

ÜS 2 - Redoxchemie I

Redoxreaktionen sind das Analogon von Säure-Basen-Reaktionen mit Elektronen

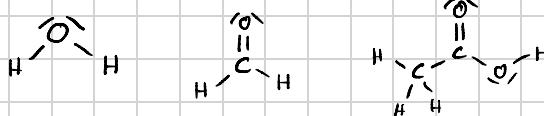
Oxidation	Elektronenabgabe	Oxidationszahl steigt	Reduktionsmittel
Reduktion	Elektronenaufnahme	Oxidationszahl sinkt	Oxidationsmittel
Bsp.:	Ox: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^-$	Ox, da $0 \rightarrow +2$	
	Red: $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$	Red, da $+2 \rightarrow 0$	
	Redox: $\text{Zn} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu}^0$	2 e^- werden übertragen	

Oxidationszahlen sind ein Formalismus, den man einführt, um den Grad der Oxidation eines Atoms zu bestimmen.

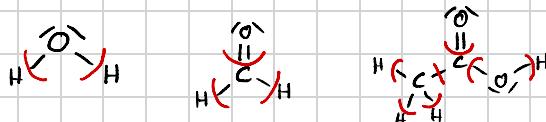
↳ Differenz der OZ entspricht der Anzahl übertragerener Elektronen

Oxidationszahlen bestimmen (formal): (für organische Moleküle verwenden)

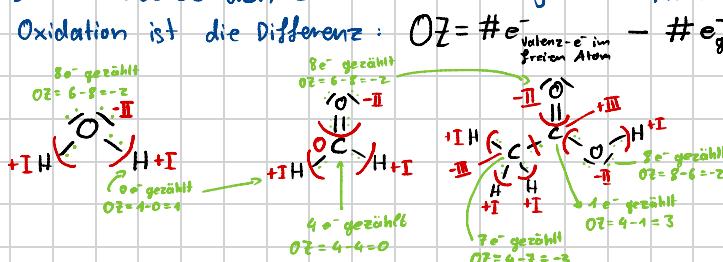
1.) Molekül mit allen freien Elektronenpaaren zeichnen



2.) Alle Bindungen entsprechend der Elektronegativität spalten

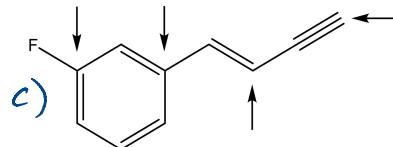
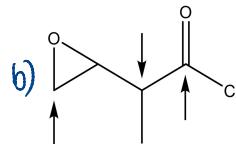
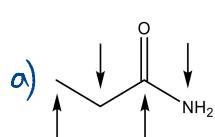


3.) Die verbleibenden Elektronen an jedem Atom zählen. Die Oxidation ist die Differenz: $OZ = \#e^-_{\text{gezählt}} - \#e^-_{\text{gezählt}}$

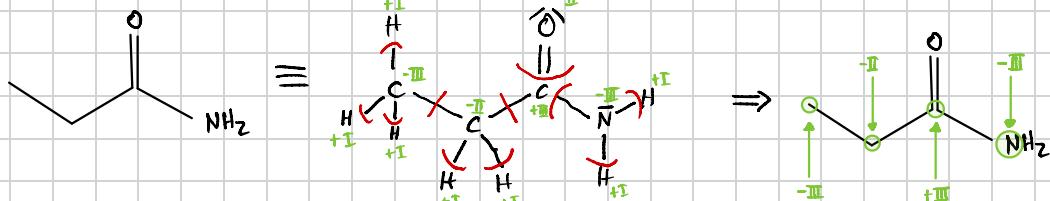


Falls die Struktur eines Moleküls nicht bekannt ist, kann man die Oxidationszahlen über einige Regeln bestimmen.

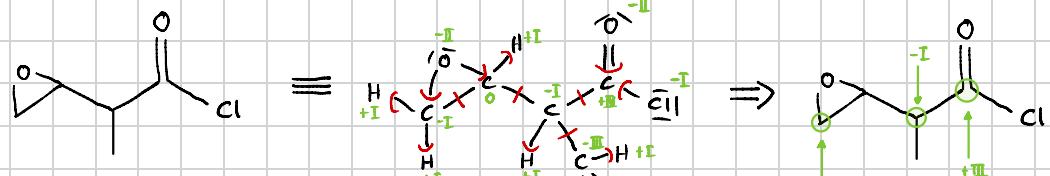
4. Ordnen Sie den mit einem Pfeil gekennzeichneten Atomen die korrekten Oxidationszahlen zu.



