



VL Limnochemie

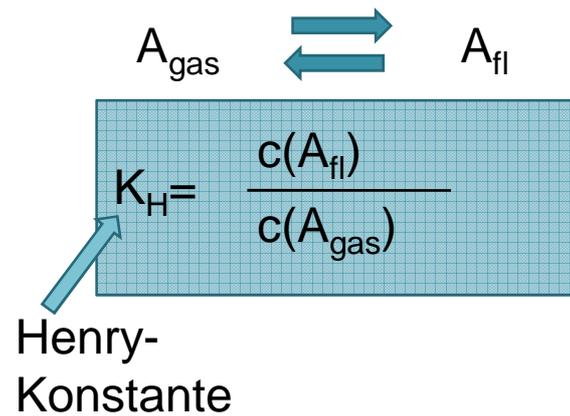
Redoxreaktionen und -gleichgewichte



**WIEDERHOLUNG:
SAUERSTOFF**

Henry-Gesetz

- Massenwirkungsgesetz für den Fall: gasförmiger Stoff löst sich in Wasser



Henry-Gesetz

Stoff	Henrykonstante (10°C) [10 ⁻³ mol·L ⁻¹ ·bar ⁻¹]
Stickstoff	0,828
Sauerstoff	1,674
Kohlendioxid	52,47
Ammoniak	59880,2

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



Sauerstoffbestimmung	Maßstab	Methode
Messung	Klein (Wasserprobe bzw. eine Stelle im Fluss)	Potentiometrisch, Winkler, etc.
Berechnung	Klein bzw. Modell	Henry-Koeffizient
	Groß	Empirische Gleichungen
		Streeter + Phelbs

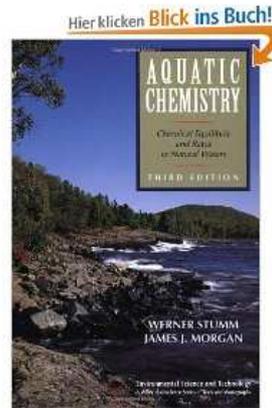


Und heute...

- ...was Redoxreaktionen sind
- ...wie Redoxintensitäten berechnet
- ...pH-p ϵ -Diagramme korrekt zu lesen und zu interpretieren

Literatur

- Aquatische Chemie, Sigg + Stumm
 - Ca. 60 Euro
 - deutsch
- Aquatic Chemistry, Stumm + Morgan
 - 80 Euro
 - englisch
 - Teuer, aber gut



Inhalt

- Oxidation und Reduktion
 - Begriffe
 - Gleichgewichte
- Redoxintensität
 - Berechnung
 - Anwendung

Begriffe

- **Oxidation:** Abgabe von Elektronen
- **Reduktion:** Aufnahme von Elektronen
- **Oxidationsmittel:** ermöglicht die Oxidation, d.h. ermöglicht die Abgabe von Elektronen indem es sie aufnimmt, wird dabei reduziert
- **Reduktionsmittel:** ermöglicht die Reduktion, d.h. ermöglicht die Aufnahme von Elektronen indem es sie abgibt, wird dabei oxidiert

Oxidationszahl

- **Oxidationszahl**
 - **hypothetische Ladungszahl, die sich ergibt, wenn die Verbindung *formal* in Ionen zerlegt würde**
 - der elektronegravere Partner erhält dabei die Bindungselektronen.
- **Beispiele:**
- HCl: $\text{H-Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 - Oxidationszahlen +I -I
- H₂O: $\text{H-O-H} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$
 - Oxidationszahlen +I -II

Redox-Gleichgewichte



• **HERLEITUNG
...AM OVERHEAD**

Redoxintensität $p\varepsilon$

- Analog zum pH-Wert
 - Negativer, dekadischer Logarithmus der Elektronenkonzentration

$$p\varepsilon = -\lg(c(e^-))$$

Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Redoxintensität $p\varepsilon$



$$K = \frac{c(\text{Red1})}{c(\text{Ox1}) \cdot c^n(e^-)}$$

mit: $p\varepsilon = -\lg(c(e^-))$

$$p\varepsilon = \frac{1}{n} \lg K + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})}$$

Redoxintensität $p\varepsilon$

$$\text{Mit: } p\varepsilon^0 = \frac{1}{n} \lg K$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})}$$

