

Oxidation und Reduktion

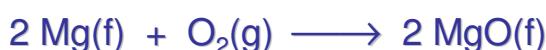
I. Definitionen

- 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; Beispiele: H_2O_2 , BaO_2 ; -1
Sauerstoff-Fluor Verb., z.B. OF_2^- ; +2
 - Wasserstoff: Verbindungen mit Nichtmetallen (\triangleq elektonegative Partner): Oxidationszahl = +1.
Verbindungen mit Metallen (\triangleq 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: Mg^{2+} NO_3^- : $\left[\begin{smallmatrix} +5 & -2 \\ \text{N} & \text{O}_3 \end{smallmatrix} \right]^-$ SO_4^{2-} : $\left[\begin{smallmatrix} +6 & -2 \\ \text{S} & \text{O}_4 \end{smallmatrix} \right]^{2-}$
- Oxidationszahlen werden benötigt, um Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen abzugleichen

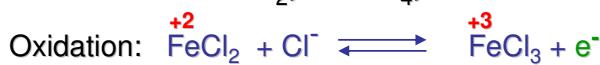
Oxidation und Reduktion

II. Redoxgleichungen

➤ Beispiele für Reaktionsgleichungen

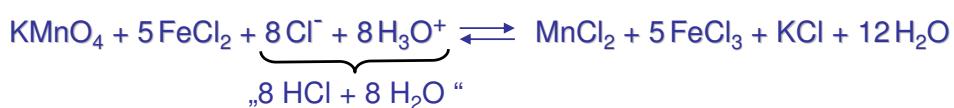
a) Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) (d.h. Fe^{2+} zu Fe^{3+}) mit Kaliumpermanganat (KMnO_4) in saurer Lösung.

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 6 e^- , also Gleichung (1) x 3.

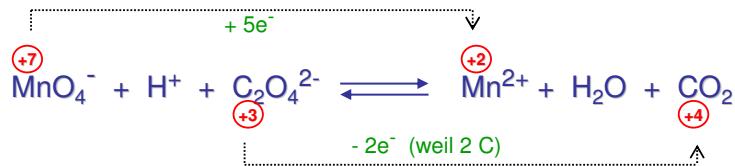
Ergebnis:



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

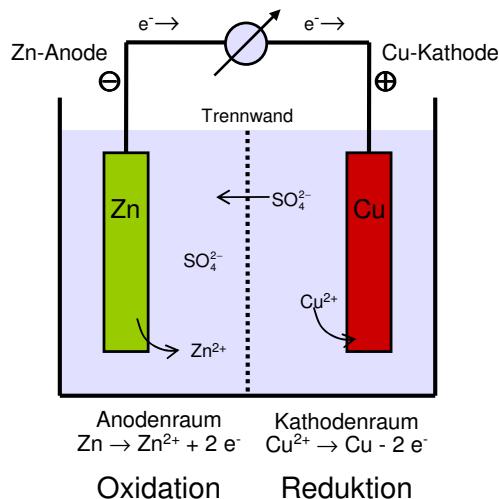
1) Galvanische Zellen

- 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: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

Chemie im Nebenfach

9

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:

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

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

Chemie im Nebenfach

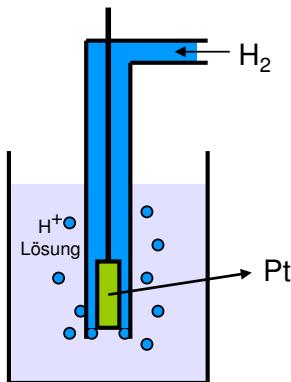
10

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.

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen

Beispiel:



Symbol für die galvanische Zelle:



Hier steht | für eine Phasengrenze, z.B. flüssig|fest ; || 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:

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

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
$3 e^- + Al^{3+}$	$\rightleftharpoons Ba$	-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:

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

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.

Also: $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}$

Mit: $\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K$

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

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)

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

Galvanische Zellen aus dem täglichen Leben:

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

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

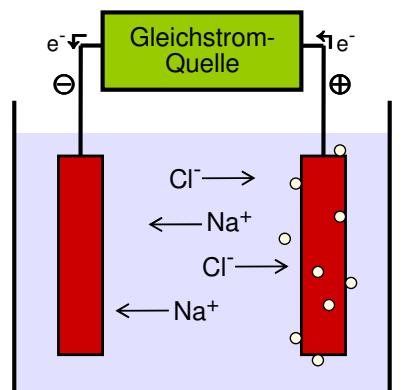
Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen



Elektrolyse

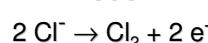
Geschmolzenes NaCl



Kathode



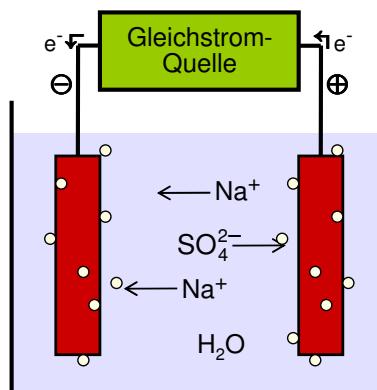
Anode



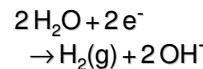
Gesamt:



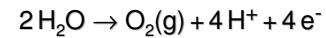
Na₂SO₄-Lösung



Kathode



Anode



Gesamt:



Chemie im Nebenfach

19

Oxidation und Reduktion

III. Galvanische Zellen



Elektrolyse einer NaCl-Lösung

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



H₂O ist leichter zu reduzieren als Na⁺:



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

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

Chemie im Nebenfach

20

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:



- CuCl_2 - Lösung / inerte Elektrode:



- CuSO_4 - Lösung / Cu - Elektrode:

