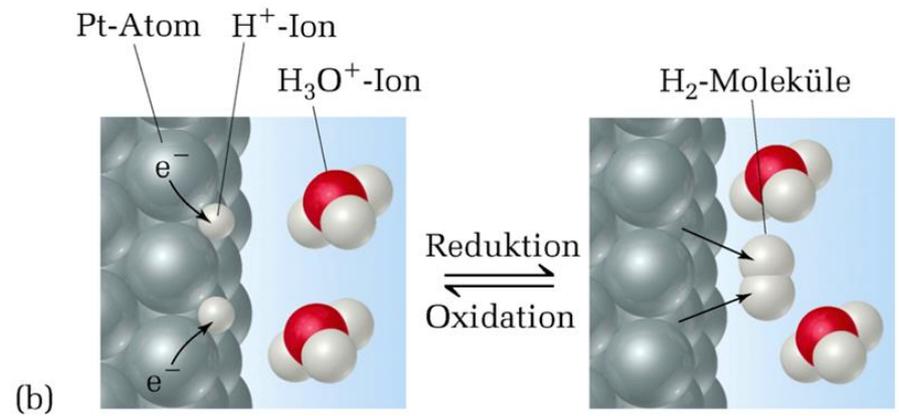
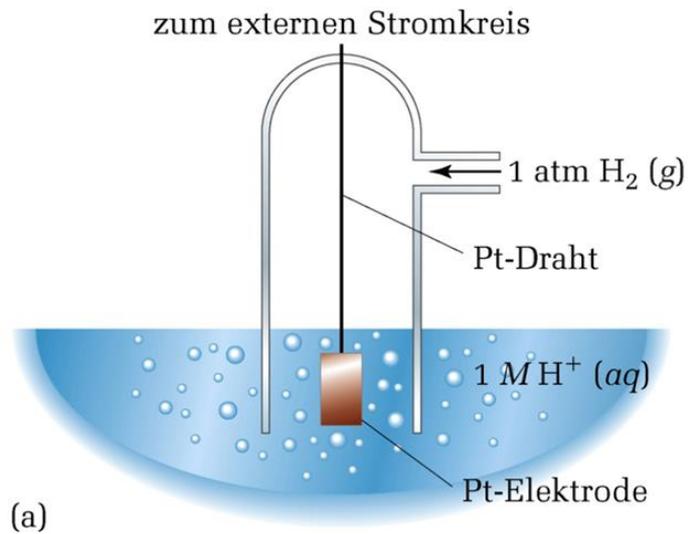


