

# Chemie

Ingo Blechschmidt

19. Juni 2005

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Chemie</b>	<b>2</b>
1.1 Geschichte der Atommodelle . . . . .	2
1.2 Das Orbitalmodell . . . . .	3
1.2.1 Kästchenschreibweise der Elektronenkonfiguration . . . . .	3
1.3 Komplexverbindungen . . . . .	4
1.3.1 Bau und Benennung von Komplexen . . . . .	5
1.3.2 Die koordinierte Bindung . . . . .	5
1.3.3 Anwendung und Bedeutung von Komplexen . . . . .	6
1.4 Geschwindigkeit bei Reaktionen . . . . .	6
1.4.1 Einflussgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	7
1.5 Das chemische Gleichgewicht . . . . .	11
1.5.1 Reversible Reaktionen . . . . .	11
1.5.2 Das dynamische Gleichgewicht . . . . .	12
1.6 Das Massenwirkungsgesetz . . . . .	14
1.6.1 Anwendung im Labor . . . . .	15
1.6.2 Die großtechnische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes . . . . .	16
1.7 Protolyse-Gleichgewichte . . . . .	17

1.7.1	Protolysereaktionen . . . . .	17
1.7.2	Autoprotolyse des Wassers . . . . .	18
1.7.3	Der pH-Wert . . . . .	19
1.8	pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen . . . . .	20
1.8.1	Säure- und Basenkonstante . . . . .	20
1.9	Redox-Gleichgewichte . . . . .	24
1.9.1	Die Redoxreihe der Metalle . . . . .	24
1.9.2	Ein galvanisches Element . . . . .	26
1.9.3	Die Spannungsreihe . . . . .	27
1.9.4	Die nutzbare Energie $\Delta G$ . . . . .	28
1.9.5	Das Redox-Potential – Einfluss der Konzentration auf $E^0$ . . . . .	30
1.9.6	Der Bleiakkumulator – ein Sekundärelement . . . . .	33
1.9.7	Ionenkonkurrenz um die Entladung . . . . .	34

# 1 Chemie

## 1.1 Geschichte der Atommodelle

- Demokrit (ca. 460 bis 370 v. Chr.): atomos, unteilbar („Wasser-Atom“, „Holz-Atom“)
- Dalton (um 1800): Atome können verbunden und getrennt werden, empirische Messungen
- Thomson (1897): „Zwiebelmodell“
- Rutherford (1903): Elektronen auf Bahnen, Vakuum in „Lücken“, Streuversuche
- Bohr: Die Elektronen kreisen auf verschiedenen Energiestufen (Schalen)

## 1.2 Das Orbitalmodell

Heisenberg (1901 bis 1986): „Elektronen haben keine Bahnen - sie bewegen sich bahnlos“

⇒ Der Aufenthaltsbereich eines Elektrons ist nur statistisch fassbar.

Definition des Orbitals: Raum, in dem sich ein Elektron mit 99% Wahrscheinlichkeit aufhält.

### Pauli-Prinzip

Keine zwei Elektronen eines Atoms stimmen in allen vier Quantenzahlen miteinander überein.

### Aufbauregel

Die Orbitale werden ihrem Energieniveau entsprechend sukzessive besetzt.

### Hundsche Regel

Energierreiche Orbitale werden zuerst mit **einem** Elektron besetzt.

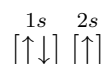
#### 1.2.1 Kästchenschreibweise der Elektronenkonfiguration

Die Kästchen werden nebeneinander geschrieben, ihrer Energiestufe entsprechend.

