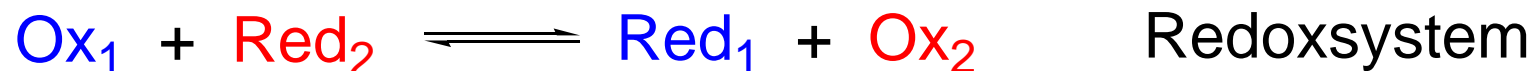


Reduktion und Oxidation

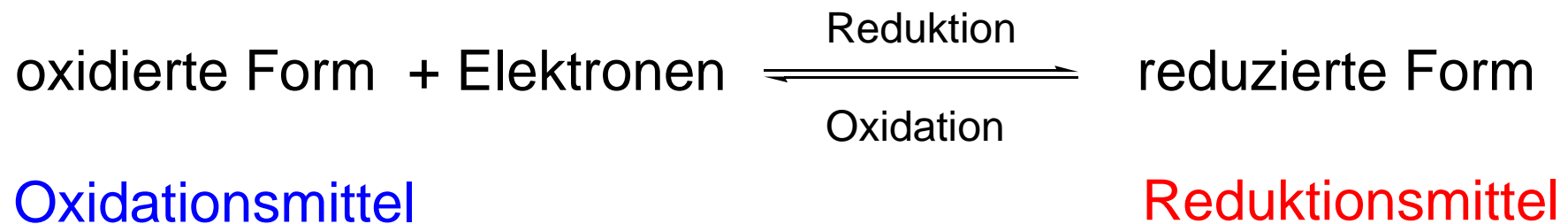
Reduktion heisst jeder Vorgang, bei dem ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül) **Elektronen aufnimmt**. Hierbei wird die Oxidationszahl des reduzierten Teilchens kleiner.

Oxidation heisst jeder Vorgang, bei dem ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül) **Elektronen abgibt**. Hierbei wird die Oxidationszahl des reduzierten Teilchens grösser.

Ein Teilchen kann nur Elektronen aufnehmen (abgeben), wenn diese von anderen Teilchen abgegeben (aufgenommen) werden. Reduktion und Oxidation sind also stets miteinander gekoppelt.



Redoxvorgang = Elektronenverschiebung



Oxidationsmittel: Substanzen, die Elektronen aufnehmen und dabei andere Substanzen oxidieren. Sie werden selber reduziert. Bsp.: O_2 , O_3 , Cl_2 , KMnO_4

Reduktionsmittel: Substanzen, die Elektronen abgeben und dabei andere Substanzen reduzieren. Sie werden selber oxidiert. Bsp.: Na , K , C , H_2 , CO , FeCl_2

Oxidationszahlen (OZ)

Hauptregeln:

- Die Summe der OZ aller Elemente einer Spezies ist gleich der Absolutladung der Spezies.
- In jeder Bindung zweier Atome werden die bindenden Elektronen formal dem Element mit der höheren EN zugeschlagen.
- Haben zwei Atome dieselbe EN, werden die zwei Elektronen jeder Bindung formal auf beide Atome aufgeteilt.

Hilfsregeln

In elementaren Substanzen haben alle Atome die $OZ = 0$.

Die OZ von Atomionen ist gleich ihrer absoluten Ladung.

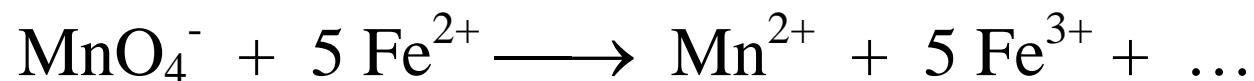
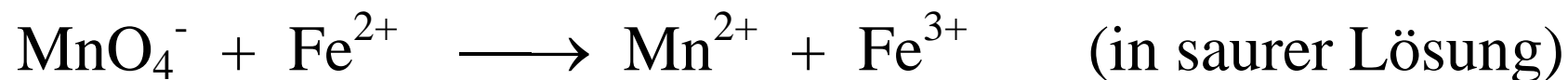
Fluor hat in Verbindungen immer die $OZ -I$.

Metalle haben in Verbindungen in der Regel positive OZ .

Wasserstoff hat die $OZ +I$. (Ausnahme: gegenüber Metallen $-I$)

Sauerstoff hat in der Regel die $OZ -II$.

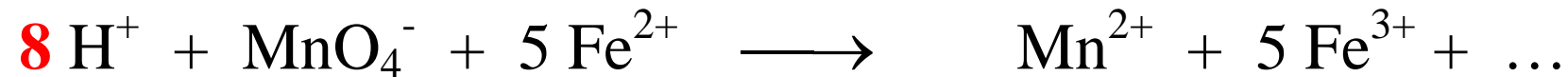
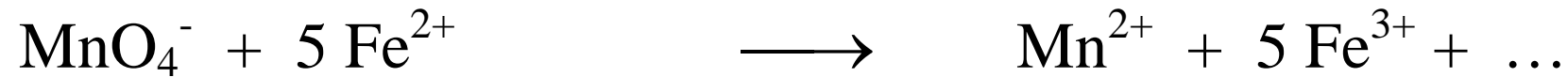
Aufstellen von Redoxgleichungen



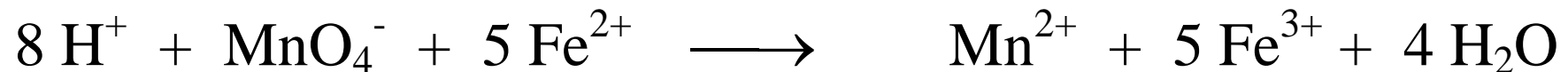
Elektronenausgleich

Gesamtladung links: +9

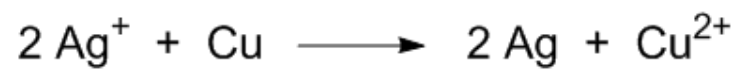
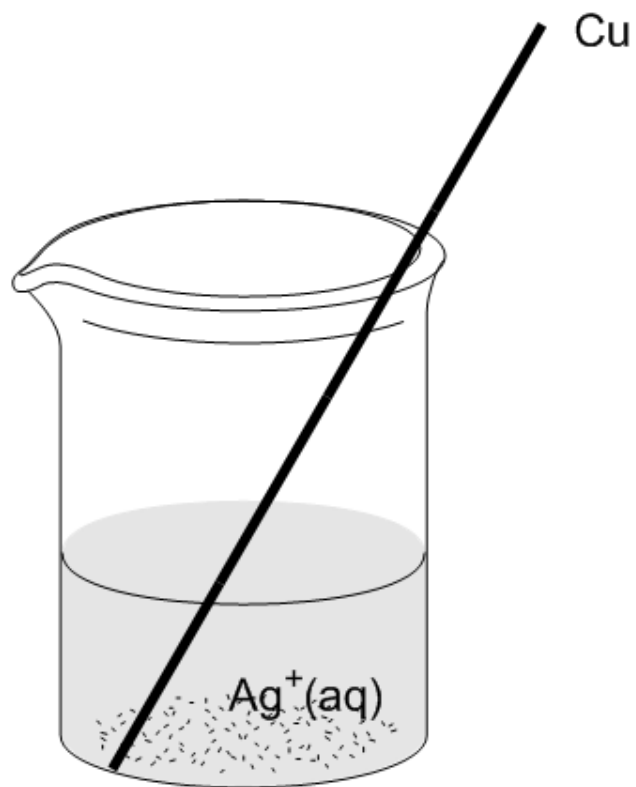
rechts: +17



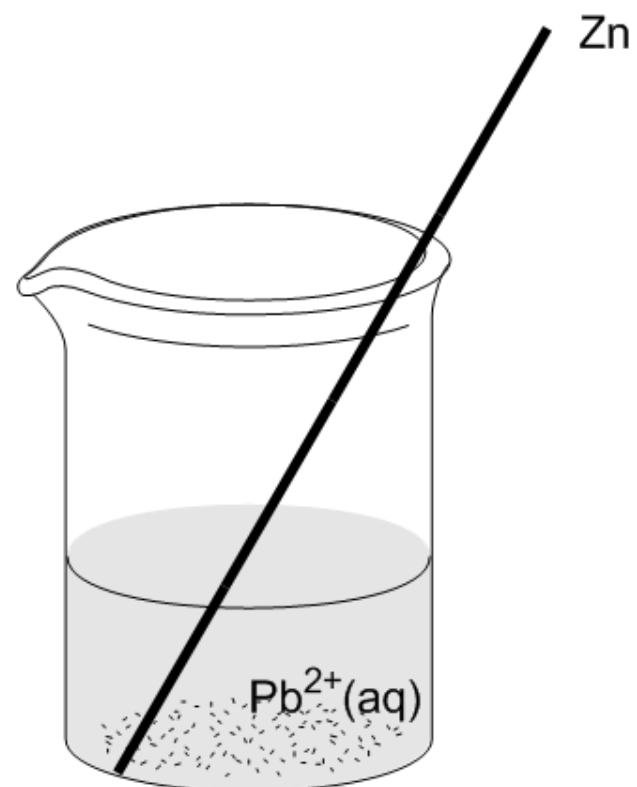
Ladungsausgleich



"Silberbaum"