Das Zellpotenzial

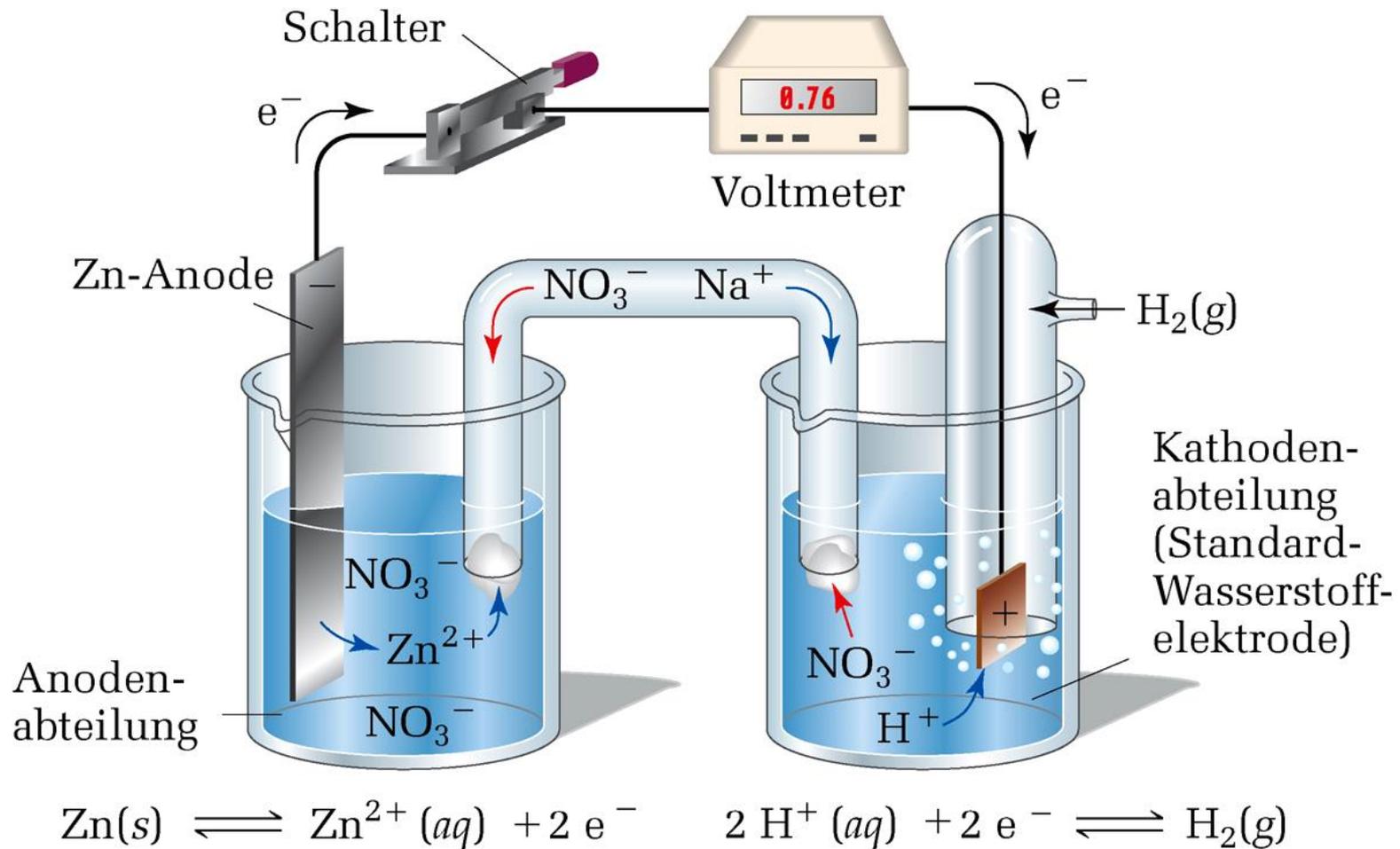


$$E_0 (\text{Zelle}) = E_0 (\text{Kathode}) - E_0 (\text{Anode})$$

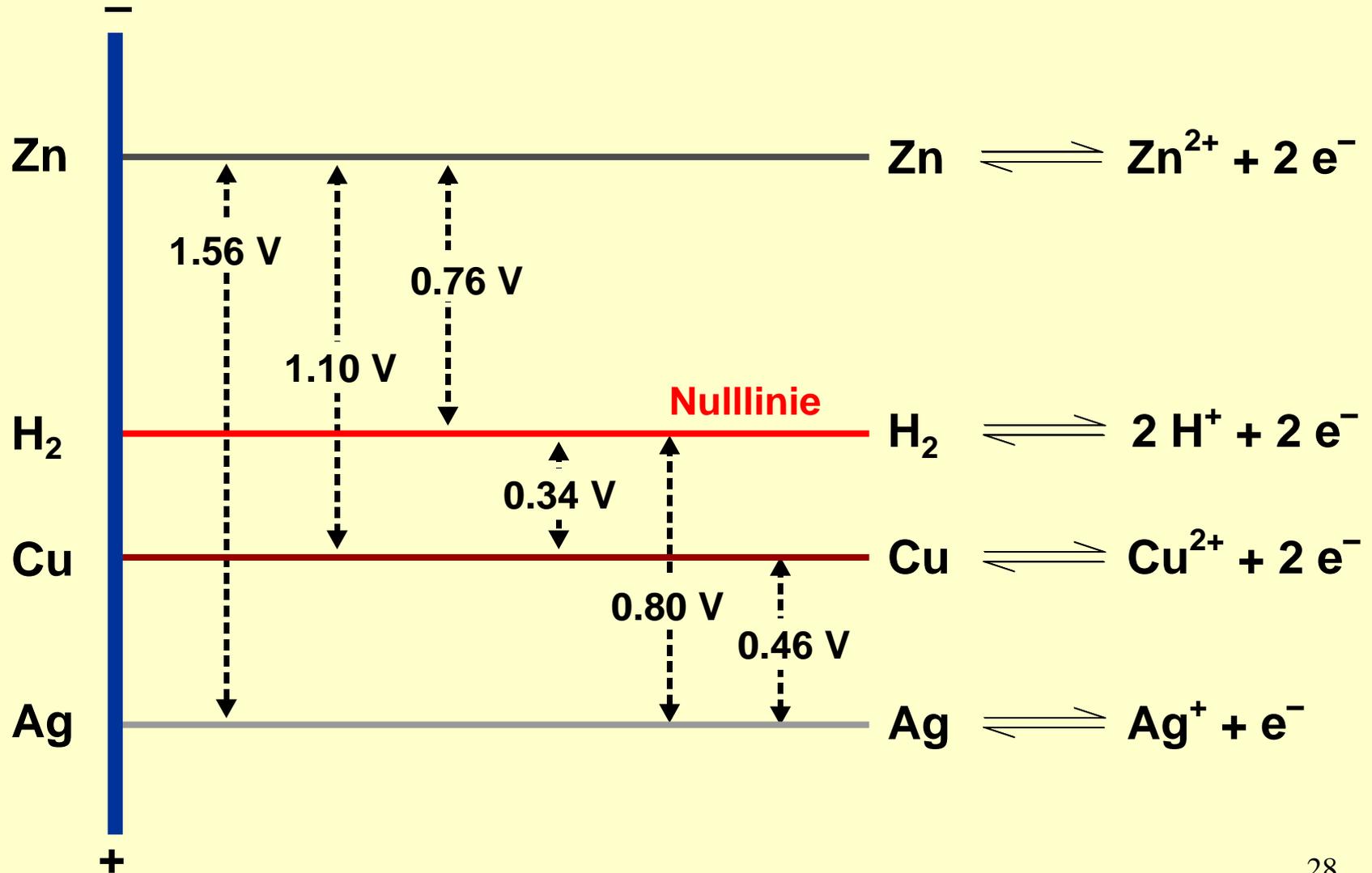
Die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE)



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 ⁻	Standardpotential E ₀ in V
Li \rightleftharpoons Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3.04
K \rightleftharpoons K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2.93
Ca \rightleftharpoons Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2.84
Na \rightleftharpoons Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2.71
Mg \rightleftharpoons Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2.36
Al \rightleftharpoons Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1.68
Mn \rightleftharpoons Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1.18
Zn \rightleftharpoons Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.76
Cr \rightleftharpoons Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	- 0.74
Fe \rightleftharpoons Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.44
Cd \rightleftharpoons Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.40
Co \rightleftharpoons Co ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.28
Sn \rightleftharpoons Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.14
Pb \rightleftharpoons Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.13
Fe \rightleftharpoons Fe ³⁺	+ 3 e ⁻	- 0.04
H₂ \rightleftharpoons 2 H⁺	+ 2 e⁻	0.000
Sn \rightleftharpoons Sn ⁴⁺	+ 4 e ⁻	0.15
Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	0.34
Cu \rightleftharpoons Cu ⁺	+ 1 e ⁻	0.52
Fe ²⁺ \rightleftharpoons Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	0.77
Ag \rightleftharpoons Ag ⁺	+ 1 e ⁻	0.80
Hg \rightleftharpoons Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	0.86
Pd \rightleftharpoons Pd ²⁺	+ 2 e ⁻	0.92
Pt \rightleftharpoons Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	1.19
Au \rightleftharpoons Au ³⁺	+ 3 e ⁻	1.50