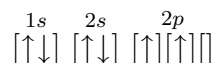
*H*



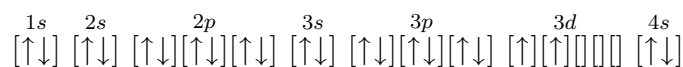
*Li*

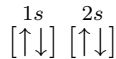
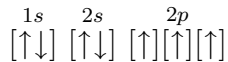
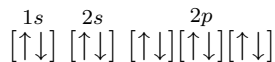
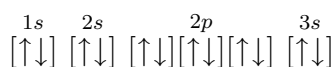
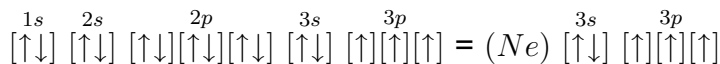
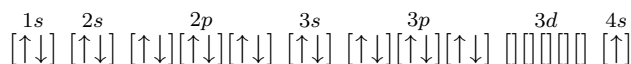


*C*



*Ti*



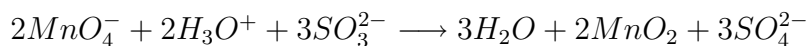
*Be**N**Ne**Mg**P**K*

Beispiel: Mangan tritt in vielen verschiedenen Oxidationsstufen auf.

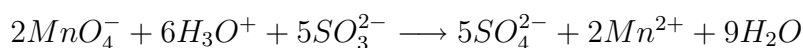
- Im alkalischen Milieu:



- Im Neutralen:



- Im Sauren:



### 1.3 Komplexverbindungen

Versuch:  $CuSO_4$  wird in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst.

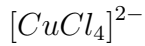
Hypothese: Der Farbwechsel bei gesättigtem Kochsalz als Lösungsmittel beruht nicht auf einer Redoxreaktion oder einer Protolyse. Die  $Cu^{2+}$ -Ionen reagieren offenbar mit den Teilchen des Lösungsmittels.

Versuch: Leitfähigkeitsmessung

Beobachtung: Die Lösung wird grün. Die Stromstärke (als Maß der Leitfähigkeit) sinkt.

Erklärung:  $Cu^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}$  (dabei ist  $Cu$  das Zentralatom und  $Cl_4$  sind die Liganden)

### 1.3.1 Bau und Benennung von Komplexen

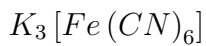


Koordinationszahl (KoZ): 4

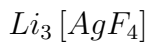
Tetrachlorocuprat(II)ion



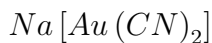
Hexacyanoferrat(II)ion



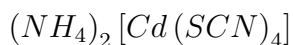
Kaliumhexacyanoferrat(III)



Lithiumtetrafluoroargentat(I)



Natriumdicyanoaurat(I)



Ammoniumtetrathiocyanatocadmat(II)

### 1.3.2 Die koordinierte Bindung

#### Eigenschaften von Liganden

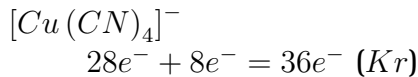
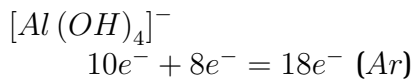
- neutral:  $H - \overline{O} - H$ , 
$$\begin{array}{c} H - \overline{N} - H \\ | \\ H \end{array}$$
- Anionen:  $[\overline{Cl}]^-$ ,  $[\overline{S} - C \equiv N]^-$ ,  $[C \equiv N]^-$

Alle Liganden besitzen mindestens ein freies Elektronenpaar.

#### Eigenschaften von Zentralatomen

- Immer Metallkationen:  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$
- Häufig in „ungünstigen“ Oxidationsstufen!

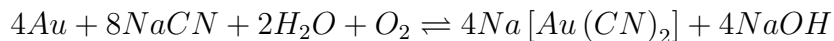
Beispiele:



### 1.3.3 Anwendung und Bedeutung von Komplexen

Beispiele:

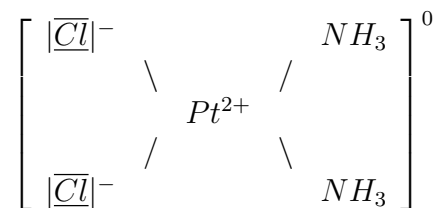
- Cyanidlaugerei



Danach wird Gold mit Zink reduziert:  $2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightleftharpoons Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$

Problem: Cyanidhaltige Abfälle in großen Mengen (hoch giftig)

- Färben von Textilfasern über  $Cr^{3+}$ -Komplexe
- Medizin: „Cis-Platin“ (Krebstherapeutikum)

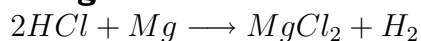


## 1.4 Geschwindigkeit bei Reaktionen

### Versuch

Salzsäure reagiert mit Magnesium

### Erklärung



### Beobachtung

Das  $Mg$ -Pulver reagiert schneller mit der Salzsäure als die  $Mg$ -Späne.