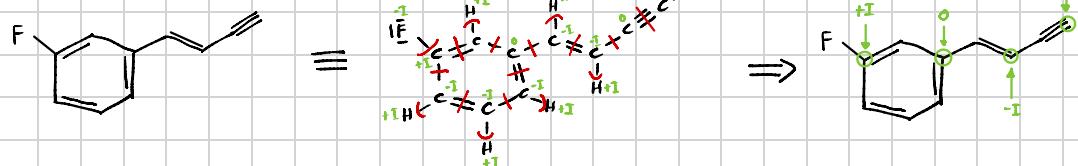
a)



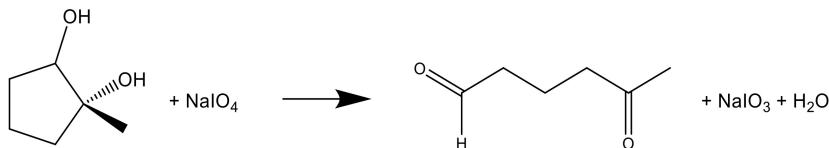
b)

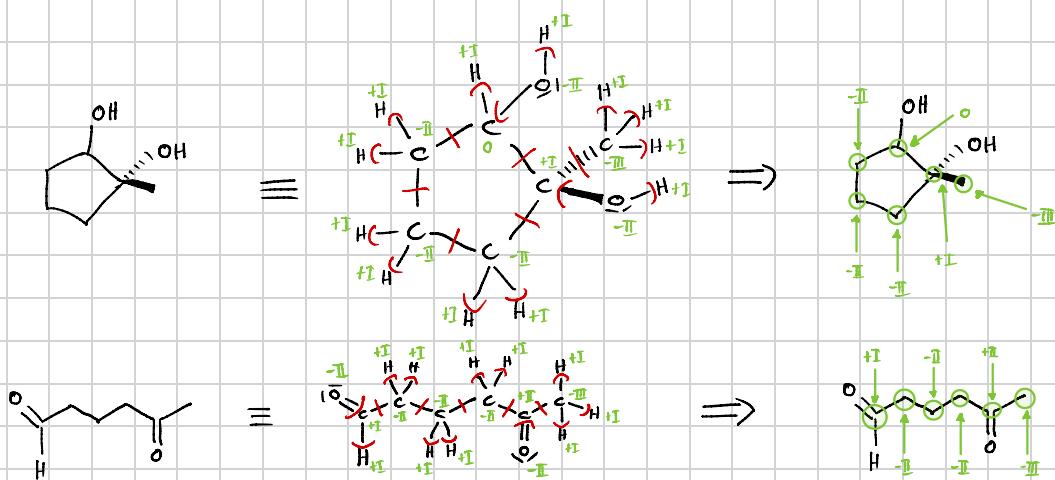


c)



5. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Kohlenstoff-Atome in der folgenden Reaktion. Handelt es sich um eine Redoxreaktion?



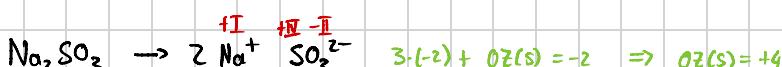
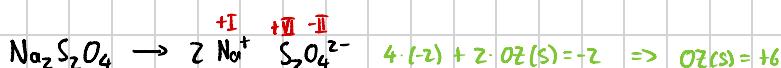
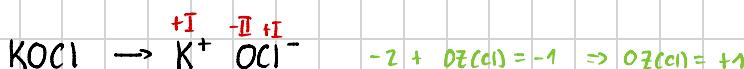
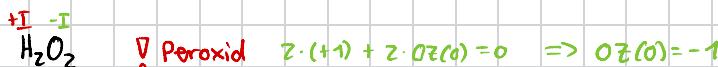
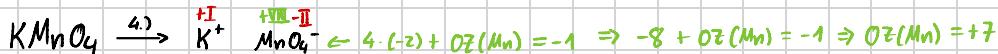
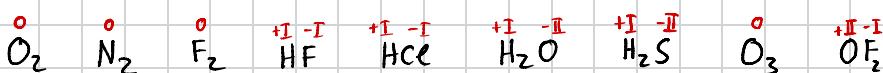


Es handelt sich um eine Redoxreaktion, da sich die Summe der Oxidationszahlen des Moleküls ändert.