Oxidationskraft

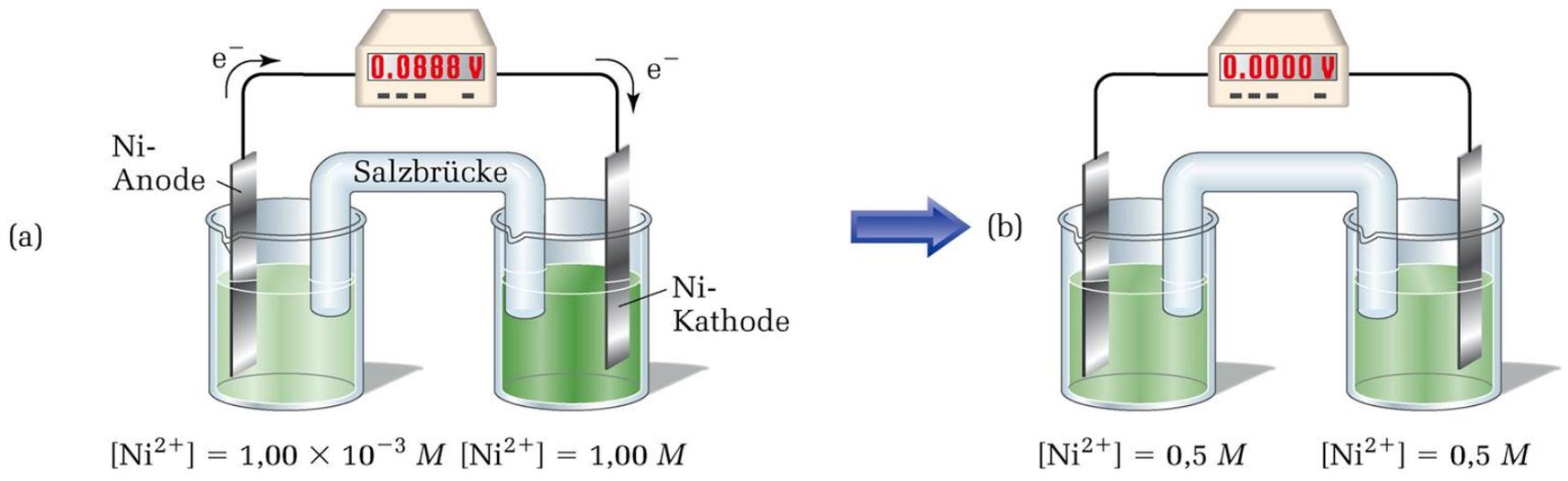
Spannungsreihe komplizierterer Redoxsysteme

Reduktionskraft

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

Oxidationskraft

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

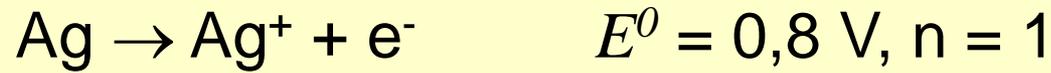
$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

T = Temperatur in Kelvin

Die Nernstsche Gleichung

Potential für die Halbzelle Ag / Ag⁺;
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 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