Definition: Reaktionsgeschwindigkeit =  $\frac{\text{Stoffumsatz}}{\text{Zeit}}$ ;

(Hier: Siehe Abbildung zu ´Geschwindigkeit bei Reaktionen´.png)

### 1.4.1 Einflussgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

#### Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad

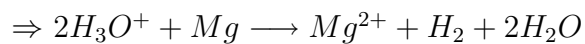
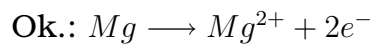
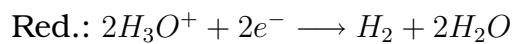
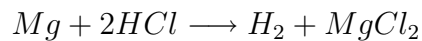
##### Versuch

Änderung des Zerteilungsgrades von Magnesium mit Salzsäure

##### Beobachtung

Heftige Gasentwicklung ( $H_2$ )

##### Ergebnis



Bei feinerer Verteilung wird die Oberfläche des Feststoffes vergrößert. Damit wächst die Zahl und somit die Konzentration der reaktionsbereiten Teilchen an der Oberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch gesteigert.

#### Anwendungen im Alltag

- Wirbelschichtverfahren
- Lunge
- Darm

#### Abhängigkeit von der Temperatur

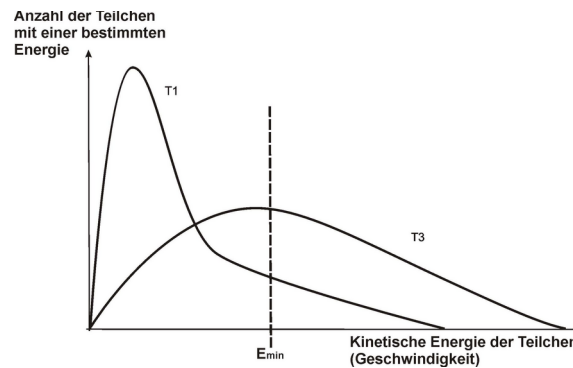
##### Versuch

Zwei Reagenzgläser, beide mit 0,1 molarer Thiosulfatlösung, das eine erhitzt, das andere nicht

##### Beobachtung

- Trübung

- Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur



Beispiel:  $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

Ein erfolgreicher Zusammenstoß setzt eine Mindestenergie und die richtige Orientierung der Teilchen voraus.

Bei Erhöhung der Temperatur wird die Anzahl der Teilchen, die die Mindestenergie überschreiten, größer. Für den Reaktionserfolg von Teilchen ist der Zusammenstoß von Teilchen mit einer bestimmten, für das jeweilige Stoffsystem typischen, kinetischen Mindestenergie erforderlich.

RGT-Regel: Bei einer Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  verdoppelt bis verdreifacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit (in einem Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ ).

## Abhängigkeit von der Konzentration

### Versuch

Natriumthiosulfatlösungen (verschiedener Konzentration) mit verdünnter Salzsäure

### Beobachtung

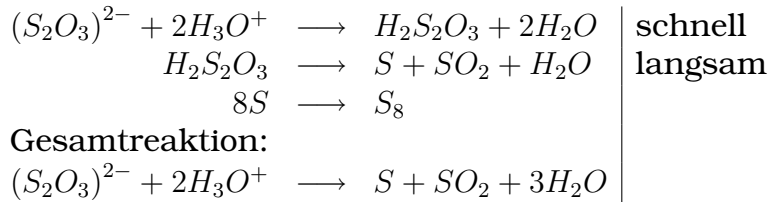
Je höher die Konzentration an Natriumthiosulfatlösung, desto schneller erfolgt die Reaktion (Trübung).

