

Oxidation und Reduktion

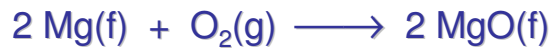
I. Definitionen

➤ Alte Definition nach Lavoisier:

Oxidation: Aufnahme von Sauerstoff

Reduktion: Abgabe von Sauerstoff

➤ Moderne, elektronische Deutung:



Teilschritte:



Schritt a) Oxidation: Abgabe von Elektronen (e^-);
Erhöhung der Oxidationsstufe.

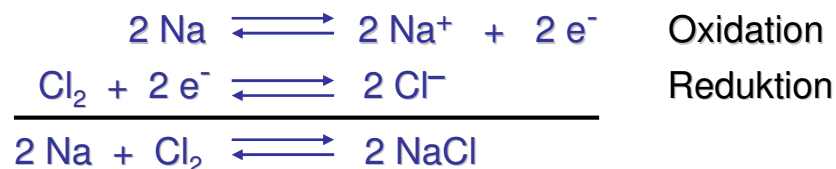
Schritt b) Reduktion: Aufnahme von Elektronen (e^-);
Erniedrigung der Oxidationsstufe.

Oxidation und Reduktion

I. Definitionen

➤ Redox-Reaktionen

Beispiel:

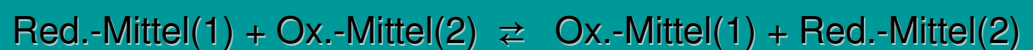


Hier (Redox-Reaktion):

Na: Elektronen-Donator, wird oxidiert, ist Reduktionsmittel.

Cl: Elektronen-Acceptor, wird reduziert, ist Oxidationsmittel.

Allgemein:



Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

- Oxidationszahl
 - Die **Oxidationszahl** gibt die **formale Ladung** eines Atoms in einer Verbindung an. Oxidationszahlen sind also Ladungen oder (meist) **fiktive Ionenladungen** eines Atoms. Diese Ladungen werden nach bestimmten Regeln zugewiesen. Hierbei sind die Elektronegativitäten ausschlaggebend.
 - Regeln:
 - Ungebundene Atome, (molekulare) Elemente: Oxidationszahl = 0
 - Einatomige Ionen: Oxidationszahl = Ladung
 - Mehratomige Ionen: Summe der Oxidationszahlen = Ladung
 - Fluor (in allen Verbindungen): Oxidationszahl = -1
 - Sauerstoff (meist): Oxidationszahl = -2
Ausnahmen, u.a.: Peroxide: H_2O_2 , BaO_2 : -1
Sauerstoff-Fluor Verb., z.B. OF_2 : +2
 - Wasserstoff: Verbindungen mit Nichtmetallen (Δ elektro-negative Partner): Oxidationszahl = +1.
Verbindungen mit Metallen (Δ elektropositive Partner): Oxidationszahl = -1

Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

- Moleküle, molekulare Einheiten, mehratomige Ionen: „**kovalente**“ Bindungen zwischen Atomen.
Zwei Fälle: a) Elemente mit (stark) unterschiedlicher Elektronegativität: Bindungselektronen werden ganz dem elektronegativeren Partner zugeordnet.
b) Elemente mit (etwa) gleicher Elektronegativität: Bindungselektronen werden zu gleichen Teilen zwischen den Atomen aufgeteilt.
- Die Summe der Oxidationszahlen eines Moleküls (elektrisch neutrales, mehratomiges Teilchen) ist Null.
- Beispiele: $\overset{+2}{\text{Mg}}^{2+}$ NO_3^- : $\left[\overset{+5}{\text{N}} \overset{-2}{\text{O}_3} \right]^-$ SO_4^{2-} : $\left[\overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}_4} \right]^{2-}$
- Oxidationszahlen werden benötigt, um Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen abzugleichen

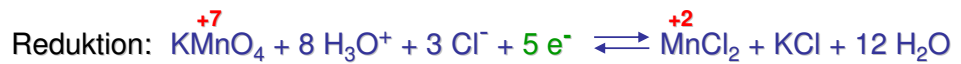
Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

➤ Beispiele für Reaktionsgleichungen

a) Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) (d.h. Fe^{2+} zu Fe^{3+}) mit Kaliumpermanganat (KMnO_4) in saurer Lösung.

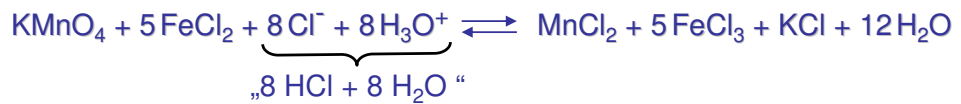
Reaktanden: FeCl_2 , KMnO_4 , HCl



Ein Mol KMnO_4 kann 5 Mol Fe(II) zu 5 Mol Fe(III) oxidieren.