Redoxgleichgewicht

- **Bisher:** Halbreaktionen vom Typ

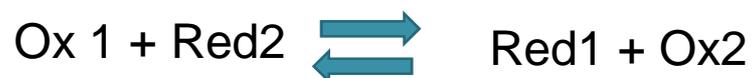


- **Aber:** Redox-Reaktionen bestehen aus **zwei Halbreaktionen**



- Eine Halbreaktion beschreibbar durch $p\varepsilon$
- Gleichgewicht: $p\varepsilon_{\text{Oxidation}} = p\varepsilon_{\text{Reduktion}}$

Redoxgleichgewicht



$$K = \frac{c(\text{Red1}) \cdot c(\text{Ox2})}{c(\text{Ox1}) \cdot c(\text{Red2})}$$

Redoxintensität $p\varepsilon$

$$p\varepsilon_1 = p\varepsilon^0_{\text{Halbreaktion 1}} + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})}$$

$$p\varepsilon_2 = p\varepsilon^0_{\text{Halbreaktion 2}} + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox2})}{c(\text{Red2})}$$

$$p\varepsilon_1 = p\varepsilon_2$$

Redoxintensität $p\varepsilon$

$$p\varepsilon^0_1 + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})} = p\varepsilon^0_2 + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox2})}{c(\text{Red2})}$$

$$n(p\varepsilon^0_1 - p\varepsilon^0_2) = \lg \frac{c(\text{Ox2})}{c(\text{Red2})} - \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})}$$

$$= \lg \frac{c(\text{Ox2}) \cdot c(\text{Red1})}{c(\text{Red2}) \cdot c(\text{Ox1})}$$

Redoxgleichgewicht



$$K = \frac{c(\text{Red1}) \cdot c(\text{Ox2})}{c(\text{Ox1}) \cdot c(\text{Red2})}$$

Redoxintensität $p\varepsilon$

$$p\varepsilon^0_1 + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})} = p\varepsilon^0_2 + \frac{1}{n} \lg \frac{c(\text{Ox2})}{c(\text{Red2})}$$

$$\begin{aligned} n(p\varepsilon^0_1 - p\varepsilon^0_2) &= \lg \frac{c(\text{Ox2})}{c(\text{Red2})} - \lg \frac{c(\text{Ox1})}{c(\text{Red1})} \\ &= \lg \frac{c(\text{Ox2}) c(\text{Red1})}{c(\text{Red2}) c(\text{Ox1})} \end{aligned}$$

$$n(p\varepsilon^0_1 - p\varepsilon^0_2) = \lg K$$

Redoxintensität $p\varepsilon$



$$n(p\varepsilon_1^0 - p\varepsilon_2^0) = \lg K = \lg \frac{c(\text{Ox2}) c(\text{Red1})}{c(\text{Red2}) c(\text{Ox1})}$$

Substanz 1 sei sehr bestrebt Elektronen **aufzunehmen**
(**starkes Oxidationsmittel**)

Substanz 2 sei sehr bestrebt Elektronen **abzugeben**
(**starkes Reduktionmittel**)



Redoxsysteme

Redoxsystem	$p\varepsilon^0$
$1/2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	21,80
$1/5 \text{NO}_3^- + 6/5 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/10 \text{N}_2(\text{g}) + 3/5 \text{H}_2\text{O}$	21,05
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	16,00
$1/6 \text{NO}_2^- + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/6 \text{NH}_4^+ + 1/3 \text{H}_2\text{O}$	15,14
$1/8 \text{NO}_3^- + 5/4 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/8 \text{NH}_4^+ + 3/8 \text{H}_2\text{O}$	14,90
$1/2 \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{NO}_2^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	14,15
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	13,00
$1/4 \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/4 \text{CH}_4(\text{g}) + 1/4 \text{H}_2\text{O}$	6,94
$1/6 \text{SO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/6 \text{S}(\text{s}) + 2/3 \text{H}_2\text{O}$	6,03
$1/8 \text{SO}_4^{2-} + 5/4 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/8 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	5,25
$1/6 \text{N}_2(\text{g}) + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/3 \text{NH}_4^+$	4,68
$1/8 \text{SO}_4^{2-} + 9/8 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/8 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	4,25
$1/2 \text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	2,89
$\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$1/4 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/24 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 1/4 \text{H}_2\text{O}$	-0,20
$1/4 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/4 \text{CH}_2\text{O} + 1/4 \text{H}_2\text{O}$	-1,20



Feuerwerk

- Starkes Oxidationsmittel (z.B. KNO_3)
 - Düngemittel, Terrorismus
- Starkes Reduktionsmittel (z.B. C, S)
- Gasentwicklung (z.B. CO_2 , SO_2)
- Farbgebende Salze (Bariumsalz: grün, Kupfersalz: türkis)