Fazit:  $t \sim \frac{1}{c}$ ;

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist proportional dem Produkt der Konzentration der Ausgangsstoffe. Bei höherer

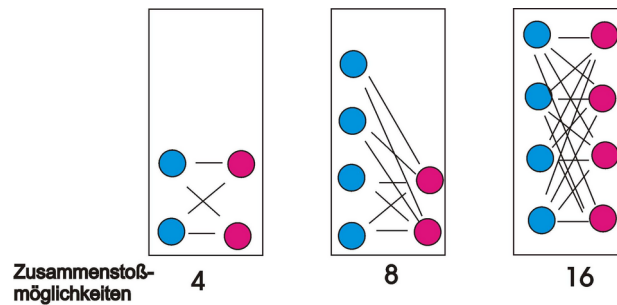


Konzentration ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Teilchen treffen, größer als bei niedriger Konzentration (nach der Kollisionstheorie).



Die langsamste Teilreaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Massenwirkungsprodukt



Beispiel:  $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI \Rightarrow RG = (k_1 \cdot k_2 = k) \cdot c(H_2) \cdot c(I_2)$ ;

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist proportional dem Produkt der Konzentration der Ausgangsstoffe.

## Abhängigkeit vom Druck

### Versuch

Einleiten von  $CO_2$  in Wasser mit unterschiedlich hohem Druck

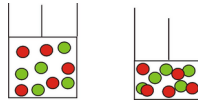
### Beobachtung

Bromthymolblau wechselt Farbe von Blau nach Gelb.

### Auswertung



Fazit: Druckerhöhung beschleunigt Reaktionen bei denen mindestens ein gasförmiger Reaktionspartner beteiligt ist.



Fazit: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Druck direkt proportional, da eine Druckerhöhung eine Konzentrationserhöhung bewirkt.

### Abhängigkeit vom Katalysator

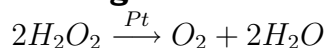
#### Versuch

Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Platin

#### Beobachtung

Gasentwicklung

#### Auswertung



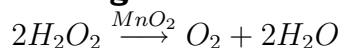
#### Versuch

Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Braunstein ( $MnO_2$ )

#### Beobachtung

Glimmspanprobe fällt positiv aus, Gasentwicklung.

#### Auswertung



Heterogene Katalyse: Katalysator und reagierende Stoffe liegen in verschiedenen Phasen vor (hier: fest/flüssig).

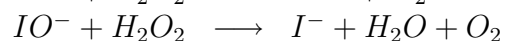
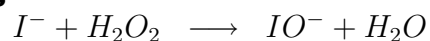
#### Versuch

Iodidkatalysierte Wasserstoffperoxidzersetzung

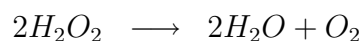
#### Beobachtung

Glimmspanprobe positiv

#### Auswertung



Gesamtreaktion:



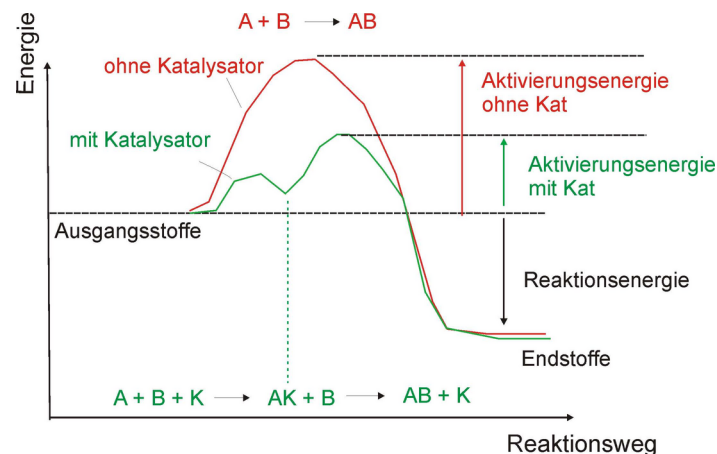
Homogene Katalyse: Der Katalysator gehört der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (hier: flüssig/flüssig).

Fazit: Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie. Sie liegen nach der Reaktion unverändert vor.

1. Diffusion der Reaktionspartner zur Katalysatoroberfläche
2. Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche
3. Reaktion auf der Oberfläche:

Da bei den adsorbierten Sauerstoffmolekülen die O-O-Bindung gelöst wird, können nun auftretende Wasserstoffmoleküle mit ihnen in Wechselwirkung treten. Unter Spaltung der H-H-Bindung bilden sie mit den Sauerstoff-Molekülen Wasser-Moleküle.

4. Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche in die angrenzende Phase.



## 1.5 Das chemische Gleichgewicht

### 1.5.1 Reversible Reaktionen

- Einleiten von  $CO_2$  in Kalkwasser:  

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

- Einleiten von  $CO_2$  in eine Kalksuspension:

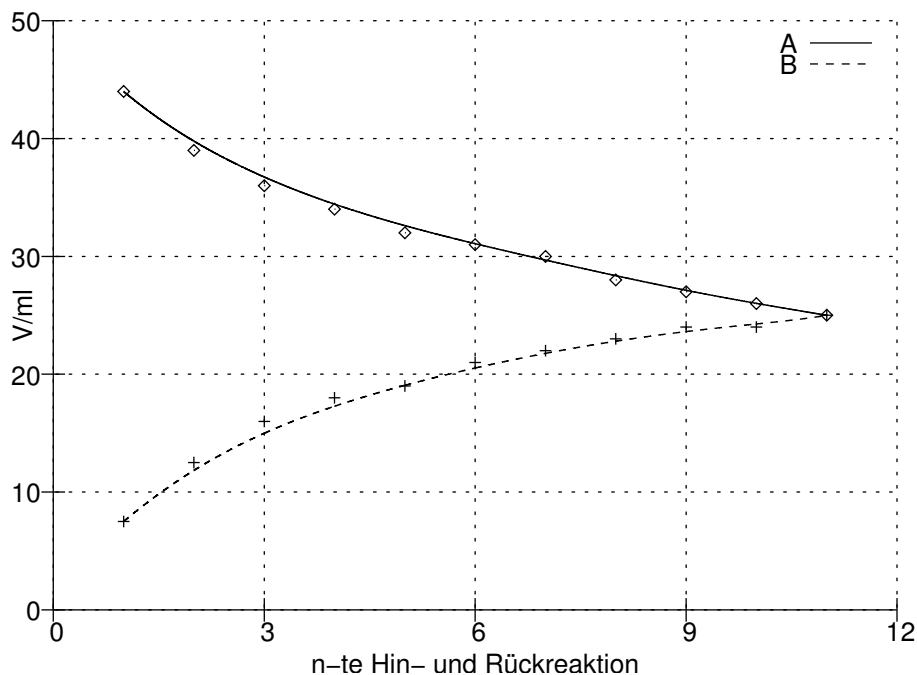


- $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{T} CaCO_3 + H_2O + CO_2$

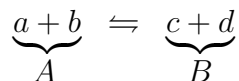


Geschlossenes System: Hin- und Rückreaktion einer umkehrbaren Reaktion führen in einem geschlossenen System zu einem Gemisch aller an der Reaktion beteiligten Stoffe.

### 1.5.2 Das dynamische Gleichgewicht



Modellhafte allgemeine Gleichung für eine Gleichgewichtsreaktion (A: Edukte, P: Produkte):



Hin- und Rückreaktion einer reversiblen Reaktion führen zu einem Gleichgewichtszustand, in dem alle Reaktionspartner vorliegen.

Im dynamischen Gleichgewicht sind die Konzentration der Edukte und Produkte konstant, da Hin- und Rückreaktion (Bildung und Zerfall der Moleküle) gleich schnell verlaufen.

Im Gleichgewicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit 0.

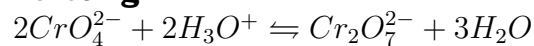
## Einflüsse auf das chemische Gleichgewicht

### Konzentration

#### Versuch

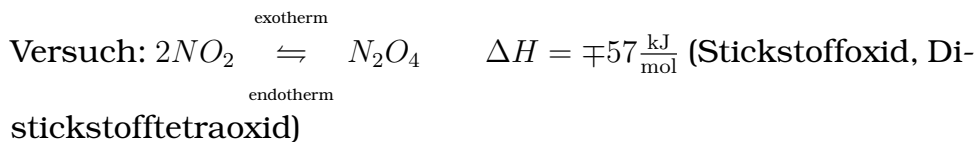
Chromat/Dichromat-Gleichgewicht

#### Auswertung



Die Erhöhung (Erniedrigung) der Konzentration eines Reaktionspartners verschiebt das Gleichgewicht in die Richtung, in die dieser verbraucht (gebildet) wird.