Oxidationszahlen bestimmen (einfach) (für anorganische Moleküle)

- 1.) Die OZ von Reinsubstanzen ist 0
- 2.) Die Summe aller Oxidationszahlen der Atome eines Moleküls muss der Gesamtladung des Moleküls entsprechen. ($\sum \text{OZ} = \text{Ladung}$)
- 3.) Fluor in Molekülen hat immer die Oxidationszahl -I.
- 4.) Für die Oxidationszahlen eines Salzen kann man Kation und Anion allein betrachten.
- 5.) Wasserstoff hat in Molekülen meist die OZ +I. (Ausnahme: Hydride)
- 6.) Sauerstoff hat in Molekülen meist die OZ -II. (Ausnahme: Peroxide)

Beispiele:



1. In welcher der folgenden unausgeglichenen Oxidations- bzw. Reduktionsgleichungen ist die angegebene Änderung der Oxidationszahl falsch?

- a) $\text{H}_5\text{IO}_6 \rightarrow \text{IO}_3^-$ I: von +7 nach +5
- b) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ N: von +5 nach 0
- c) $\text{AsO}_2^- \rightarrow \text{As}$ As: von +3 nach 0
- d) $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ C: von -1 nach +4
- e) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$ Br: von +5 nach -1

a) O meist -II, H meist +I, $\sum \text{OZ} = \text{Molekülladnung}$

$$\text{H}_5\text{IO}_6 \quad \begin{matrix} +\text{I} & \text{+III} & -\text{II} \\ \text{O} = 6 \cdot (-2) + 5 \cdot (+1) + \text{OZ}(\text{I}) \end{matrix} \Rightarrow \text{OZ}(\text{I}) = 12 - 5 = 7$$

$$\text{IO}_3^- \quad -1 = 3 \cdot (-2) + \text{OZ}(\text{I}) \Rightarrow \text{OZ}(\text{I}) = 6 - 1 = 5$$

b) O meist -II, $\sum \text{OZ} = \text{Molekülladnung}$

$$\text{NO}_3^- \quad \begin{matrix} +\text{V} & -\text{II} \\ -1 = 3 \cdot (-\text{II}) + \text{OZ}(\text{N}) \end{matrix} \Rightarrow \text{OZ}(\text{N}) = 5$$



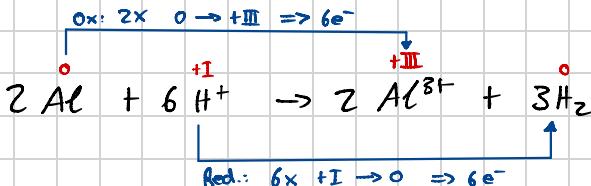
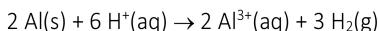
d) O meist -II, H meist +I, $\sum \text{OZ} = \text{Molekülladnung}$



c) O meist -II, $\sum \text{OZ} = \text{Molekülladnung}$, Reistoffe O

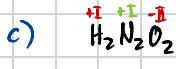
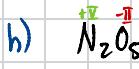
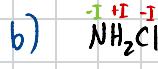
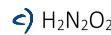


2. Wie viele Elektronen werden in der folgenden Reaktion übertragen? Begründen Sie Ihre Antwort.



Sechs Elektronen werden übertragen, da die Differenz der Oxidationszahlen für Oxidation und Reduktion sechs beträgt.

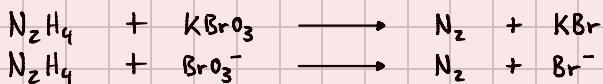
3. Stickstoff kann als Element der 5.Hauptgruppe die Oxidationszahlen -3 bis +5 annehmen. Bestimmen Sie in allen folgenden Stickstoffverbindungen die Oxidationszahlen der Stickstoffatome.



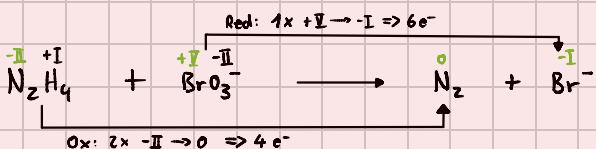
Beispielaufgabe: Hydrazin (N_2H_4) reagiert mit Kaliumbromat ($KBrO_3$) in saurer Lösung zu elementarem Stickstoff (N_2) und Kaliumbromid (KBr)

Rezept: Komplexe Redoxgleichungen aufstellen

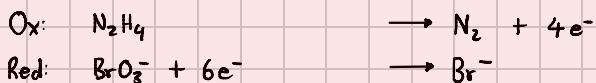
1.) Uunausgeglichene Gesamtgleichung aufstellen und die Gegenionen entfernen, die nicht am Redoxprozess beteiligt sind.