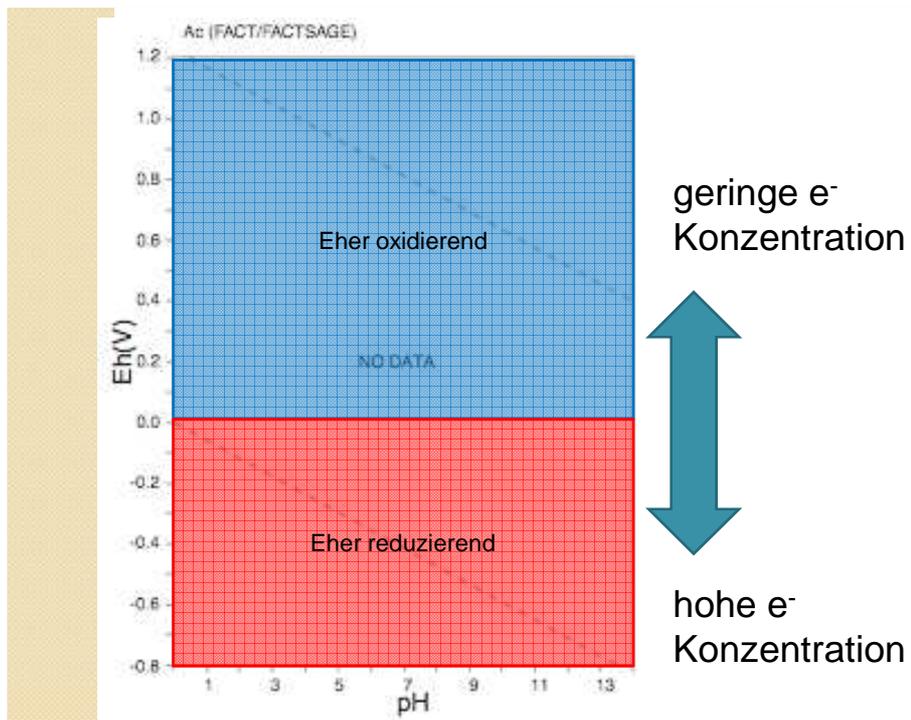
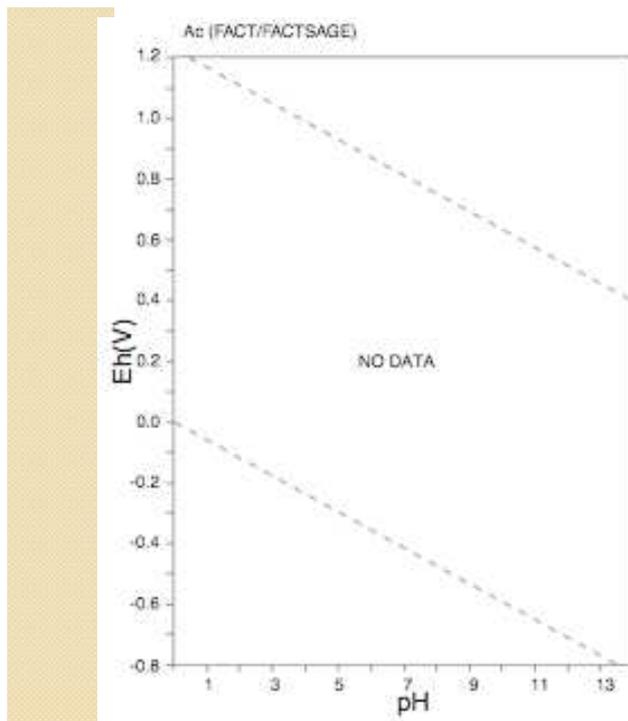
Redoxintensität wichtig für...