Also: Multiplikation der ersten Gleichung mit 5 und dann Addition.

Ergebnis:



Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

b) Oxidation von H_2SO_3 mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Gleichung (2) benötigt 6e^- , also Gleichung (1) $\times 3$.

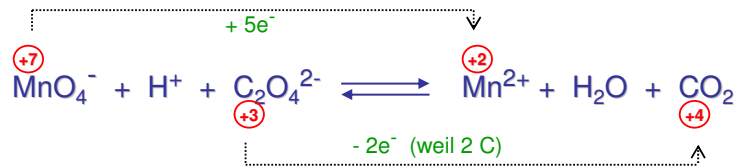
Ergebnis:



Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

c) Abgleichen der folgenden Reaktionsgleichung



„Oben“ werden fünf e^- ausgetauscht, „unten“ zwei e^- . Um auf ein gemeinsames Vielfache (10) zu kommen muss also der obere Wert mit **2**, der untere mit **5** multipliziert werden und man erhält:



Ergänzung der Molzahlen von H_2O und H^+ ergibt:



Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

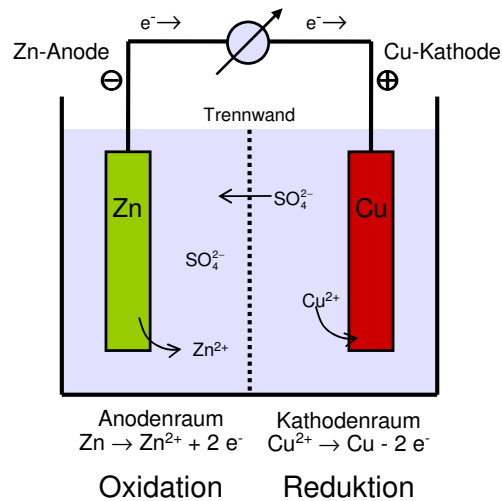
1) Galvanische Zellen

- Galvanische Zellen dienen als elektrische Stromquellen
- Funktionsprinzip:
Umwandlung der bei spontanen (d.h. freiwillig ablaufenden) Redox-Reaktionen freiwerdenden Energie direkt in elektrischen Strom.
- Beispiel: **Daniell-Zelle** (Cu-Zn-Zelle)
 - Aufbau: Je eine **Kupfer-** und eine **Zinkelektrode** tauchen in eine Kupfer- bzw. Zinksulfatlösung.
 - Die beiden Elektroden sind außerhalb des Elektrolyten mit einem elektrisch leitenden Draht (über einen „Verbraucher“) verbunden.
 - Die Zinkelektrode geht in Lösung, an der Kupferelektrode scheidet sich elementares Kupfer ab.
 - Die an der Auflösung des Zinks bzw. zur Abscheidung des Kupfers beteiligten Elektronen fließen über den äußeren Leiter.

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Skizze:



- ZnSO_4 und CuSO_4 Lösung
- Trennwand (halbdurchlässig) verhindert die Vermischung
- Ionenwanderung:
Anion zur Anode
Kation zur Kathode
- Das elektrische Potential:
EMK
Elektromotorische Kraft
Zellspannung

Kurzbezeichnung: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

➤ Standard-EMK bzw. Standard-Zellspannung: E°

E° ist bezogen auf den Standard-Zustand:

- 25 °C
- Gase mit Aktivität = 1 ($p \approx 1 \text{ atm}$)
- Gelöste Stoffe mit Aktivität = 1 ($c \approx 1 \text{ mol/L}$)

Aktivität: „korrigierter“ Druck bzw.
„korrigierte“ Konzentration

➤ $E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}}$

$E^\circ_{\text{ox}}, E^\circ_{\text{red}}$: Halbzellenpotentiale

➤ Für die Daniell-Zelle:

$$\text{EMK} \triangleq E^\circ_{\text{Zelle}} = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$$

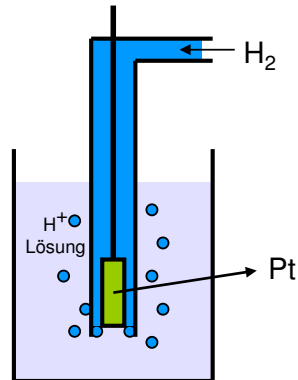
$$\text{EMK} \triangleq E^\circ_{\text{Zelle}} = 0,76 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

2) Ermittlung von Normalpotentialen

- Die **Normal-Wasserstoff-Elektrode** (Referenzelektrode)



Reduktion:



Per Definition: $E^\circ_{\text{red}} = 0,0 \text{ V}$

Für den Standardzustand mit:

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Aktivitäten (H_2 und H^+) = 1

Da immer nur Elektroden-Paare gegeneinander gemessen werden können ist mit der **Normal-Wasserstoff-Elektrode** ein Nullpunkt für die Skala der Elektrodenpotentiale festgelegt.