### Temperatur



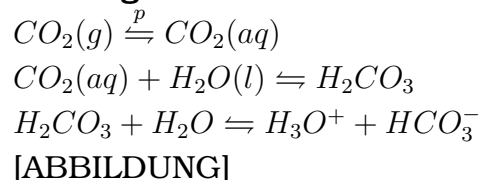
Eine Temperaturerhöhung (Temperaturerniedrigung) verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der endothermen (exothermen) Teilreaktion.

### Druck

#### Versuch

Isotherme Volumenänderung

#### Auswertung



Eine Druckerhöhung (isotherme Volumenverkleinerung) verschiebt ein Gleichgewicht in Richtung kleinerer, Druckerniedrigung (isotherme Volumenvergrößerung) in Richtung größerer Teilchenzahl.

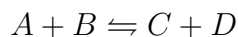
### Katalysator

Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie herab. Dies beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts durch die gleichmäßige Förderung beider Teilreaktionen. Dabei verändert er die Lage des Gleichgewichts nicht.

Das Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges): Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches chemisches System Zwang aus (Druck-, Volumen-, Konzentrations- oder Temperaturänderung), so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die Folgen des Zwanges verringert werden.

Chemische Systeme: [ABBILDUNG]

## 1.6 Das Massenwirkungsgesetz

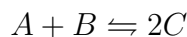


$$RG = k_1 c(A)c(B) = k_2 c(C)c(D)$$

$$k_1 c(A)c(B) = k_2 c(C)c(D)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c(C)c(D)}{c(B)c(A)} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

$$K_c = \underbrace{\frac{c(C)c(D)}{c(A)c(B)}}_{Q_c}$$



$$K_c = \frac{c(C)c(C)}{c(A)c(B)} = \frac{c^2(C)}{c(A)c(B)}$$

Ein System im Gleichgewicht besitzt die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ . Der Quotient  $Q_c$  aus dem Massenwirkungsprodukt der Produkt-Seite und dem der Edukt-Seite hat bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert.

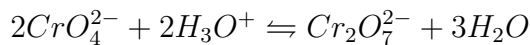
### 1.6.1 Anwendung im Labor

Versuch:  $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$

$$K_c = \frac{c(Fe(SCN)_3)}{c(Fe^{3+})c^3(SCN^-)}$$

Da  $K_c$  konstant bleibt, muss eine Erhöhung der Konzentration der  $Fe^{3+}$ -Ionen im Nenner des Massenwirkungsgesetzes eine Erhöhung der Konzentration der Eisenthioocyanat-Ionen im Zähler und eine Erniedrigung der Konzentration der  $SCN^-$ -Ionen nach sich ziehen.

Versuch: Chromat/Dichromat-Gleichgewicht:



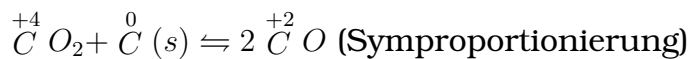
$$K_c = \frac{c(Cr_2O_7^{2-})c^3(H_2O)}{c^2(CrO_4^{2-})c^2(H_3O^+)}$$

In verdünnten wässrigen Lösungen ist die Konzentration von Wasser praktisch konstant und wird deshalb bereits in den Wert von  $K_c$  aufgenommen.

$$\Rightarrow K_c = \frac{c(Cr_2O_7^{2-})}{c^2(CrO_4^{2-})c^2(H_3O^+)}$$

### Anwendungen in der Technik

Boudouard-Gleichgewicht:



$$\text{MWG: } K_c = \frac{c^2(CO)}{c(CO_2)c(C)} \Rightarrow K_c = \frac{c^2(CO)}{c(CO_2)} \quad \Delta H_R = +173 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Konzentration  $n$  eines Feststoffes lässt sich nicht angeben, und wird deswegen als konstant angesehen. Ihr wird der einheitenlose Wert 1 zugewiesen.