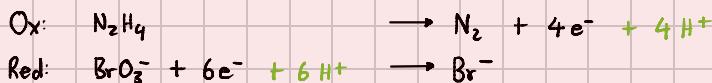
2.) Oxidationszahlen bestimmen und Oxidation bzw. Reduktion ermitteln



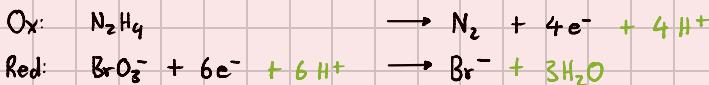
3.) Teilgleichungen aufstellen



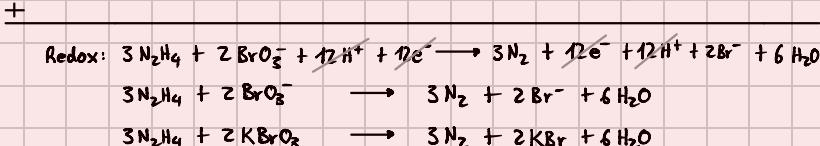
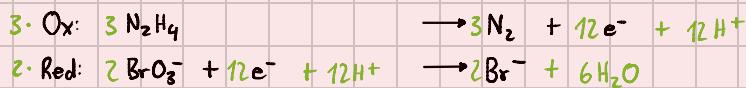
4.) Ladungen mit H^+ bzw. OH^- ausgleichen



5.) Atombilanz mit H_2O ausgleichen



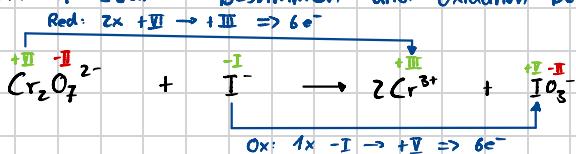
6.) Beide Gleichungen auf das kleinste gemeinsame Vielfache der e^- bringen und miteinander zur Gesamtgleichung "addieren" und "kürzen" (ggf. Gegenionen wieder hinzuf.)



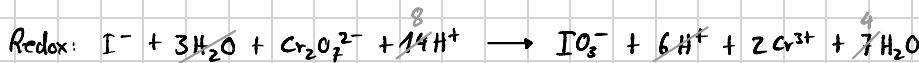
6. Die folgenden Redoxgleichungen zur Herstellung verschiedener Elemente sind stöchiometrisch nicht ausgeglichen. Vervollständigen Sie die Gleichungen. Formulieren Sie dazu auch jeweils Teilgleichungen für die Oxidation und Reduktion.

- a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{IO}_3^-$ (saure Lösung)
b) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ (saure Lösung)
c) $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$ (saure Lösung)
d) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (basische Lösung)

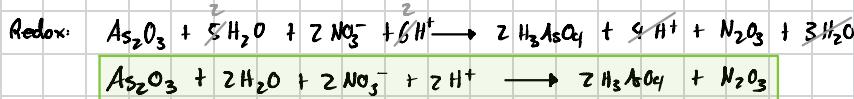
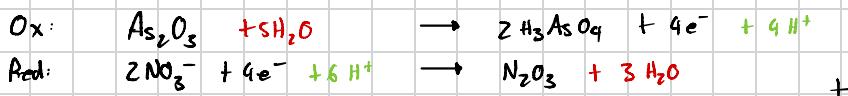
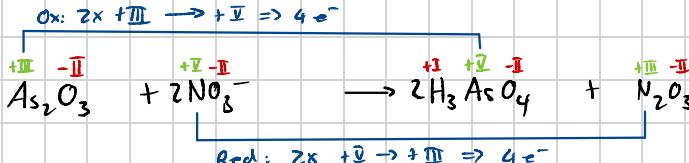
a) Oxidationszahlen bestimmen und Oxidation bzw. Reduktion ermitteln.