Chemie im Nebenfach

11

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Beispiel:



Symbol für die galvanische Zelle:



Hier steht \mid für eine Phasengrenze, z.B. flüssigfest ; \parallel symbolisiert eine sog. *Salzbrücke*, ein Elektrolyt der nicht in die Redox-Reaktion eingreift.
Salzbrücke hier: NaNO_3

Anodenraum: Oxidation Zn zu Zn^{2+}

Kathodenraum: Reduktion 2H^+ zu H_2

$$E^\circ_{\text{ox}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$

Für die umgekehrte Reaktion:

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,76 \text{ V}$$

Chemie im Nebenfach

12

Oxidation und Reduktion

Die Elektrochemische Spannungsreihe (25 °C, Normalpotentiale):

Halbreaktion	E° / Volt	
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,045	
$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,925	
$2 e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$	-2,906	
$2 e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,866	
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,714	
$2 e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$	-1,662	
$3 e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$	-2,906	
$2 e^- + 2 H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$	-2,82806	
$2 e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	-0,7628	
$3 e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$	-0,744	
$2 e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,4402	
$2 e^- + Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd$	-0,4029	
$2 e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$	-0,250	
$2 e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$	-0,136	
$2 e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$	-0,126	
$2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2$	0	
$2 e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,337	
$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	+0,521	
$2 e^- + I_2 \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,5355	
$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,7991	
$2 e^- + Br_2 \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,0652	
$4 e^- + 4 H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,229	
$6 e^- + 14 H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+1,33	
$2 e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,3595	
$5 e^- + 8 H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,51	
$e^- + Au^+ \rightleftharpoons Au$	+1,691	
$2 e^- + F_2 \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,87	

Abnehmende
Reduktionswirkung

Chemie im Nebenfach

13

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Erläuterungen:

- a) Je größer E°_{red} um so leichter erfolgt die Reduktion:



↪ Halbreaktion mit dem **größten Elektrodenpotential**,
 F_2 ist **leicht** zu reduzieren.

↪ Fluor ist das **stärkste Oxidationsmittel**, somit das
schwächste Reduktionsmittel.

- b) Stoffe mit negativem E°_{red} sind schwerer als H^+ zu reduzieren:



↪ Halbreaktion mit dem **kleinsten Elektrodenpotential**,
 Li^+ ist **schwer** zu reduzieren.

↪ Lithium ist das schwächste Oxidationsmittel, somit das
stärkste Reduktionsmittel.

Chemie im Nebenfach

14

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

➤ Allgemein:

$$\Delta E_{\text{Zelle}}^{\circ} = \underbrace{E_{(\text{Kathode})}^{\circ}}_{\substack{\text{Halbreaktion} \\ \text{mit } +E^{\circ}\text{-Wert} \\ \text{(e}^{-}\text{-Aufnahme)}}} - \underbrace{E_{(\text{Anode})}^{\circ}}_{\substack{\text{Halbreaktion} \\ \text{mit } -E^{\circ}\text{-Wert} \\ \text{(e}^{-}\text{-Abgabe)}}$$

Ist $\Delta E_{\text{Zelle}}^{\circ} > 0$ so verlaufen Redoxreaktionen freiwillig.

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

3) Thermodynamik und EMK

➤ Elektrische Energie $E = n \cdot F \cdot E^{\circ}$

F : Faraday-Konstante (96485 C/mol)

E° : EMK in Volt (V)

n : Menge der Elektronen in Mol

Die Energie $E = n \cdot F \cdot E^{\circ}$ entspricht der Abnahme der freien Enthalpie des Systems.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Also: } \Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ} \\ \text{Mit: } \Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K \end{array} \right\}$$

$$E^{\circ} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K$$

Für die allgemeine Reaktion



mit dem Reaktionsquotienten:

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Gilt die Beziehung:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

wobei: $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ und $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$

Somit: $-n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E^\circ - R \cdot T \cdot \ln Q$

Und: $E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$ (Nernst'sche Gleichung)

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \text{ Volt}$$

Galvanische Zellen aus dem täglichen Leben:

- Blei-Akkumulator
- Leclanché-Element
- Nickel-Cadmiumbatterie ...

