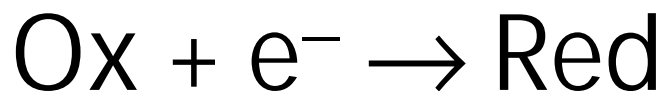


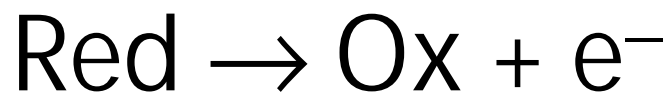
Stickstoffverbindungen kommen in 10 verschiedenen Oxidationsstufen (-3, -2, -1, -1/3, 0, +1, +2, +3, +4, +5) vor. Ihre relativen Stabilitäten zueinander kann mit Hilfe der Standardreduktionspotentiale abgeschätzt werden.

Nach IUPAC werden die Reduktionspotentiale tabelliert.



Nernst'sche Gleichung
für die Reduktionsreaktion:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$



Nernst'sche Gleichung
für die Oxidationsreaktion:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

Standardbedingungen = 1.013 bar, 298 K:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

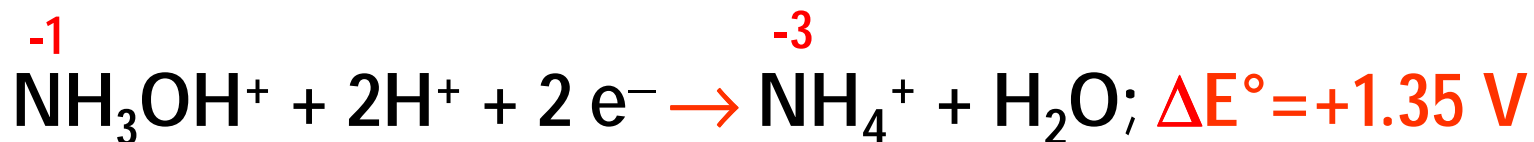
Nota bene:

Die Standardpotentiale sind unabhängig von den Koeffizienten der Teilreaktionen, ΔG ist jedoch zu diesen direkt proportional

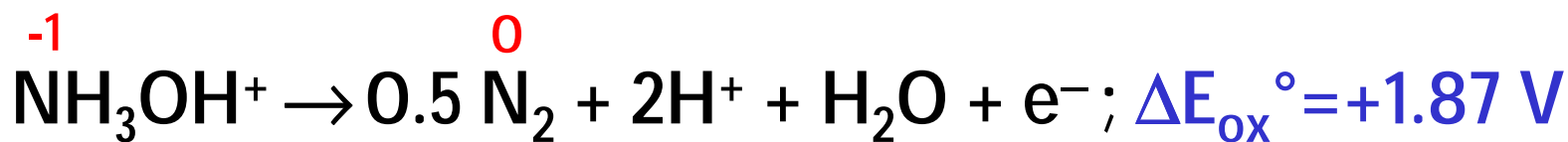
Daraus folgt, dass ein Potentialunterschied ΔE von 100 mV einem Unterschied von nur $\Delta G = 96485 \times 0.1 = 9.6 \text{ kJ/mol}$ (ca. 2.3 kcal/mol) entspricht.

Damit eine Redoxreaktion "vollständig" abläuft, d.h. $K > 99$, ergibt sich mit $\ln K = -\Delta G/RT$ eine Potentialdifferenz von $\Delta E > 118 \text{ mV}$.

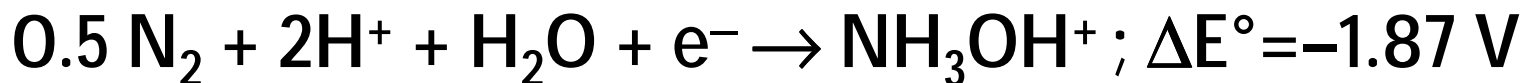
Eine **Reduktionsreaktion** ist um so stärker exotherm, je **positiver** das Reduktionspotential ist:



Eine **Oxidationsreaktion** ist um so stärker exotherm, je **positiver** das Oxidationspotential ist:



bzw. je negativer das (tabellierte) Reduktionspotential ist:



$$E^\circ_{\text{ox}} = -E^\circ_{\text{tab}}$$

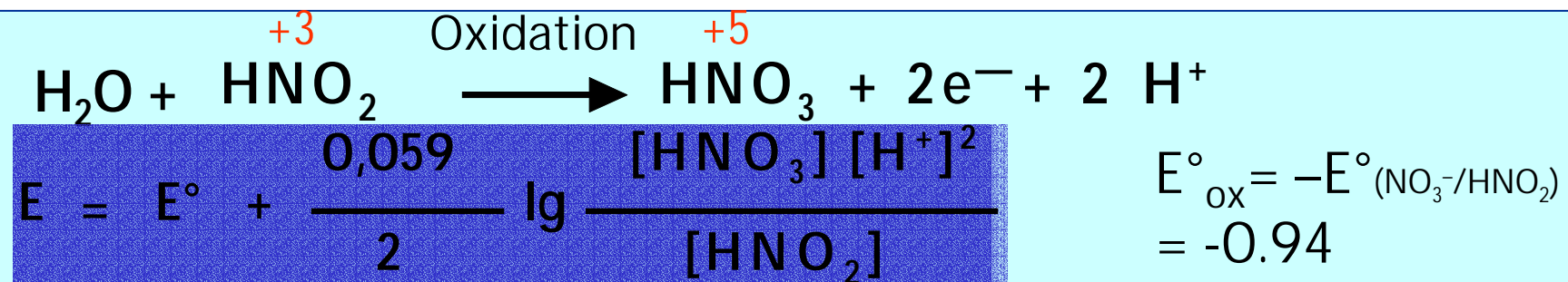
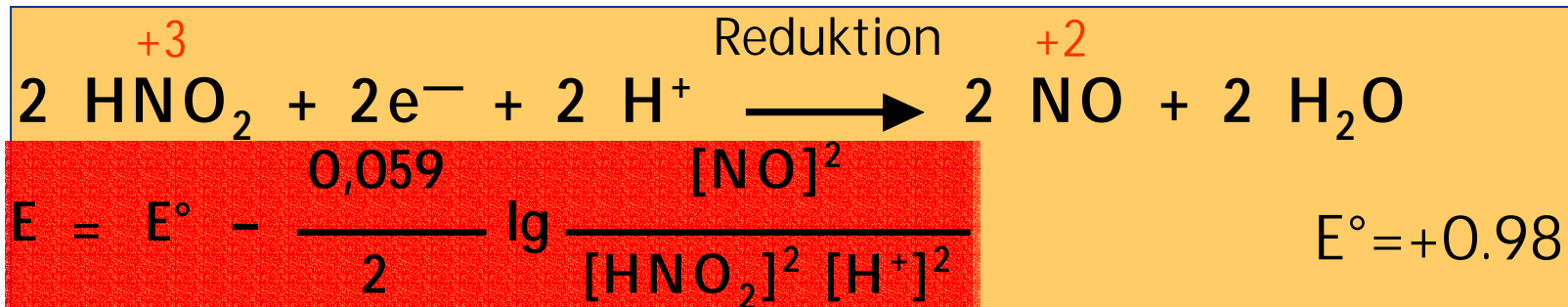
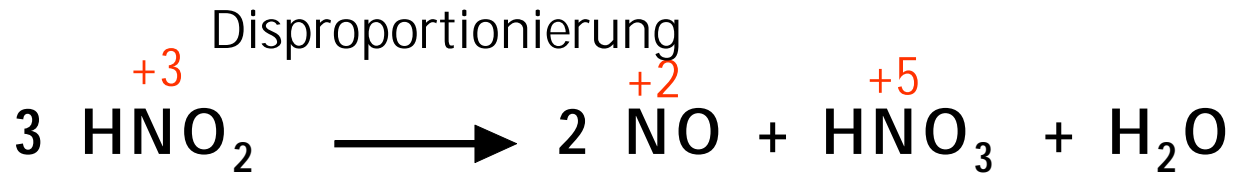
Allgemeine Chemie - Teil Anorganische Chemie II:

Redoxchemie von Stickstoffverbindungen: Thermodynamik

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Redoxpaar $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$	Red.potential E°_{red} [V]	Teilreaktion	ΔG°	Bemerkung
Li^+ / Li	-3.04	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	+	Red.mittel
N_2 / HN_3	-3.09	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HN}_3$	+	Red.mittel
$\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23	$\text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$	+	Red.mittel
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	+0.94	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	Ox.mittel
HNO_2 / NO	+0.983	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-	Ox.mittel
$\text{NH}_3\text{OH}^+ / \text{NH}_4^+$	+1.35	$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	-	Ox.mittel
$\text{HN}_3 / \text{NH}_4^+$	+1.96	$\text{HN}_3 + 3 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	-	Ox.mittel
F_2 / F^-	+2.87	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e^- \rightarrow \text{F}^-$	-	Ox.mittel

Allgemeine Chemie - Teil Anorganische Chemie II:
 Redoxchemie von Stickstoffverbindungen: Thermodynamik



Für NO = 1.013 bar, pH=0 und [HNO₂], [HNO₃] = 1:

$$\Delta G_{\text{red}} = -189.7 \text{ kJ/mol}$$

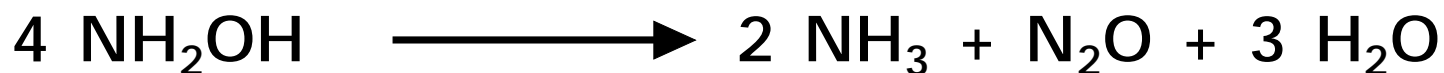
$$\Delta G_{\text{ox}} = +181.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = \Delta G_{\text{red}} + \Delta G_{\text{ox}}$$

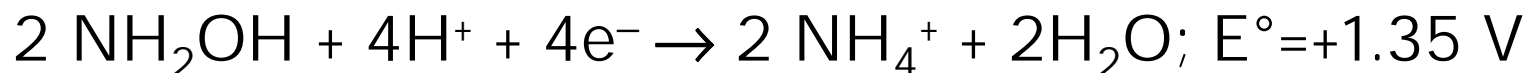
Reaktion ist schwach exotherm (-8.3 kJ/mol)

NO entweicht, Reaktion wird vollständig auf die rechte Seite verschoben.

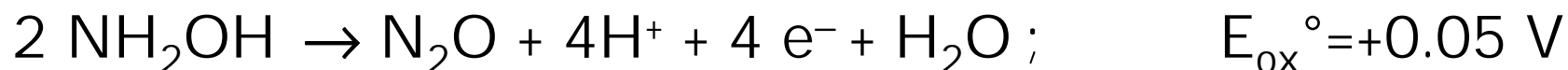
Disproportionierung



Reduktion



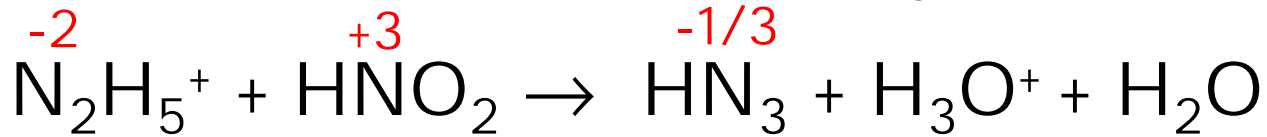
Oxidation



$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = \Delta G^\circ_{\text{red}} + \Delta G^\circ_{\text{ox}} = -540.3 \text{ kJ/mol}$$

Eine Disproportionierung erfolgt wenn das Reduktionspotential zum niedrigeren Oxidationszustand positiver ist als das Oxidationspotential zum höheren Oxidationszustand.