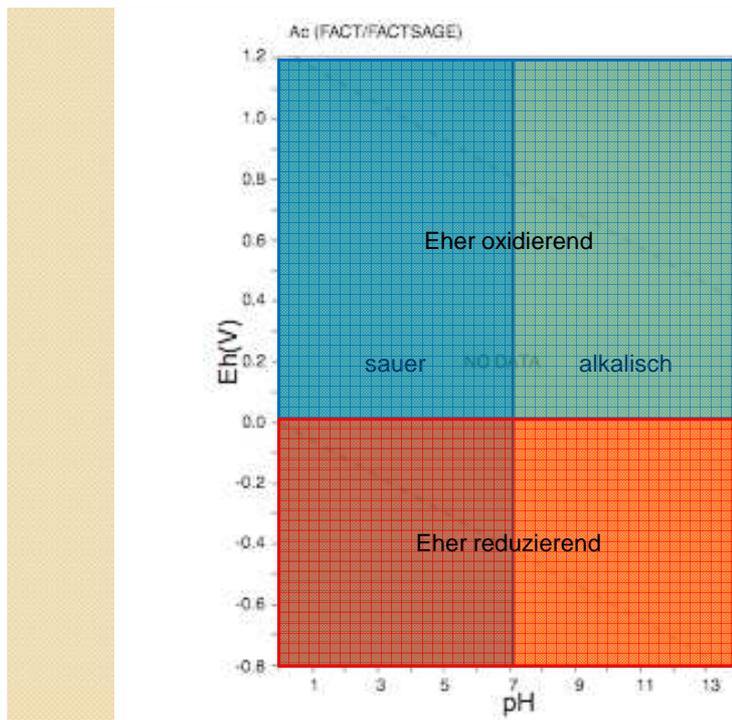
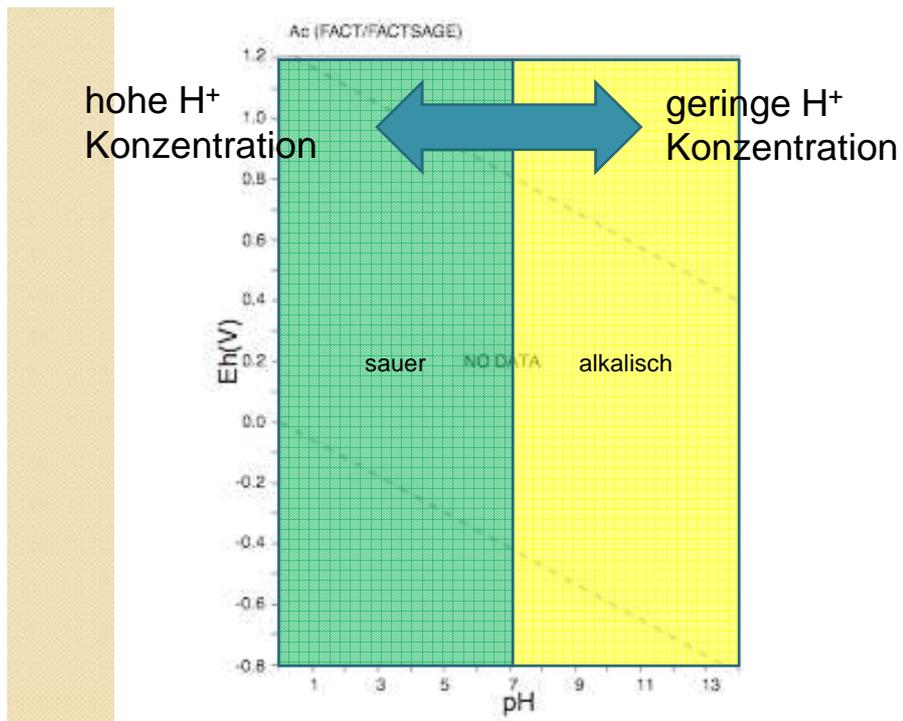
- ...Beurteilung des Redoxniveaus eines Wassers (oxidiert oder reduziert)
- ...Erstellung $p\varepsilon - pH$ - Diagramme
- ...Speziierung von Ionen
- ...mikrobiologische Betrachtungen

$p\varepsilon$ -pH-Diagramm

- Speziierung eines Ions in Abhängigkeit des Redoxintensität, des pH-Wertes und anderer vorhandener Ionen
 - 1. durch Messung des Redoxpotentials E_H

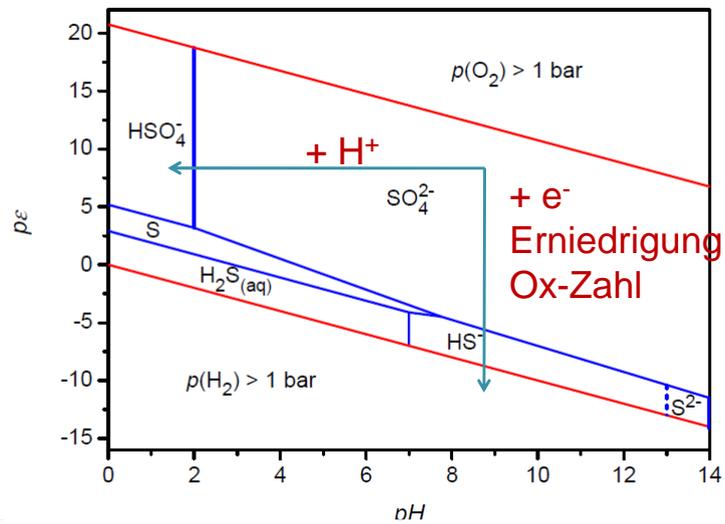
$$p\varepsilon = \frac{1}{0,059 \text{ V}} E_H$$
 - 2. durch Messung des pH-Wertes