Chemie im Nebenfach

17

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

4) Elektrolyse

- Chemische Umwandlung mit Hilfe von elektrischer Energie.
- Basis: Redox-Vorgänge
- Elektrischer Stromfluss durch Elektrolyte:
Die Ladung wird durch Ionen getragen.
- Beispiele:
 - Geschmolzenes NaCl
 - Na₂SO₄-Lösung
 - NaCl-Lösung
 - Cu-Salzlösung

Chemie im Nebenfach

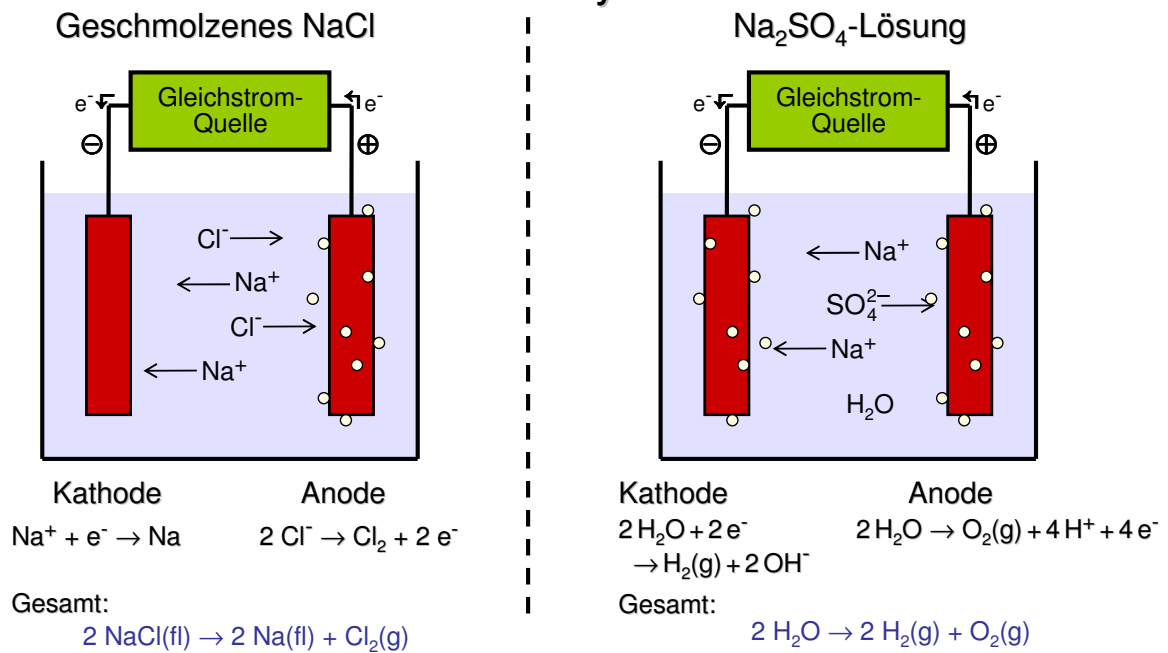
18

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen



Elektrolyse



Chemie im Nebenfach

19

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen



Elektrolyse einer NaCl-Lösung

Kathodenprozess: Reduktion von H^+ , *nicht* Na^+



H_2O ist leichter zu reduzieren als Na^+ :



$$E^\circ_{\text{red}} = -0,83 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}} = -2,71 \text{ V}$$

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Anodenprozess: Oxidation von Cl^-

Cl^- wird oxidiert, obwohl nach den thermodynamischen Daten die Oxidation von H_2O leichter erfolgen sollte.

Grund: Sog. *Kinetische Hemmung*, Überspannung.

Gesamtreaktion:



Abschätzen der benötigten Spannung:

$$E_{\text{Zelle}}^{\circ} = E_{\text{Ox}}^{\circ}(\text{Cl}^-) + E_{\text{Red}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -1,36 + (-0,83) \text{ V} = -2,19 \text{ V}$$

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

➤ Elektrolyse von Cu-Salzlösungen

- CuSO_4 - Lösung / inerte Elektrode:

Es entsteht: $\longrightarrow \text{Cu}(\text{f}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+$

- CuCl_2 - Lösung / inerte Elektrode:

Es entsteht: $\longrightarrow \text{Cu}(\text{f}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

- CuSO_4 - Lösung / Cu - Elektrode:

Es entsteht: Kathode: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{f})$

Anode: $\text{Cu}(\text{f}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$