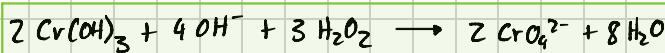
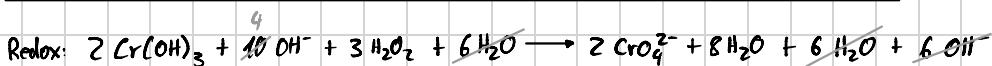
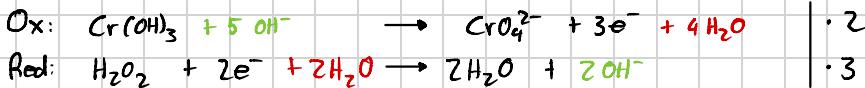
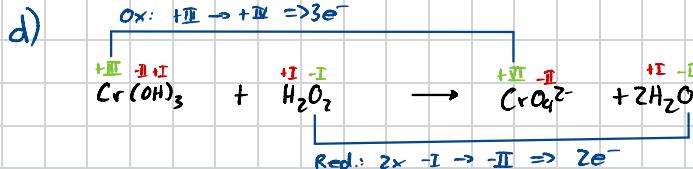
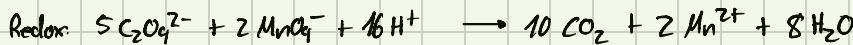
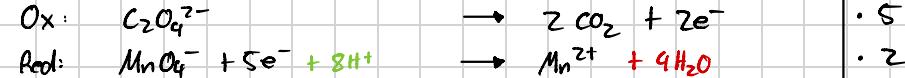
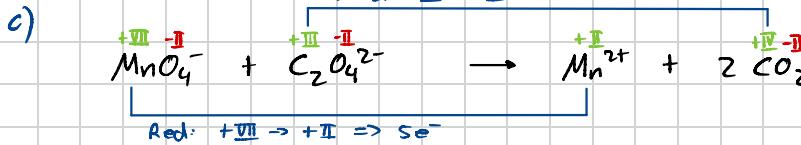


Teilgleichungen aufstellen, Ladung ausgleichen (H^+), Atombilanz ausgleichen (H_2O)



b)



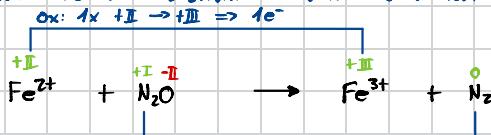


7. Eisen(II)-Kationen werden unter sauren Bedingungen mit Distickstoffmonoxid N_2O zu Eisen(III)-Kationen oxidiert, wobei Stickstoff-Gas freigesetzt wird. Formulieren Sie eine stöchiometrische Reaktionsgleichung für diesen Prozess.

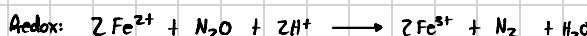
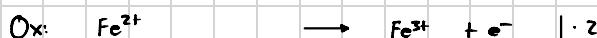
Informationen in eine unausgeglichene Gesamtgleichung schreiben



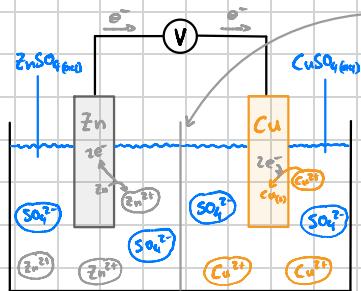
Oxidationszahlen bestimmen und Oxidation bzw. Reduktion identifizieren



Teilgleichungen aufstellen, Ladungen ausgleichen (H^+), Atombilanz ausgleichen (H_2O)



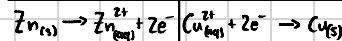
Galvanische Zelle



Ionendurchlässige Membran

In einer normalen Redoxreaktion kann man die Elektronenübertragung nicht nutzbar machen. Beim galvanischen Element findet Oxidation und Reduktion räumlich getrennt statt, sodass die Elektronen gezwungen werden über einen Leiter von dem Ort der Oxidation (Anode) zum Ort der Reduktion (Kathode) zu fließen. Diesen Elektronenfluss (Strom) können wir messen und nutzen.

Oxidation (Anode) | Reduktion (Kathode)



⊖ - Pol

⊕ - Pol

Das Zink oxidiert, womit sich die Zinkanode zerstört. An der Kupferkathode werden Kupferionen aus der Lösung zu elementarem Kupfer reduziert und an der Elektrode angelagert.

Bei der Reaktion wird die linke Lösung positiv geladen (Zn^{2+} geht in Lösung) und die rechte Lösung negativ (Entzug von Cu^{2+}), weshalb ein Ladungsausgleich stattfinden muss. Dafür fließt SO_4^{2-} durch die Membran von der rechten Lösung in die linke.