"Bleibaum"

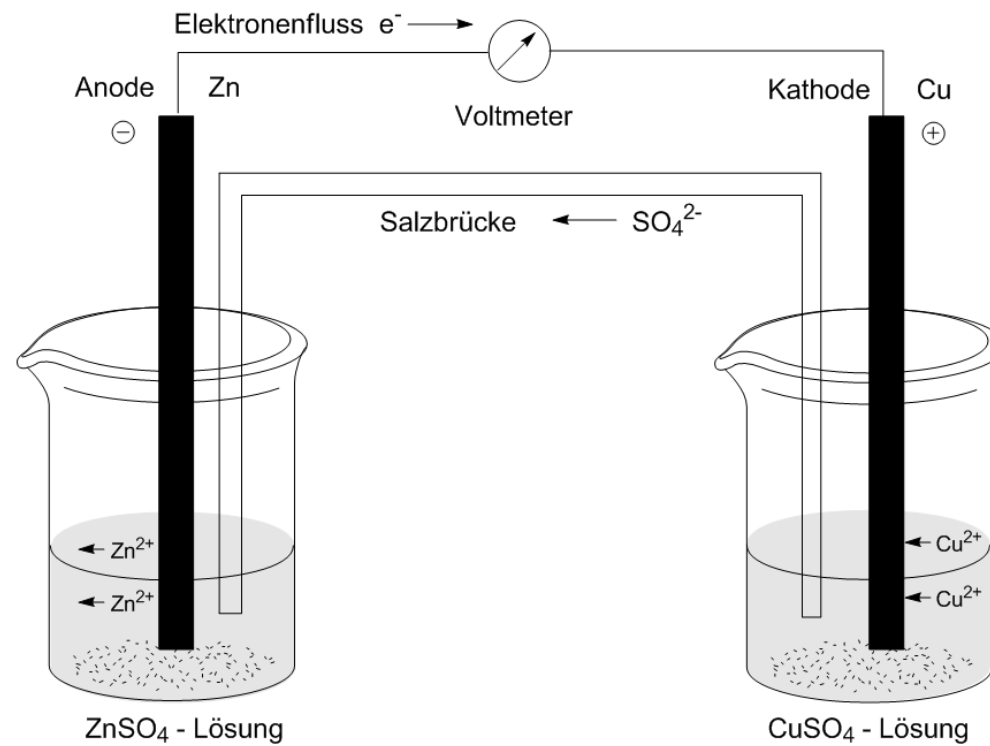


Silberbaum

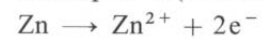


<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=116>

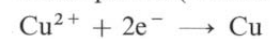
Daniell-Element



Redoxpaar 1 (Halbelement 1)



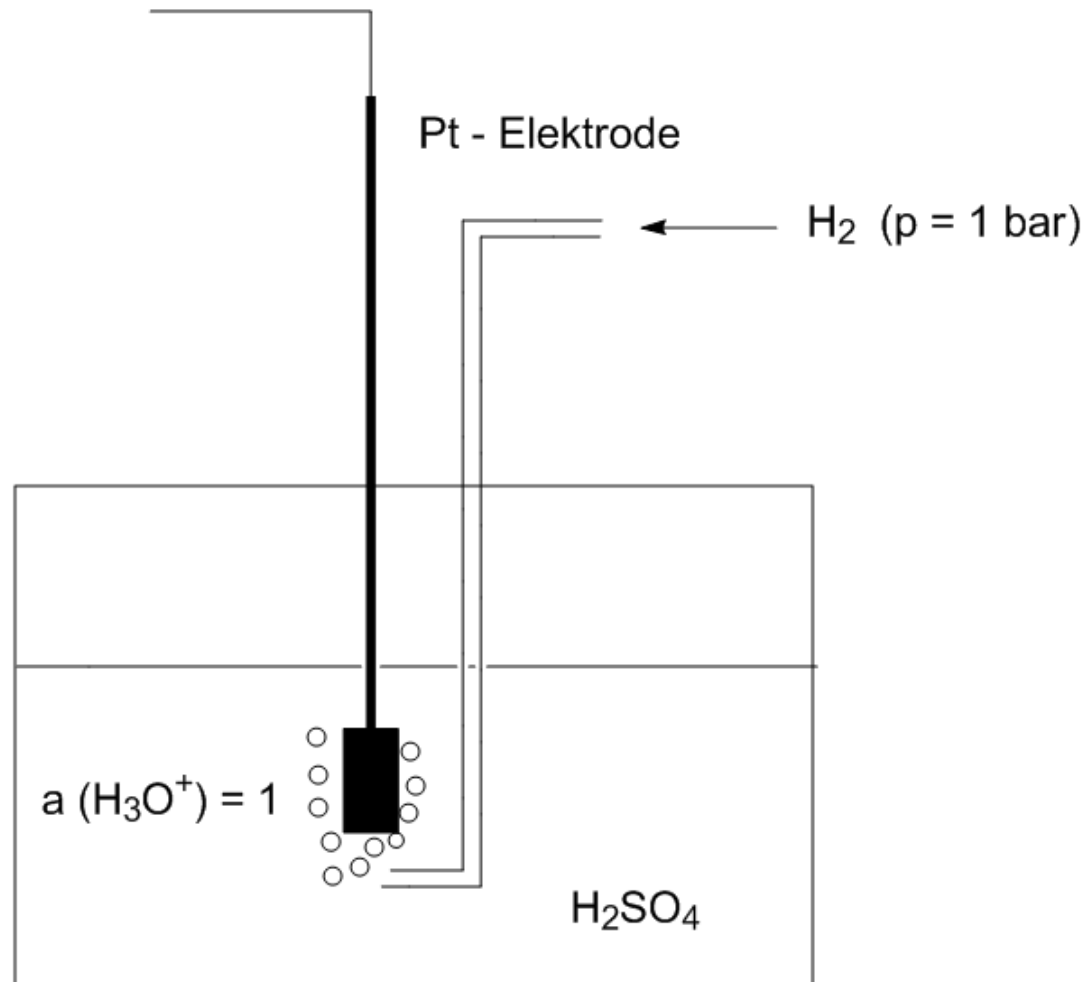
Redoxpaar 2 (Halbelement 2)