### Berechnungen des konstanten $K_c$

1. Im Boudouard-Gleichgewicht liegen bei  $T = 700^\circ\text{C}$ , 25% Volumenprozent an  $CO_2$  vor. Das molare Volumen beträgt  $V_M = 75 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$ . Berechne  $K_c$ .

$$K_c = \frac{c^2(CO)}{c(CO_2)} = \frac{n^2(CO)V}{V^2 n(CO_2)} = \frac{V^2(CO)V_M}{V_M^2 V V(CO_2)} = \frac{(75\%)^2 V^2}{V_M V \cdot 25\% V} = \frac{(75\%)^2}{25\%} \frac{1}{V_M} = 0,03 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_c > 1$$

Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte

$$K_c < 1$$

Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte

## 2. Berechne für das Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht

- a) das Volumen des Gases bei  $p = 20\text{MPa}$  und  $T = 500^\circ$  und  
 b) die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  bei Vol.-%(HI) = 64%, Vol.-%(Iod) = 23%, Vol.-%(Wasserstoff) = 13%.

$$\text{a) } \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_1 = \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} V_2 = 0,32\text{l}$$

$$\text{b) } V = 0,32\text{l}$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)}$$

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c(\text{HI}) = \frac{0,64\text{mol}}{0,32\text{l}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

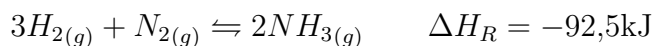
$$c(\text{I}_2) = \frac{0,23\text{mol}}{0,32\text{l}} = 0,72 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(\text{H}_2) = \frac{0,73\text{mol}}{0,32\text{l}} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_c = 13,9$$

### 1.6.2 Die großtechnische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

#### Haber-Bosch-Verfahren



Optimierung der Reaktionsbedingungen:

- Hohe **Konzentration** der Ausgangsstoffe
- **Temperaturerniedrigung**, da Reaktion exotherm ist; Temperatur muss aber hoch genug sein, um genug Aktivierungsenergie für reaktionsträgen Stickstoff aufzubringen, darf aber nicht zu hoch sein, da sonst der Zerfall von Ammoniak begünstigt wird ( $400^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ )
- **Druckerhöhung** begünstigt Hinreaktion (250bar-350bar) (Le Chatelier)

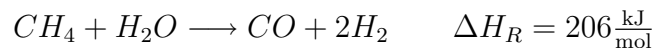


- Ammoniak immer aus dem Gasgemisch entfernen (gut da Siedepunkte weit auseinander liegen)
- Verhältnis: Wasserstoff : Stickstoff = 3 : 1
- Katalysator: Poröse Eisenkörner, denen zur Aktivierung Oxide von Calcium, Kalium und Aluminium zugesetzt werden

Großtechnische Verwirklichung:

- Synthesegas:

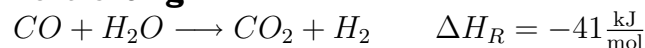
**Primärreformer**



**Sekundärreformer**



**Konvertierung**



- Kreisprozess:

Die Synthese wird im Kreislauf betrieben, der entstandene Ammoniak wird durch Kühlung abgetrennt, das Synthesegas wird wieder in den Synthesereaktor zurückgeführt.

Verwendung von Ammoniak:

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| • Sprengstoffe | • Arzneimittel  |
| • Düngemittel  | • Kunststoffe   |
| • Farbstoffe   | • Salpetersäure |

## 1.7 Protolyse-Gleichgewichte

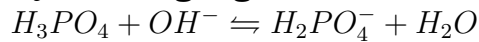
### 1.7.1 Protolysereaktionen

**Protonen-Donatoren**

Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen abgeben

**Protonen-Akzeptoren**

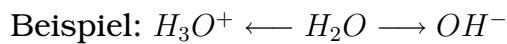
Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen aufnehmen

**Protolyse-Übergang**

Eine Säure und die aus ihr durch Abgabe eines Protons hervorgegangene Base bilden ein korrespondierendes Säure/Base-Paar.