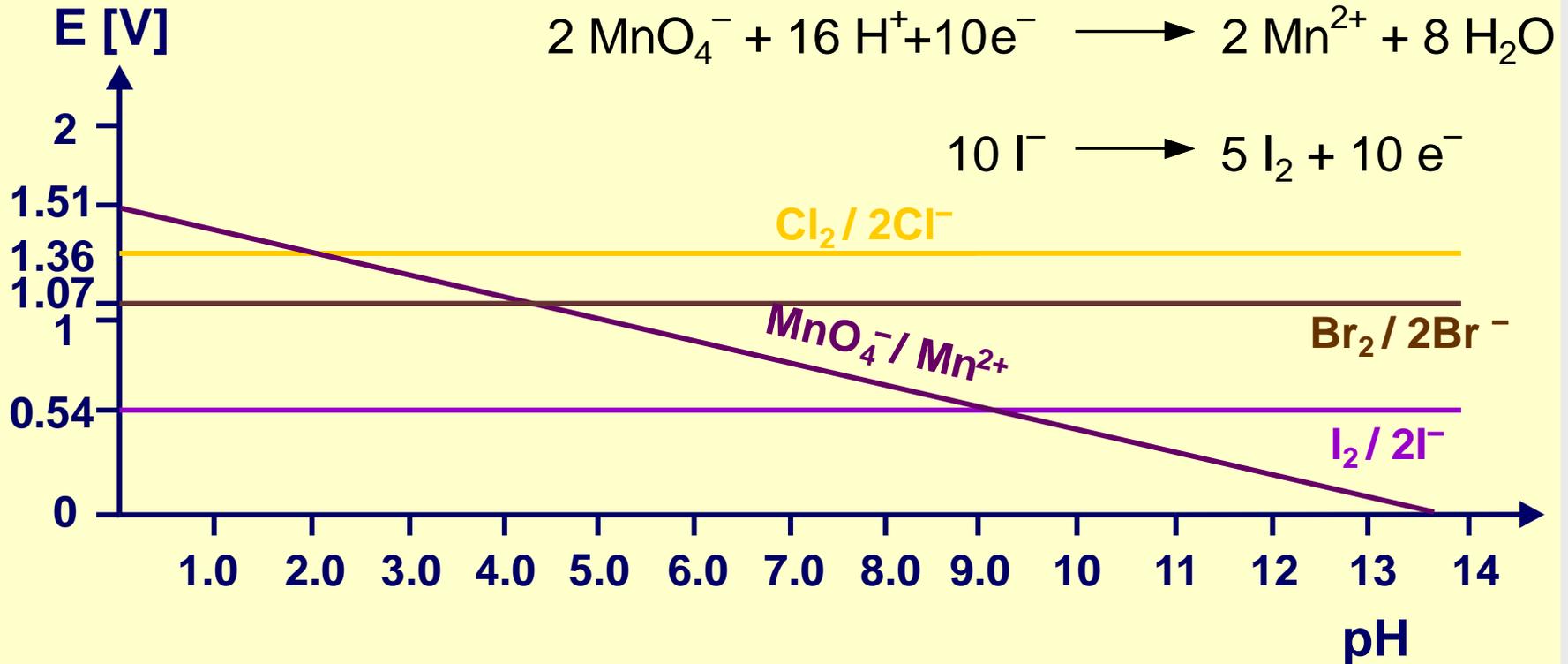
$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$$

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

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

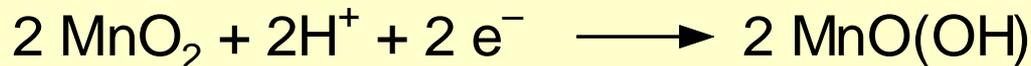
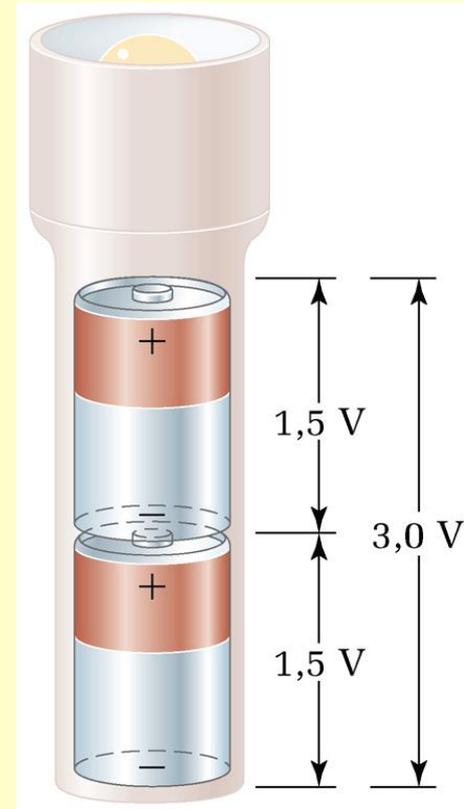
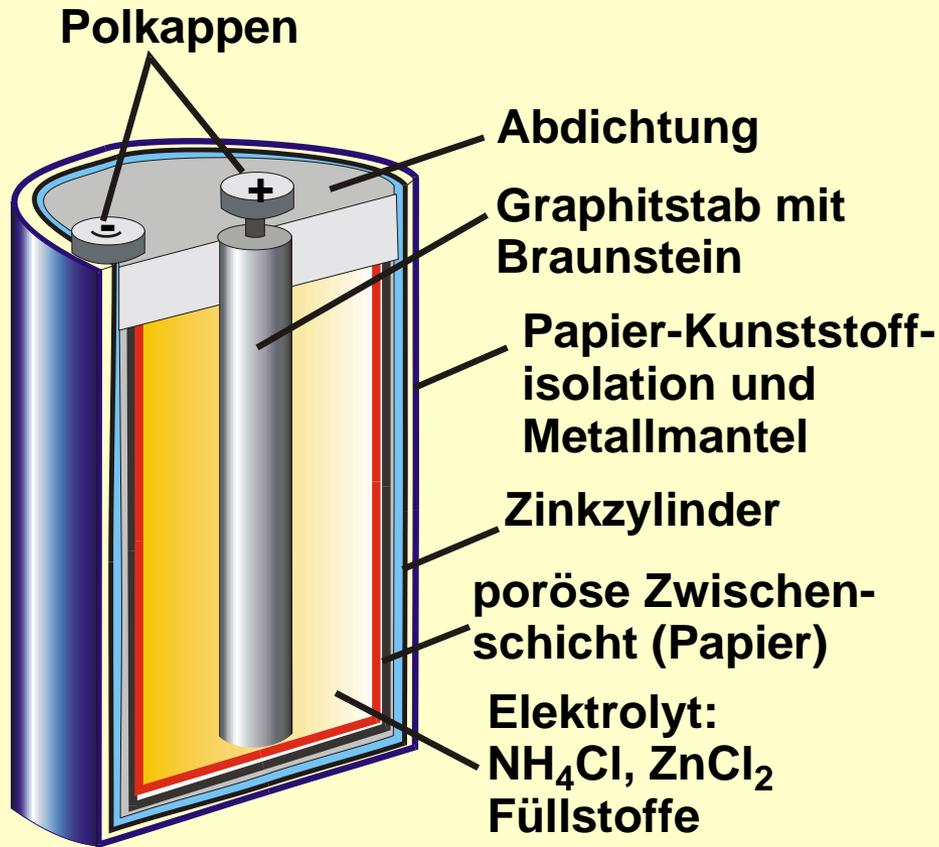
Für 1M Lösungen: $\Delta E = \Delta E^0 = 1,10 \text{ V}$