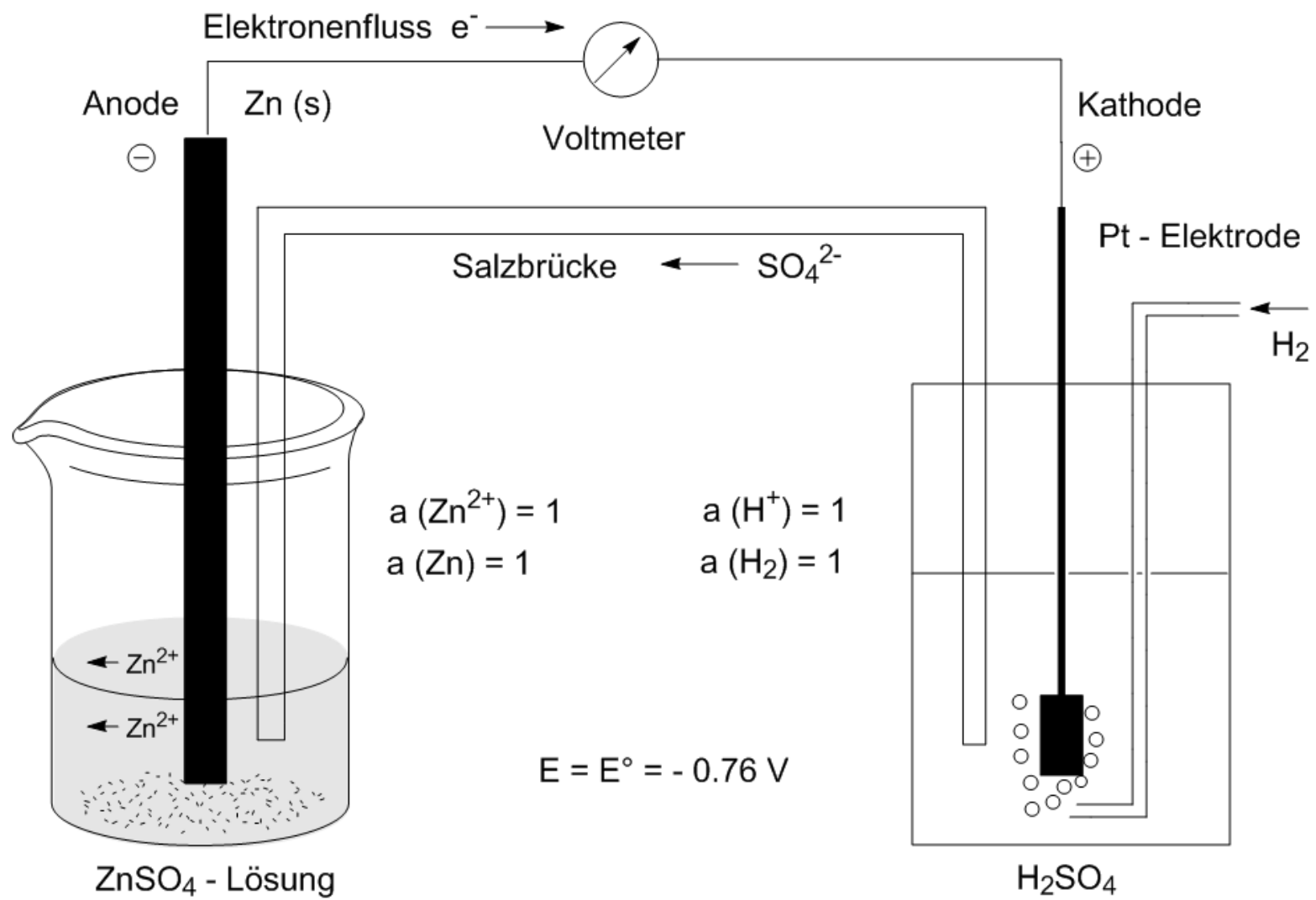


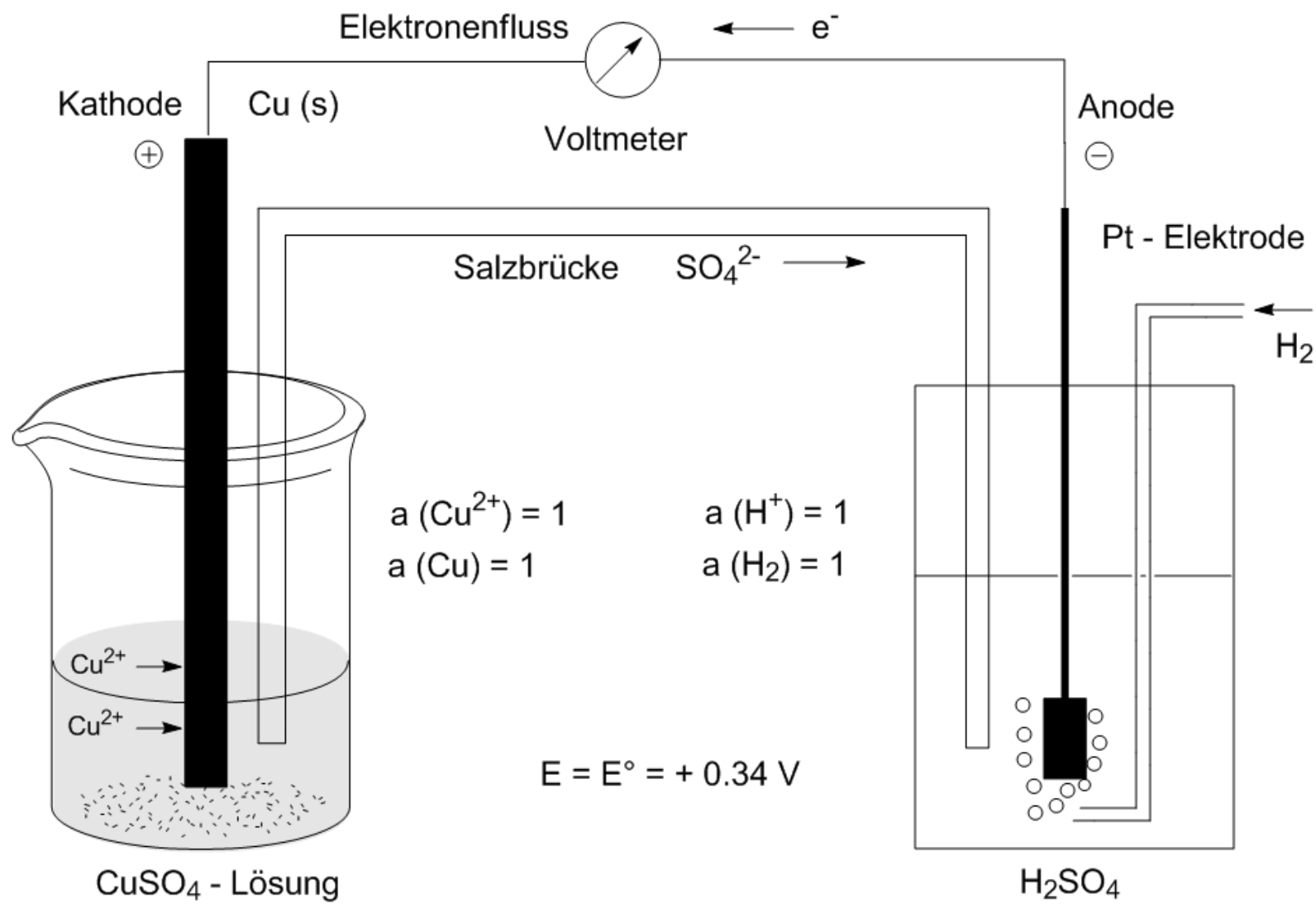
Gesamtreaktion



Standardwasserstoffelektrode





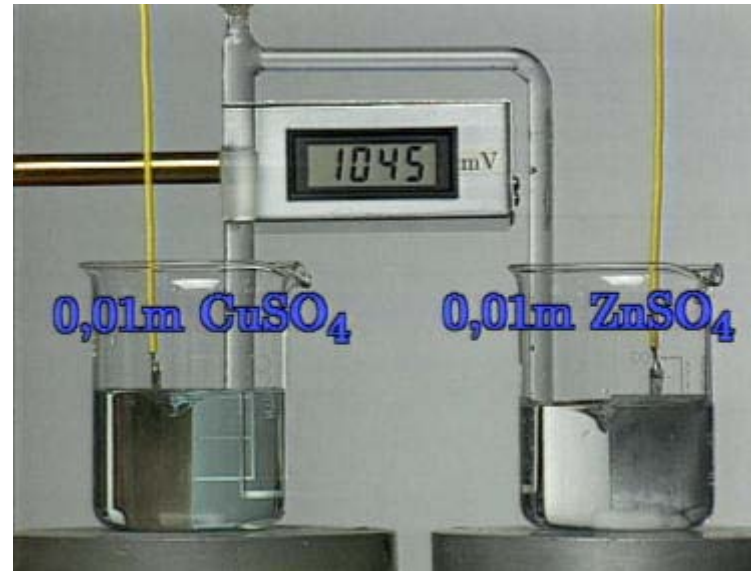


Standard-Wasserstoffelektrode

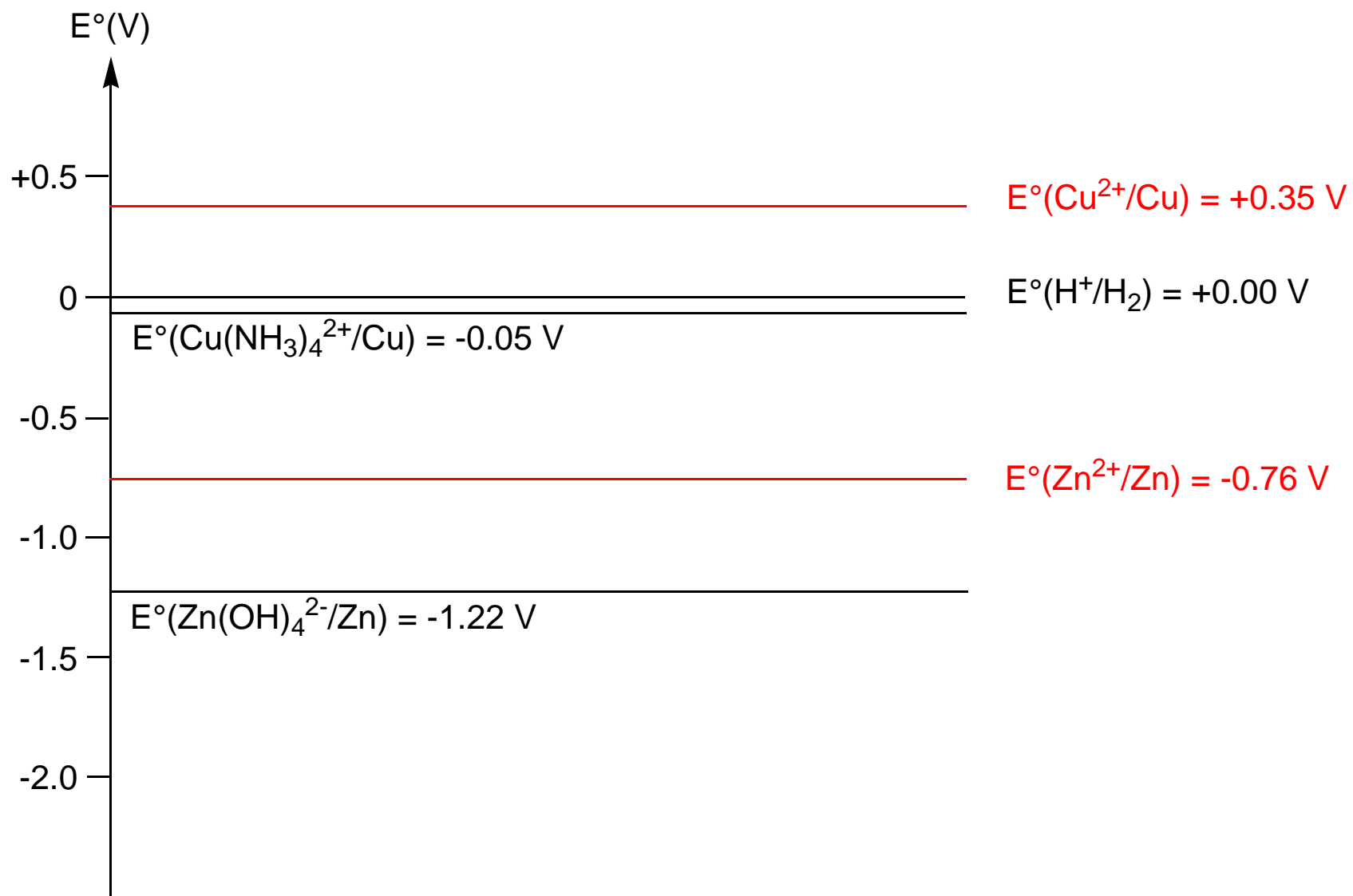


<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=123>

Daniell-Element



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=124>



Nernstsche Gleichung

$$\Delta_{\text{r}} G^{\circ} = -z \cdot F \cdot E^{\circ}$$

$$\Delta_{\text{r}} G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K$$

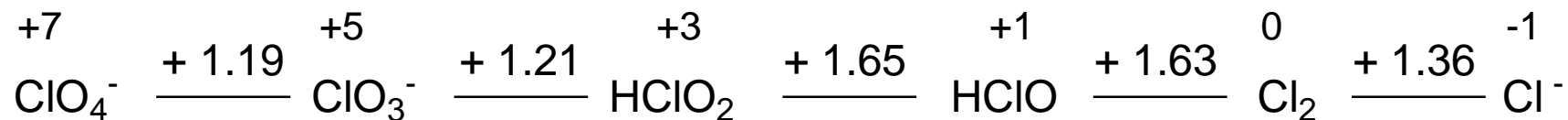
$$z \cdot F \cdot E^{\circ} = R \cdot T \cdot \ln K$$

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

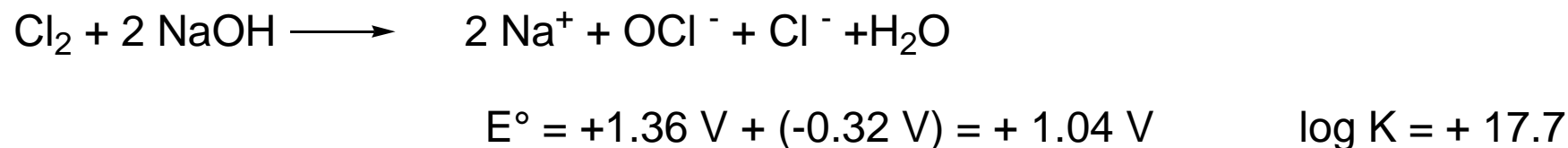
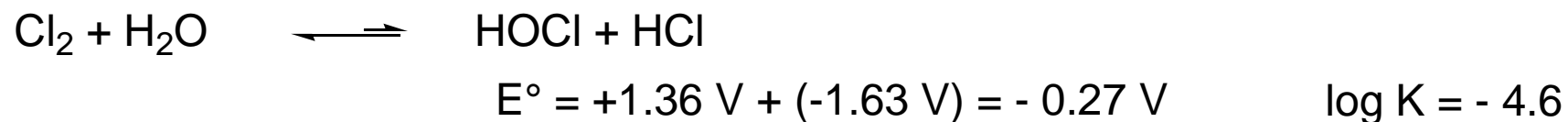
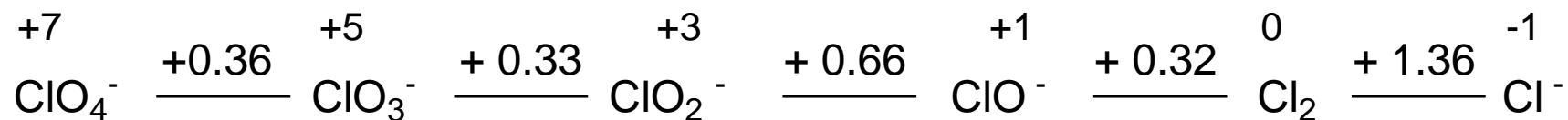
mit $T = 298 \text{ K}$ gilt:

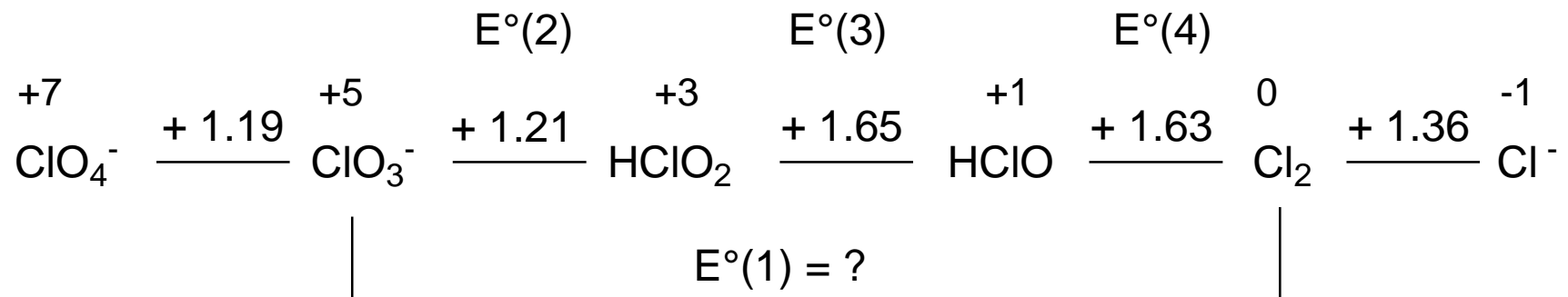
$$E^{\circ} = \frac{0.059}{z} \log K \qquad \log K = \frac{z \cdot E^{\circ}}{0.059}$$

Saure Lösung (pH 0) :



Basische Lösung (pH 14) :





Die Reaktionspotenziale verhalten sich im Gegensatz zu den ΔG -Werten nicht additiv.

$$\Delta G^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = \Delta G^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + \Delta G^\circ(\text{HClO}_2/\text{HClO}) + \Delta G^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)$$

$$\Delta G^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = \Delta G^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + \Delta G^\circ(\text{HClO}_2/\text{HClO}) + \Delta G^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)$$

mit $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ$ folgt

$$-5 \cdot F \cdot E^\circ (1) = -2 \cdot F \cdot E^\circ (2) + (-2 \cdot F \cdot E^\circ (3)) + (-1 \cdot F \cdot E^\circ (4))$$

$$5 E^\circ (1) = 2 \cdot E^\circ (2) + 2 \cdot E^\circ (3) + E^\circ (4)$$

$$E^\circ (1) = [2 \cdot E^\circ (2) + 2 \cdot E^\circ (3) + E^\circ (4)] : 5$$

$$E^\circ (\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = [2 \cdot 1.21\text{V} + 2 \cdot 1.65\text{V} + 1.63\text{V}] : 5 = 1.47 \text{ V}$$