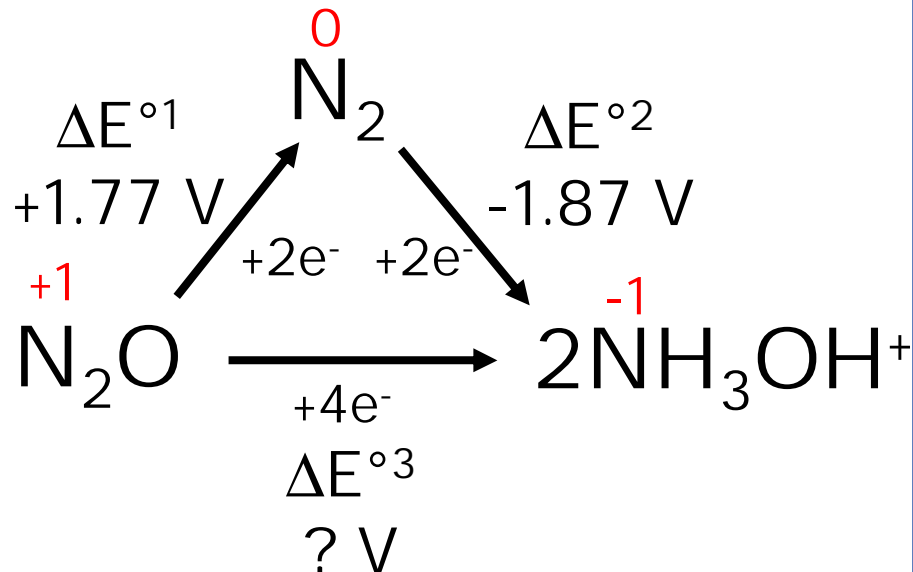
Komproportionierung:



Ist diese Reaktion möglich? **Problem:** Ich kenne nicht die Redoxpotentiale der Redoxpaare $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{HN}_3$ und HNO_2/HN_3 .

Wenn das Reduktionspotential eines Redoxpaares unbekannt ist, kann es durch Kreisprozesse aus bekannten Redoxpotentialen berechnet werden:

Einfaches Beispiel:

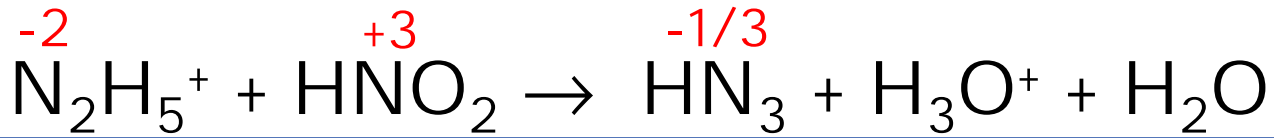


$$\Delta G^{\circ 3} = \Delta G^{\circ 1} + \Delta G^{\circ 2}$$

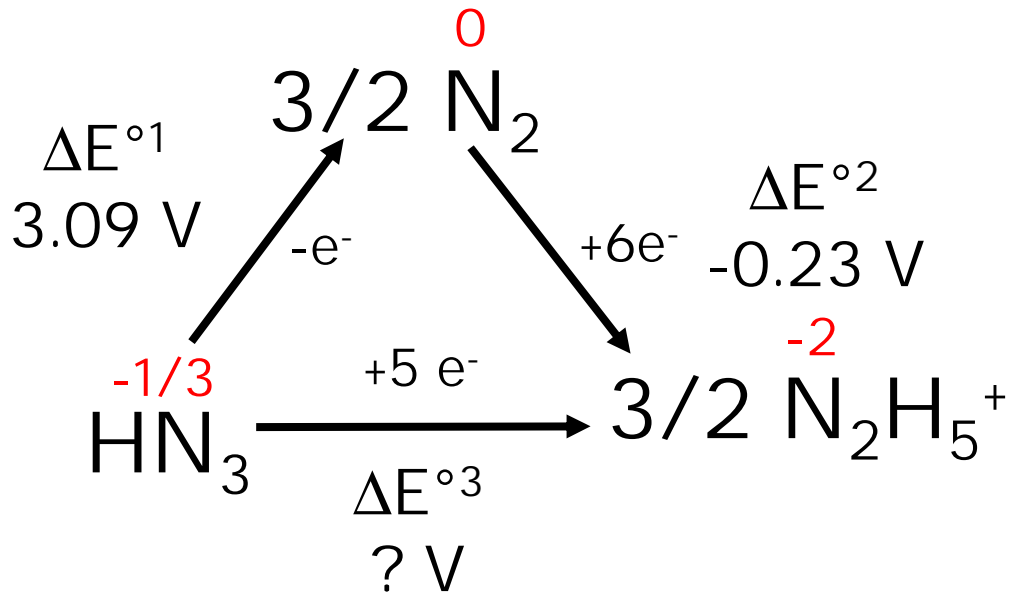
mit $\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$ folgt:

$$\begin{aligned} 4\Delta E^{\circ 3} &= 2\Delta E^{\circ 1} + 2\Delta E^{\circ 2} \\ &= 3.54 - 3.74 = -0.1 \text{ V} \\ \Delta E^{\circ 3} &= -0.05 \text{ V} \end{aligned}$$

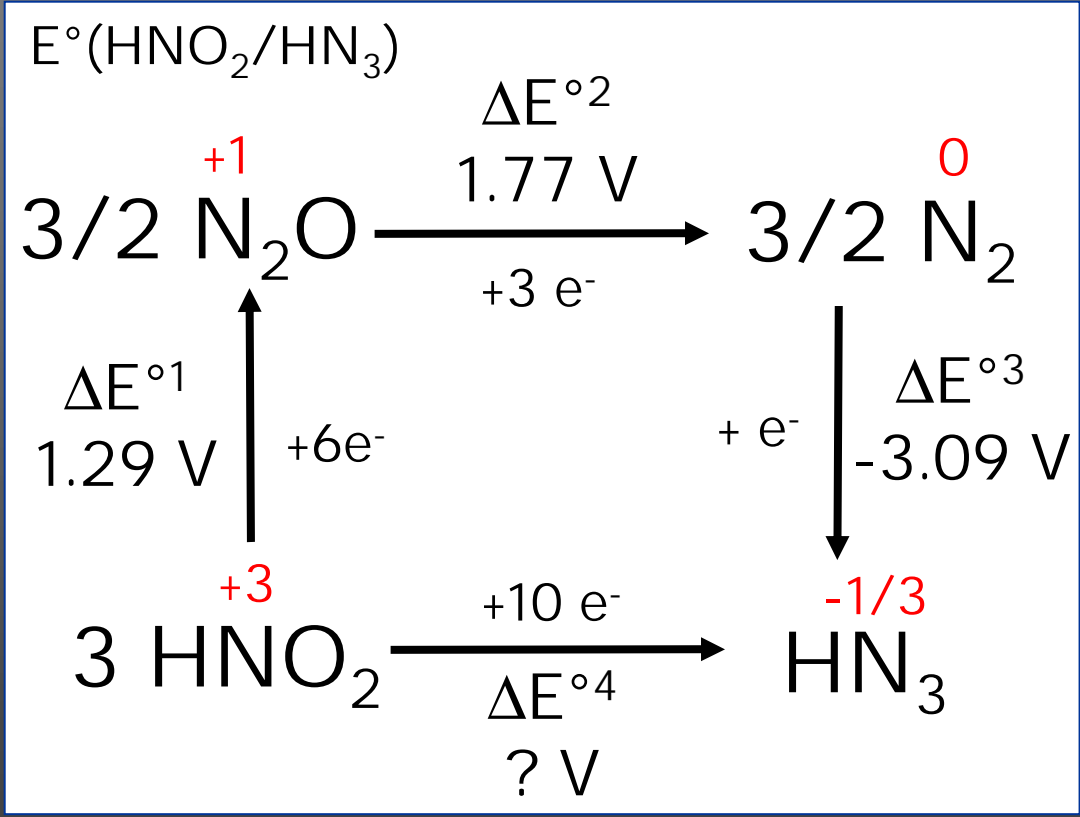
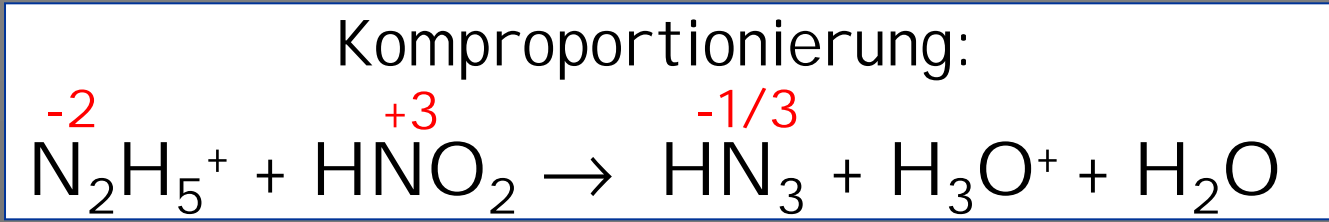
Komproportionierung:



$E^\circ(\text{HN}_3/\text{N}_2\text{H}_5^+)$

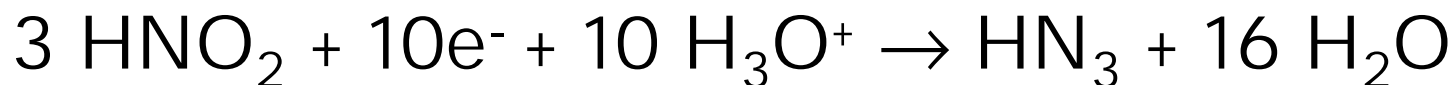
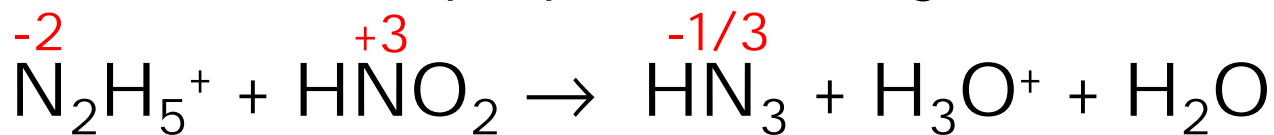


$$\begin{aligned} 5\Delta E^{\circ 3} &= \Delta E^{\circ 1} + 6\Delta E^{\circ 2} \\ &= 3.09 - 1.38 \\ &= 1.71 \text{ V} \\ \Delta E^{\circ 3} &= 0.342 \text{ V} \end{aligned}$$

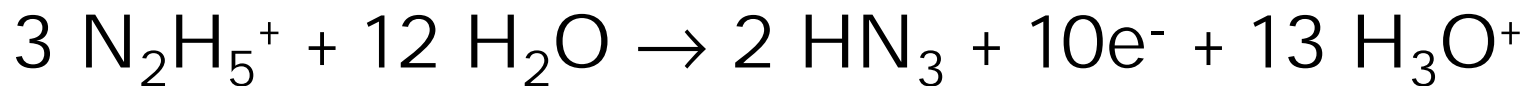


$$\begin{aligned}
 10\Delta E^{\circ 4} &= 6\Delta E^{\circ 1} + 3\Delta E^{\circ 2} + \Delta E^{\circ 3} \\
 &= 7.74 + 5.31 - 3.09 \\
 &= 9.96 \text{ V} \\
 \Delta E^{\circ 4} &= 0.996 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Komproportionierung:



$$\Delta E_{\text{red}}^\circ = 0.996 \text{ V}; \Delta G_{\text{red}}^\circ = -10F\Delta E^\circ = -961 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta E_{\text{ox}}^\circ = -0.342 \text{ V}; \Delta G_{\text{ox}}^\circ = -10F\Delta E^\circ = +330 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^\circ = \Delta G_{\text{red}}^\circ + \Delta G_{\text{ox}}^\circ = -630 \text{ kJ/mol}$$

Eine Komproportionierung erfolgt immer dann, wenn das Reduktionspotential von der höchsten zur mittleren Oxidationsstufe positiver ist als das Oxidationspotential von der niedrigsten zur mittleren Oxidationsstufe .