pH-Abhängigkeit der Oxidationskraft

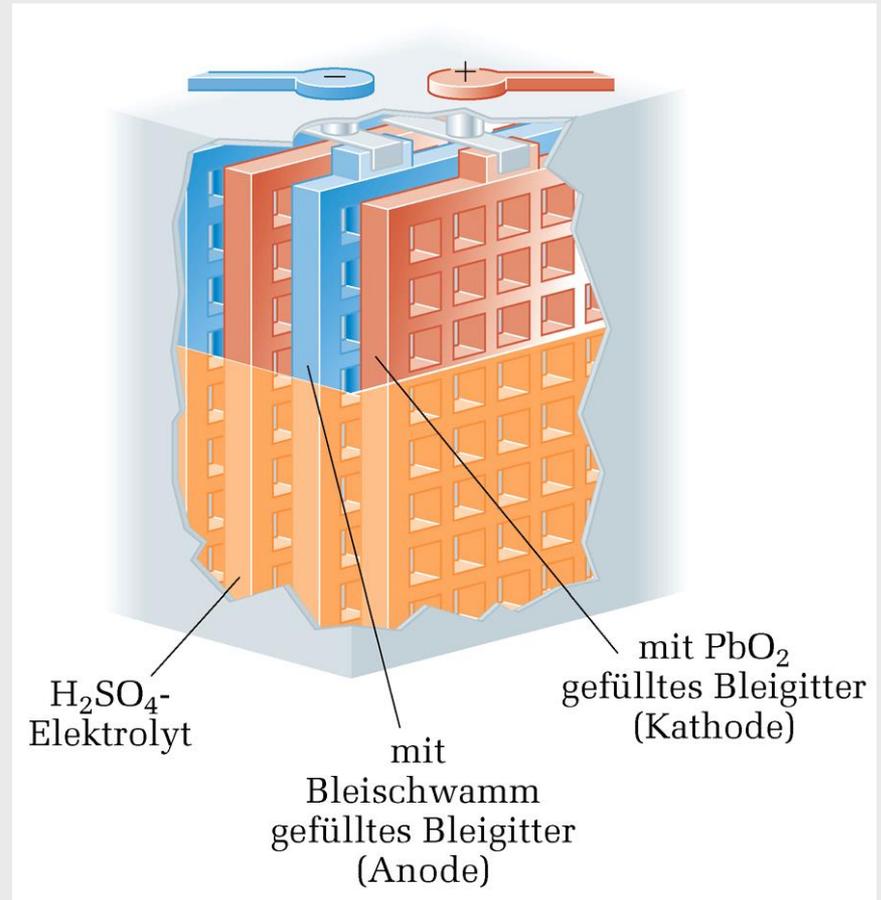


$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

Trockenelemente (Taschenlampenbatterie)



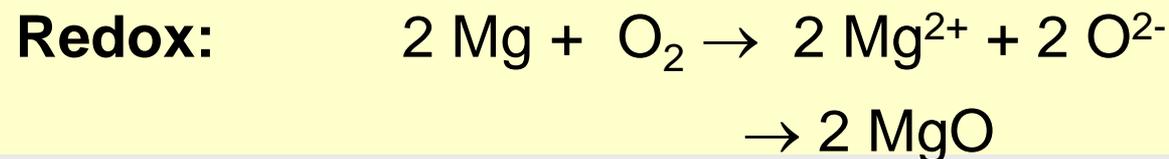
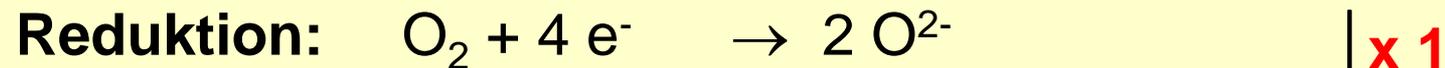
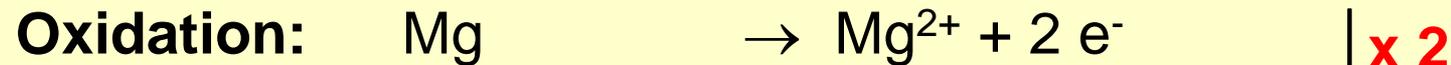
Der Bleiakкумулятор