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$-z \cdot F \cdot E = -z \cdot F \cdot E^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{z} \log \frac{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{D}}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{B}}}$$

für die Reduktion $\text{Ox} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$ gilt:

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$E_{\text{red}} \approx E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{c_{\text{Red}}^{\bullet}}{c_{\text{Ox}}^{\bullet}}$$

für $\text{Me}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Me}(\text{s})$ gilt

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{a_{\text{Me}^+}}$$

$$E_{\text{red}} \approx E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{c_{\text{Me}^+}^{\bullet}} \quad E_{\text{red}} \approx E_{\text{red}}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log c_{\text{Me}^+}^{\bullet}$$

für $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ gilt

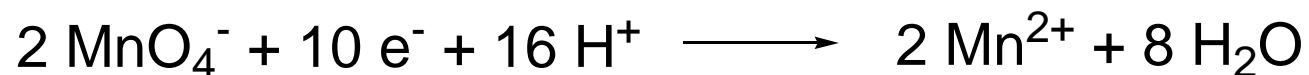
$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$E = 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$E \approx \frac{0.059}{2} \log \frac{(c_{\text{H}^+}^\bullet)^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Oxidation von Metallen mit Wasserstoffionen

					$\Delta_R G^\circ$ kJ/mol	K	$E^\circ(\text{V})$	E (pH7)			
ΔG° kJ/mol	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	H_2	\longrightarrow	Cu	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	-65.5	3×10^{11}	+0.34	+0.76
	65.5		0		0		0				
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	H_2	\rightleftharpoons	Pb	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	24.4	5×10^{-5}	-0.13	+0.29
	-24.4		0		0		0				
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	+	H_2	\longleftarrow	Zn	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	147.1	2×10^{-26}	-0.76	-0.34
	-147.1		0		0		0				
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+	H_2	\longleftarrow	Mg	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	454.8	2×10^{-80}	-2.37	-1.95	
-454.8		0		0		0					
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	H_2	\longleftarrow	Ca	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	555.6	4×10^{-98}	-2.76	-2.34	
-555.6		0		0		0					
$2 \text{K}^+(\text{aq})$	+	H_2	\longleftarrow	2 K	+	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	566.4	6×10^{-100}	-2.92	-2.50	
-283.2		0		0		0					



$$E^\circ_{\text{red}} = +1.51 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{Ox}} = -1.06 \text{ V} \quad (\text{X} = \text{Br})$$

$$E^\circ_{\text{Ox}} = -0.54 \text{ V} \quad (\text{X} = \text{I})$$

$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{Ox}} = +0.15 \text{ V} \quad (\text{X} = \text{Cl})$$

$$= +0.45 \text{ V} \quad (\text{X} = \text{Br})$$

$$= +0.97 \text{ V} \quad (\text{X} = \text{I})$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{10} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{X}_2}^5 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^8}{a_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot a_{\text{X}^-}^{10} \cdot a_{\text{H}^+}^{16}}$$

Für X = Cl gilt:

$$E = 0.15\text{V} - \frac{0.059}{10} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Cl}_2}^5 \cdot 1}{a_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^{10} \cdot a_{\text{H}^+}^{16}}$$

Berechnung des Reaktionspotenzials bei verschiedenen pH-Werten. Annahme: Aktivitäten aller anderen Species gleich 1

$$E = 0.15\text{V} - \frac{0.059}{10} \log \frac{1^2 \cdot 1^5}{1^2 \cdot 1^{10} \cdot a_{\text{H}^+}^{16}} (\text{V})$$

$$\text{pH } 0 \quad a_{\text{H}^+} = 1 \quad E = E^\circ = +0.15\text{V}$$

$$\text{pH } 3 \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-3} \quad E = -0.13\text{V}$$

$$\text{pH } 7 \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-7} \quad E = -0.51\text{V}$$

Analoge Berechnung für $X = \text{Br}$

$$X = \text{Br} \quad E^\circ = +0.45 \text{ V}$$

$$\text{pH } 0 \quad a_{\text{H}^+}=1 \quad E = E^\circ = +0.45 \text{ V}$$

$$\text{pH } 3 \quad a_{\text{H}^+}=10^{-3} \quad E = + 0.17 \text{ V}$$

$$\text{pH } 7 \quad a_{\text{H}^+}=10^{-7} \quad E = - 0.21 \text{ V}$$

Analoge Berechnung für $X = I$

$$X = I \quad E^\circ = + 0.97 \text{ V}$$

$$\text{pH } 0 \quad a_{\text{H}^+}=1 \quad E = E^\circ = + 0.97\text{V}$$

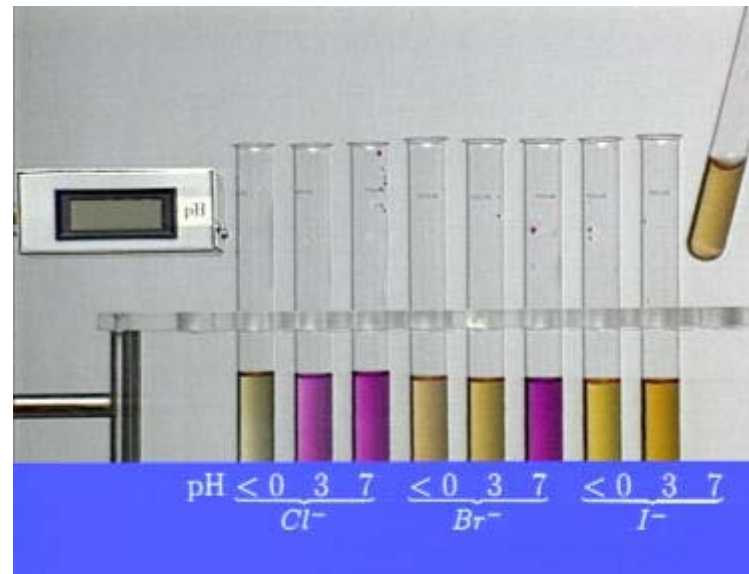
$$\text{pH } 3 \quad a_{\text{H}^+}=10^{-3} \quad E = + 0.69\text{V}$$

$$\text{pH } 7 \quad a_{\text{H}^+}=10^{-7} \quad E = + 0.31\text{V}$$

Praxistest:

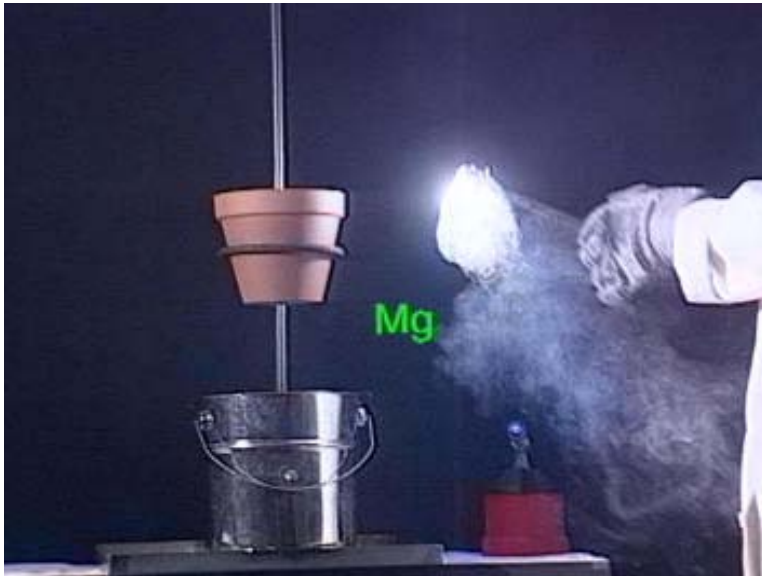
Halogenide vorgelegt, Permanganat wird zugetropft.

Die Verfärbung von violett nach hellbraun bestätigt den Ablauf der Reaktion.



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=96>

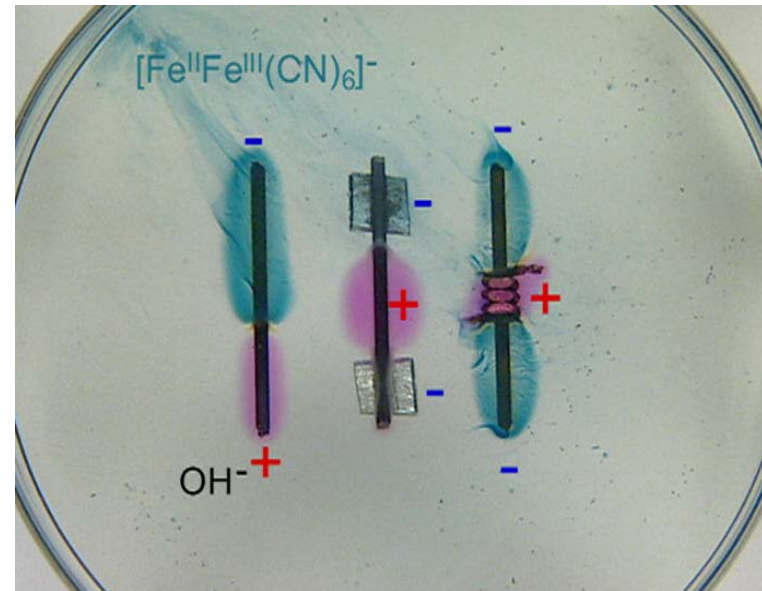
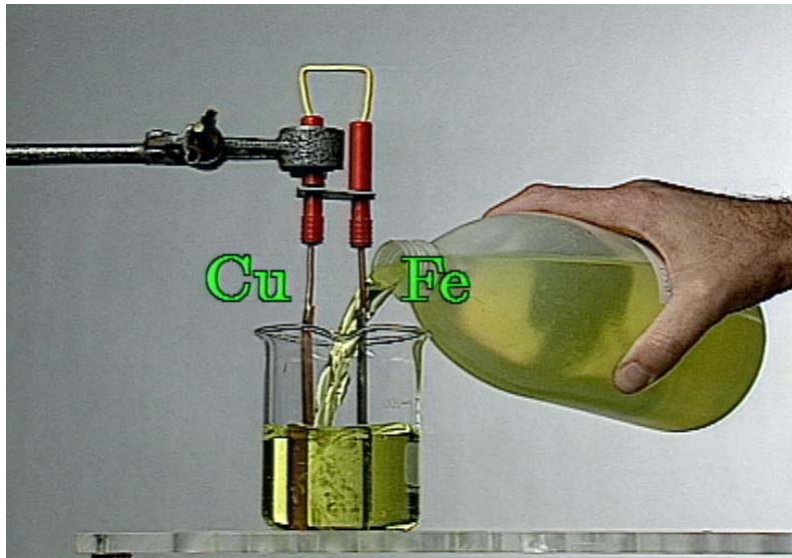
Thermit-Versuche



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=28>

<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=38>

Experimente zur Korrosion



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=138>
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=139>

Technische Galvanische Zellen

Bleiakkumulator

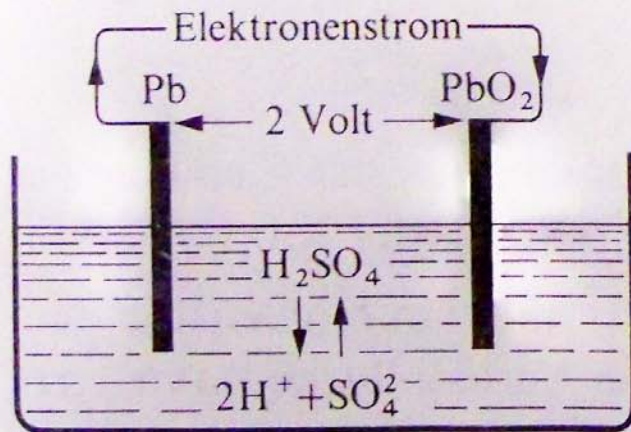
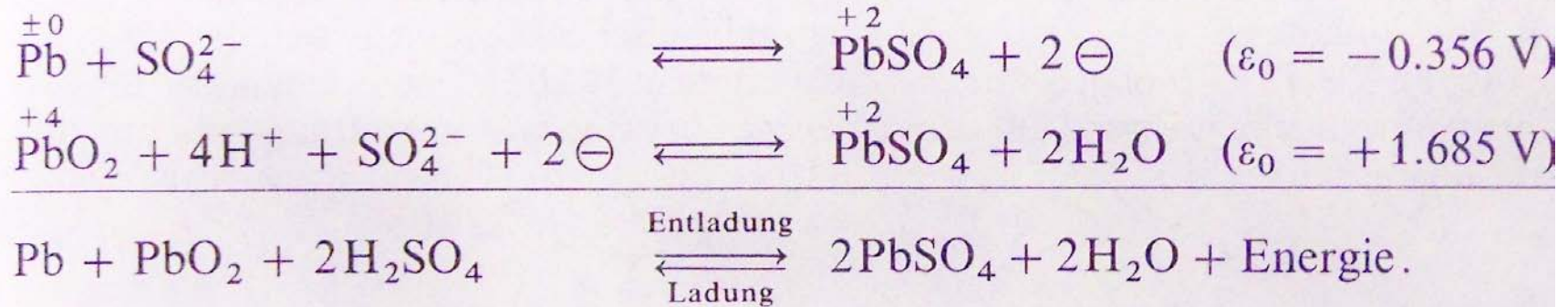
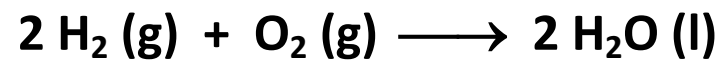
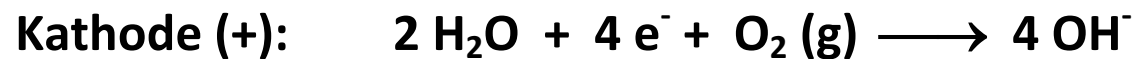
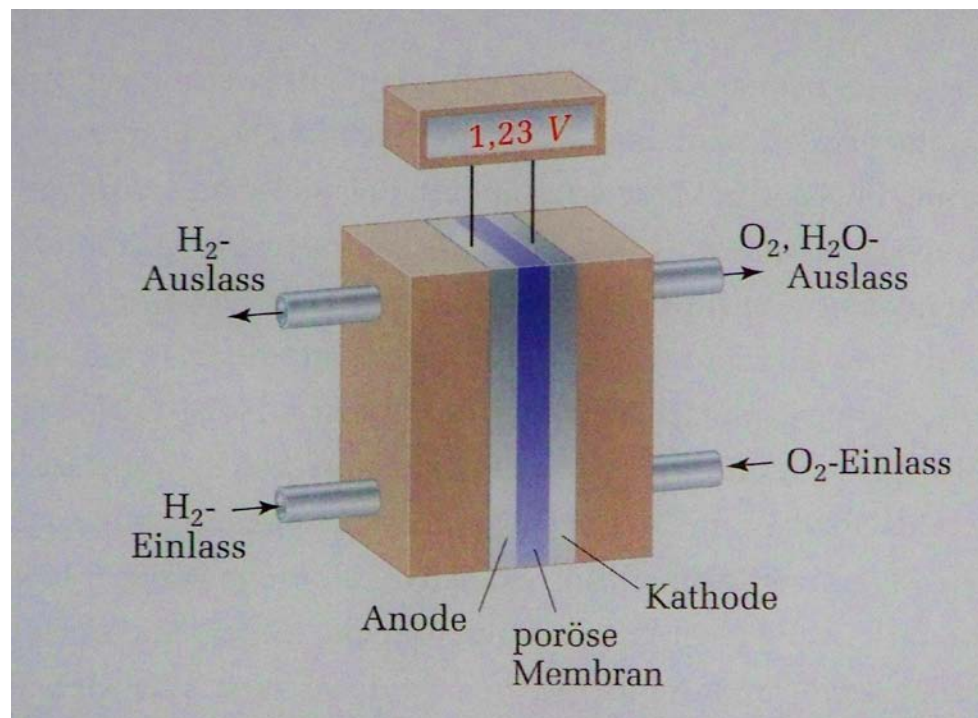
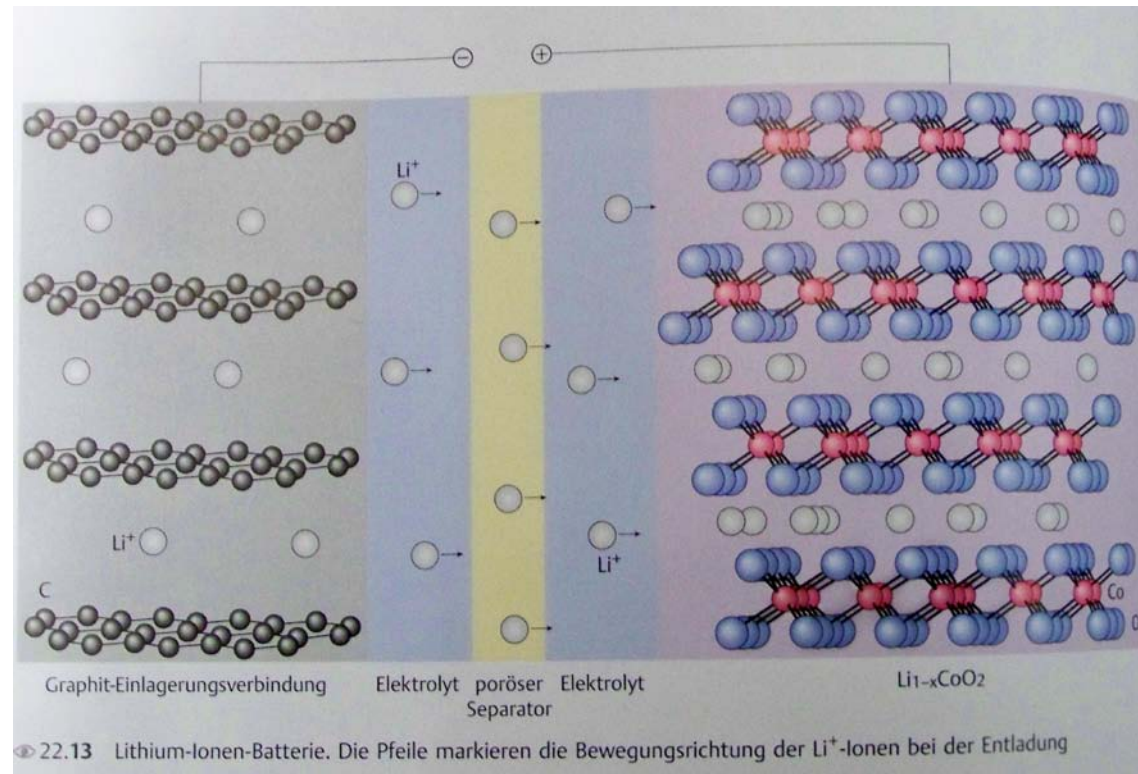