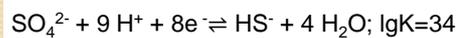


z.B Schwefel

$c(S) = 0,1 \text{ mol/L}$



Die Redoxintensität eines Wassers beträgt $\text{pE}=-3$ bei $\text{pH}=8$. Wie groß ist das Verhältnis $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{HS}^-)$ in diesem Wasser? Anmerkung: Das Reaktionsgleichgewicht ist eingestellt Für das Redoxsystem $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ gilt:



Wichtiger: Warum ist das Ergebnis 10^{14} , und nicht 10^{-14} ?

z.B. Mangan

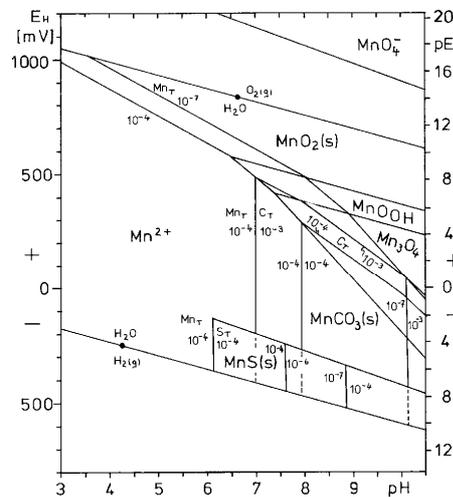


Bild 3: Eh-pH-Diagramm; System Mn - H₂O - CO₂ - H₂S;
 $Mn_T = 10^{-4}$ bis 10^{-7} mol/l; $C_T = 10^{-3}$ bis 10^{-4} mol/l;
 $S_T = 10^{-4}$ bis 10^{-6} mol/l, $pO_2 = 0,21$ bar (abs.); 25 °C

Alles schön und gut, aber...

- Anionen
 - Sulfat, Sulfit, Sulfid
 - Phosphat
 - Carbonat, Hydrogencarbonat
 - Chlorid, Bromid, Fluorid
 - ...
- Kationen
 - Calcium, Magnesium
 - Natrium, Kalium
 - Eisen, Mangan
 - ...
- Organische Substanzen
 - Proteine
 - Polysaccharide
 - Zucker, Fette
 - Huminstoffe
 - ...

etc.



Atlas der pH-pε- Diagramme

<http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf>

- Konzentration im System beachten



Bestimmung von pε

- Messung der vorliegenden Redoxspannung
- Referenzsystem nicht H_2/H^+ , sondern Ag/Ag^+
- Bestimmung von Potentialdifferenz zwischen Wasser und Ag/Ag^+
- Spannungsmessung





Redoxmessung

- „Gleichgewichts“einstellung dauert Stunden
- Bei Wechsel des Milieus von oxidiert zu reduziert Elektrode vorkonditionieren
- Relativ ungenau



Zusammenfassung

- Redoxreaktionen in aquatischen Systemen sind wegen der
 - Große Anzahl der beteiligten Spezies
 - Verbindung mit Löslichkeitsprodukt und pH (z.B. Metallsulfide)und anderer Faktoren schwierig zu beschreiben
- pH-pE-Diagramme als gutes Werkzeug um dominante Spezies zu identifizieren



Beispiel Klausurfragen

- Skizzieren sie das pH-p ϵ -Diagramm für die Verbindung x. Zeichnen sie den Einfluss einer pH-Änderung von 8 auf 3 ein.
- Warum kann man für die Bestimmung des pH-Wertes und der Redoxspannung dasselbe Messgerät mit unterschiedlichen Elektroden benutzen?
- Wo in einem See sind reduzierte Bedingungen aufzufinden?
- Nennen sie zwei Möglichkeiten um Sauerstoff aus einem Wasser zu entfernen.



Nächstes Mal

- Mikrobiologie