Aufstellen von Redoxgleichungen

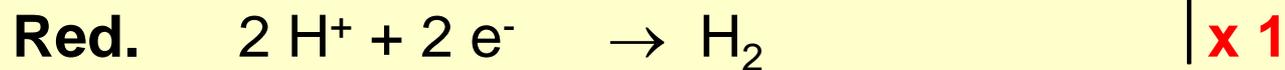
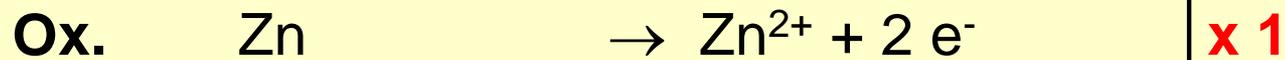
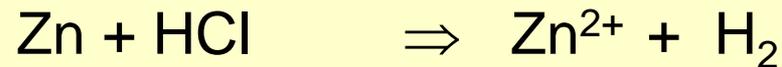
Vorgehensweise:

- Oxidationszahlen bestimmen
- Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion aufstellen
- Ladungs- und Stoffbilanz der Teilgleichungen mit H_2O , H^+ und OH^- ausgleichen
- Multiplikation der Teilgleichungen (KGV)
- Gesamtgleichung durch Addition der Teilgleichungen



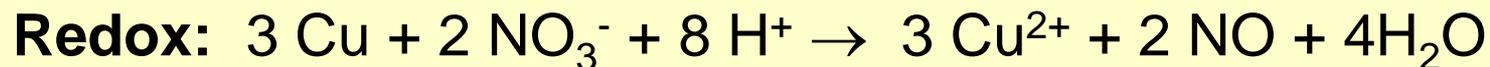
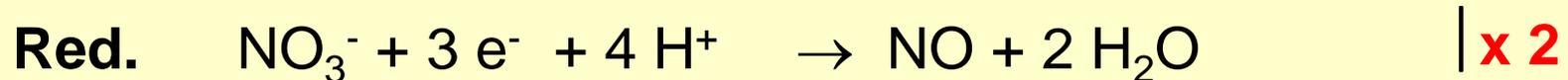
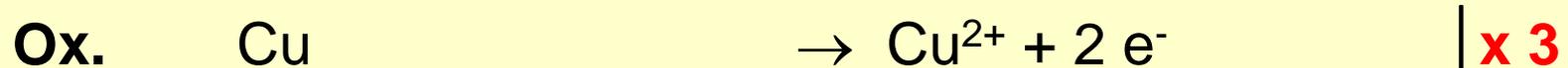
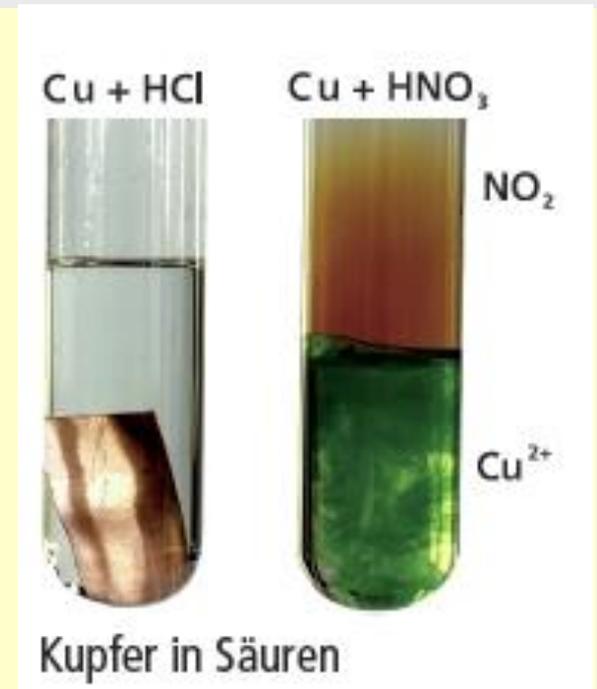
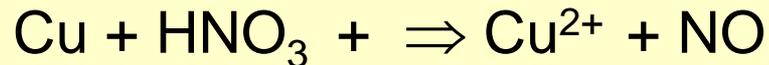
Aufstellen von Redoxgleichungen

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