Fig. 205 Schema des Bleiakkumulators.

Brennstoffzelle



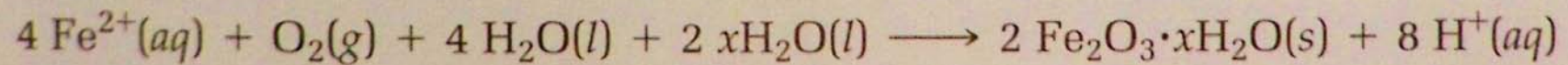
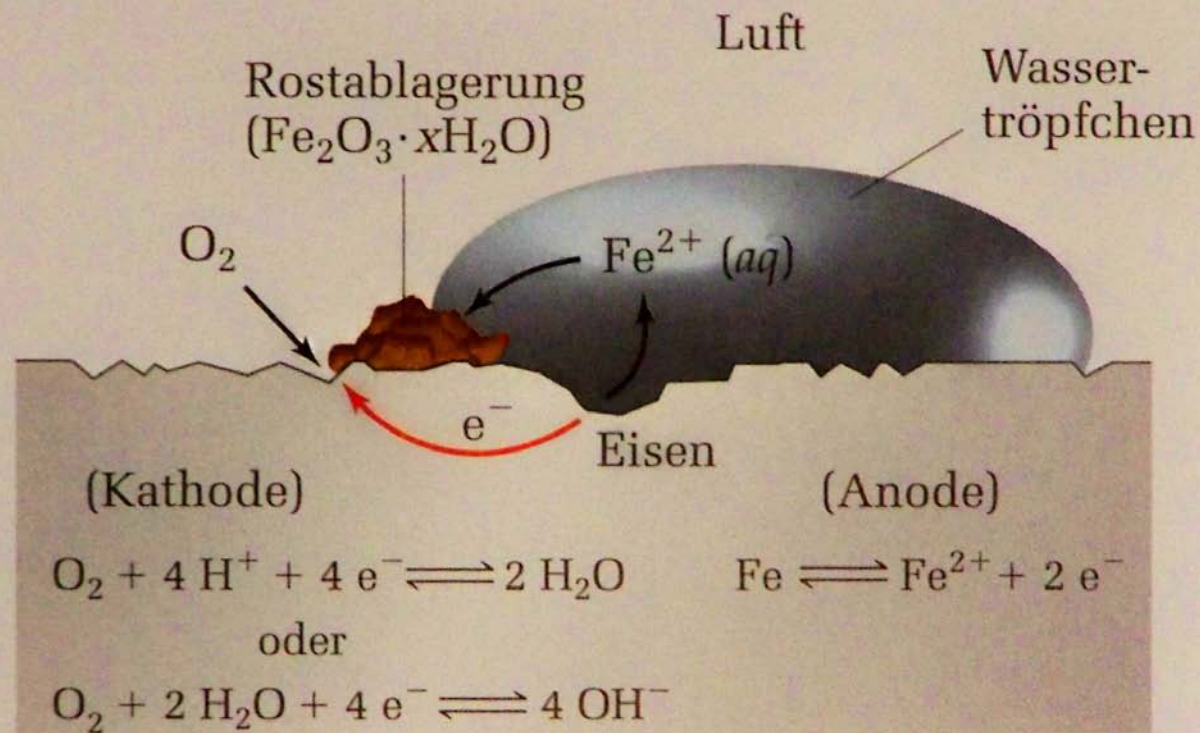
Lithium-Ionen-Batterie



Anode (-): $\text{Li}_x\text{C (s)} \longrightarrow x \text{Li}^+ + \text{C (Graphit)} + x \text{e}^- \quad x < 0.16$

Kathode (+): $x \text{e}^- + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ \longrightarrow \text{LiCoO}_2 \text{ (s)}$

Korrosion



Korrosionsschutz

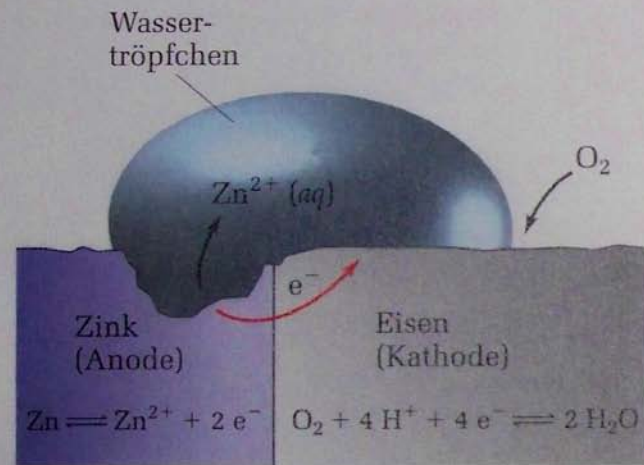


Abbildung 20.26 Kathodischer Schutz von Eisen durch den Kontakt mit Zink.