Zellpotenzial (bei Standardbedingungen)

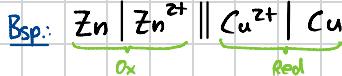
Die Spannung, die bei einer galvanischen Zelle vorliegt, ist materialabhängig. Deswegen sind die Standardreduktionspotenziale tabelliert. Aus dieser Tabelle kann man ablesen wie "gern" ein Molekül reduziert wird (je größer E_{red} , desto besser die Reduktion). Andersherum kann man auch ablesen wie "gern" ein Molekül oxidiert wird, denn je schlechter das Reduktionsvermögen, desto besser das Oxidationsvermögen.

$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$	$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} / \text{V}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.24
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

← Li kann viel besser oxidiert werden

Es wurden alle Spannungen mit der Wasserstoffreferenzzelle berechnet.
Wie berechnet man die Zellspannung E_{Zelle} :

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}}$$



F₂ kann am besten reduziert werden

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}) = -0.76 \text{ V} \quad \text{Ox} \quad E_{\text{Ox}} = -E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}) = 0.76 \text{ V}$$

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}) = 0.35 \text{ V} \quad \text{Red} \quad E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}) = 0.35 \text{ V}$$

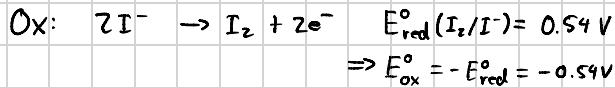
$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}} = 0.76 \text{ V} + 0.35 \text{ V} = \underline{\underline{1.11 \text{ V}}}$$

9. Welche der folgenden Spezies kann eingesetzt werden, um I^- (aq) zu I_2 (s) zu oxidieren?

Br_2 (aq)
 H^+ (aq)

Cu^{2+} (aq)
 Ni^{2+} (aq)

Eine Redoxreaktion ist dann spontan, wenn $E_{\text{Zelle}}^{\circ} > 0$



Da $E_{\text{Zelle}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}$ gilt und $E_{\text{ox}}^{\circ} = -0.54 \text{ V}$, muss E_{red}° grösser als 0.54 V sein. Dies ist für die angegebenen Reagenzien nur bei Br_2 der Fall:



$$\Rightarrow E_{\text{Zelle}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = -0.54 \text{ V} + 1.08 \text{ V} = 0.54 \text{ V} > 0$$

Allgemein muss bei solchen Aufgaben unter Standardbedingungen die Oxidation über der Reduktion stehen.

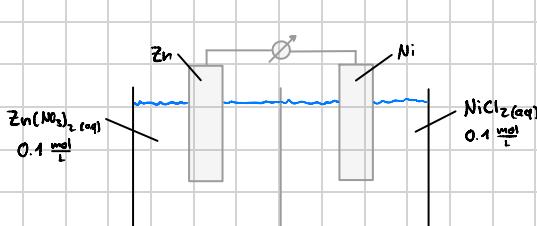
10. Eine galvanische Zelle wird folgendermassen konstruiert: Eine Halbzelle besteht aus einem Zinkblech, das in eine $0.1 \text{ M } Zn(NO_3)_2$ -Lösung taucht. In der anderen Halbzelle ragt ein Nickelblech in eine $0.1 \text{ M } NiCl_2$ -Lösung. Welcher Prozess läuft an der Anode ab und welcher an der Kathode?

Tabellenwerte (bei $T = 298 \text{ K}$):

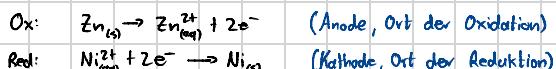
$$E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0.26 \text{ V}$$

Ni^{2+} geht eher eine Reduktion als Zn^{2+} ein.



Zink steht über Nickel in der Standardpotenzialtabelle, weswegen Zink oxidiert wird zu Zinkionen und Nickelionen aus der Lösung zu elementarem Nickel reduziert werden.



Reaktion	$E^{\circ} \text{ (V)}$
$Li^+ + 1e^- \rightarrow Li$	-3.04
$K^+ + 1e^- \rightarrow K$	-2.93
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.19
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74
$S + 2e^- \rightarrow S^2$	-0.48
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.45
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.26
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.03
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.35
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.69
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$	+0.80
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.85
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.08
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.50
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.67
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87