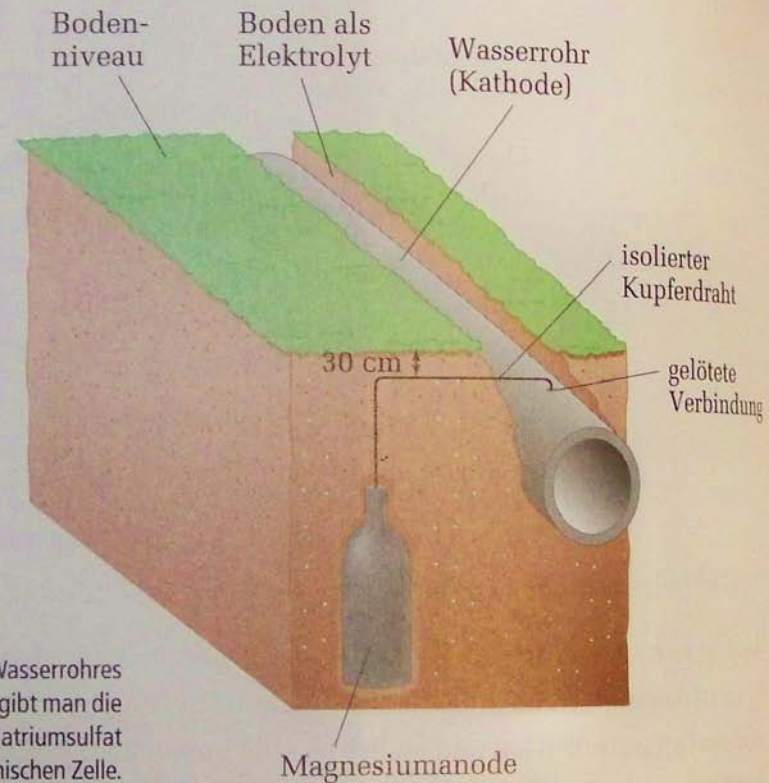
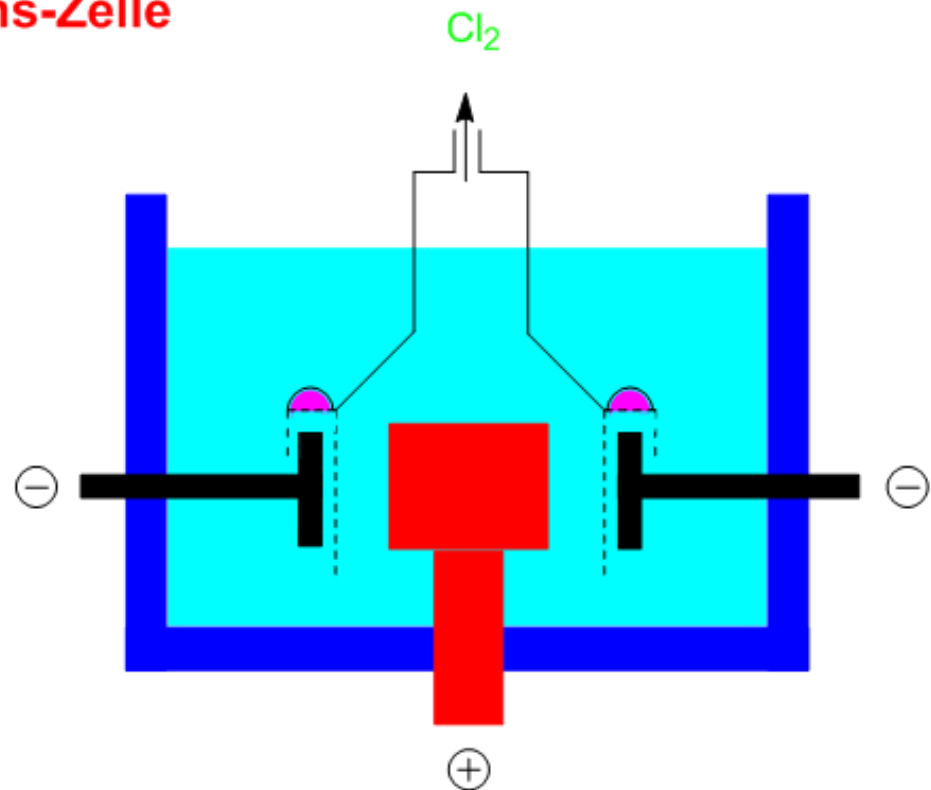
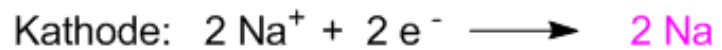


Abbildung 20.27: Kathodischer Schutz eines Wasserrohres aus Eisen. Zur Unterstützung der Ionenleitung umgibt man die Magnesiumanode mit einer Mischung aus Gips, Natriumsulfat und Lehm. Das Rohr bildet die Kathode einer galvanischen Zelle.

Technische Elektrolysen

Schmelzfluss-Elektrolyse von Natriumchlorid

Downs-Zelle

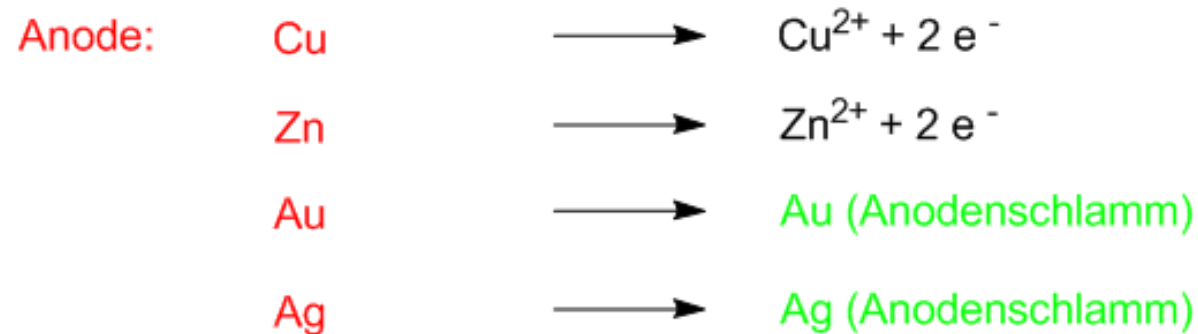


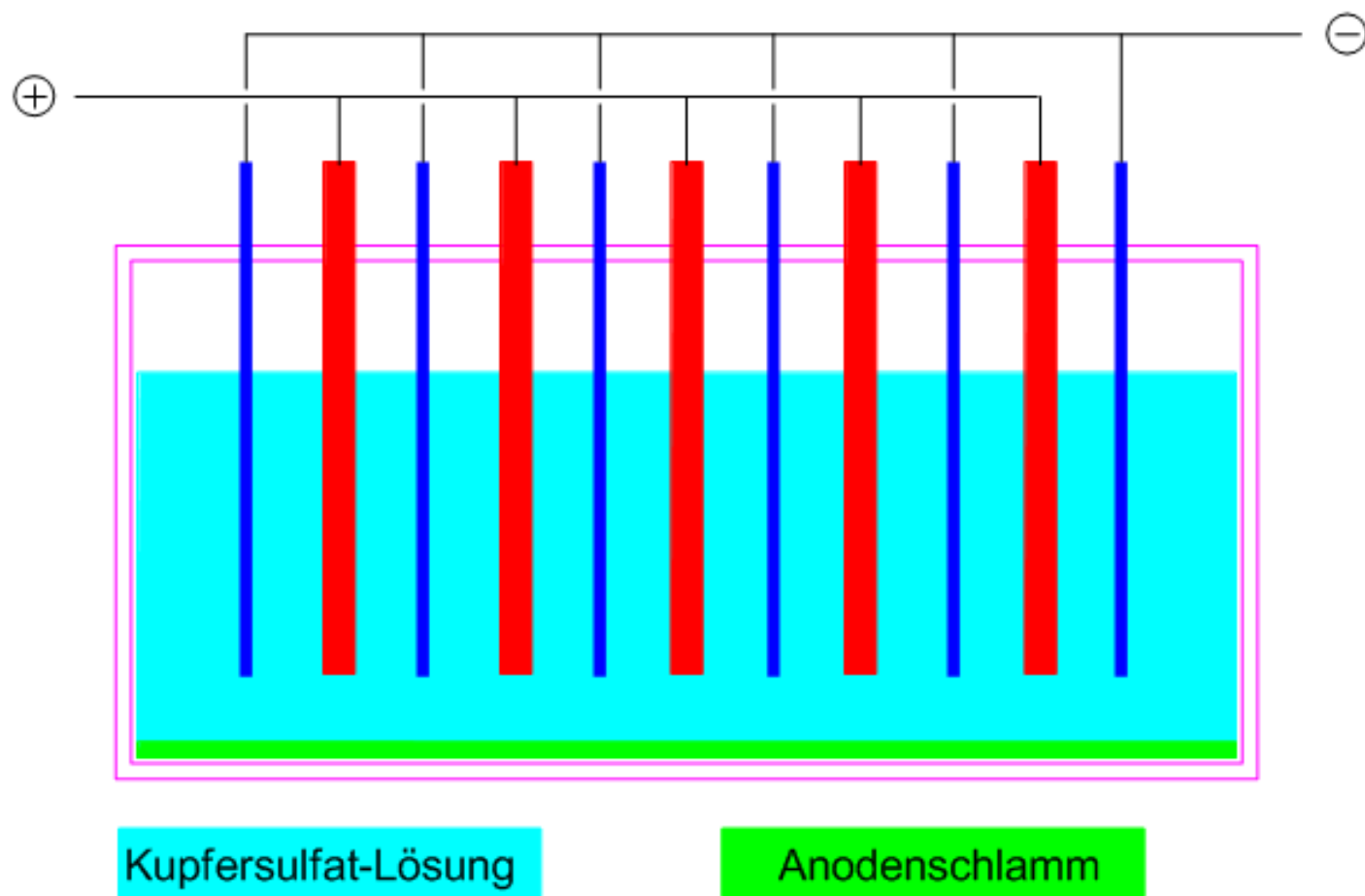
Chloralkalielektrolyse (Elektrolyse von wässriger NaCl-Lösung)



Elektrolytische Kupfer- Raffination

Rohkupfer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0.35\text{V}$;
Verunreinigungen z.B. Zn ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76\text{V}$)
Au ($E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = + 1.49\text{V}$)
Ag ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.81\text{V}$)





Schmelzflusselektrolyse von Al_2O_3