**Ampholyte**

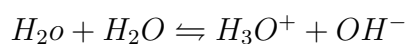
Teilchen, die je nach Reaktionspartner als Säure oder Base reagieren

**Protonen-Donatoren**

- Neutralsäuren:  $HCl$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$
- Kationsäuren:  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$
- Anionsäuren:  $H_3PO_4^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HCO_3^-$

**Protonen-Akzeptoren**

- Neutralbasen:  $NH_3$ ,  $H_2O$
- Anionbasen:  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$

**1.7.2 Autoprotolyse des Wassers****Massenwirkungsgesetz**

$$K_c = \frac{c(H_3O^+)c(OH^-)}{c^2(H_2O)}$$

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$V = 1\text{l}$$

$$\rho = 0,998 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$M = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,998 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 1\text{l} = 998\text{g}$$

$$n = \frac{998\text{g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,5\text{mol}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_c = \dots = 3,2 \cdot 10^{-18}$$

### Ionenprodukt des Wassers

$$\text{MWG: } K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_c \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-)$$

$$K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 \text{ bei } T = 25^\circ\text{C}$$

Das Ionenprodukt  $K_w$  des Wassers ist die Konstante aus dem Produkt der Konzentration der Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und der Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ). Sie gilt nur in verdünnten wässrigen Lösungen und ist von der Temperatur abhängig.

### In neutralen Lösungen

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) \Rightarrow K_w = c^2(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

### In sauren Lösungen

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(\text{OH}^-) < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

### In alkalischen Lösungen

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

## 1.7.3 Der pH-Wert

### Definition

$$pH = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

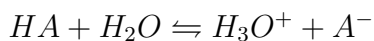
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-pH} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Entsprechend: } pOH = -\lg c(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-pOH} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$pH + pOH = 14 \text{ bei } T = 25^\circ\text{C}$$

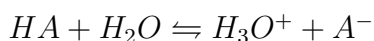
## 1.8 pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen



Bei einer starken Säure liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte.

### 1.8.1 Säure- und Basenkonstante

#### Säurekonstante



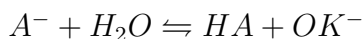
$$\text{MWG: } \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)c(H_2O)} = K_c$$

$$K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} = K_s \text{ (Säurekonstante)}$$

$$\Rightarrow pK_s = -\lg K_s$$

Je größer  $K_s$ , desto stärker ist die Säure. Je größer  $pK_s$ , desto schwächer ist die Säure.

#### Basenkonstante



$$\text{MWG: } K_c = \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)c(H_2O)}$$

$$K_c \cdot c(H_2O) = K_b = \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)} \text{ (Basenkonstante)}$$

$$\Rightarrow pK_b = -\lg K_b$$

Je größer  $K_b$ , desto stärker ist die Base. Je größer  $pK_b$ , desto schwächer ist die Base.

#### Für ein korrespondierendes Säure/Base-Paar gilt

$$K_s \cdot K_b = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)} = c(H_3O^+)c(OH^-) = K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$\Rightarrow pK_s + pK_b = pK_w = 14$$

#### Vorhersagen für Protolysereaktionen

## Berechnung des pH-Werts von Säuren und Basen

### a) Berechnung des pH-Werts einer „starken“ Säure ( $pK_s < 3,5$ )

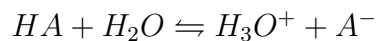
Bei starken Säuren (analoges gilt für Basen) verlaufen die Protolysen praktisch vollständig.

$$c_{Gl}(H_3O^+) = c_0(HCl)$$

$$pH = -\lg c_0(HCl) = -\lg c_{Gl}(H_3O^+)$$

### b) Berechnung des pH-Werts einer schwachen Säure ( $pK_s > 3,5$ )

Die Protolyse verläuft nicht vollständig.



$$K_s = \frac{c_{Gl}(A^-)c_{Gl}(H_3O^+)}{c_{Gl}(HA)}$$

$$c_{Gl}(A^-) = c_{Gl}(H_3O^+)$$

$$c_{Gl}(HA) \approx c_0(HA)$$

$$K_s = \frac{c_{Gl}^2(H_3O^+)}{c_0(HA)}$$

$$c_{Gl}(H_3O^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(HA)}$$

$$c_{Gl}(H_3O^+) = [K_s \cdot c_0(HA)]^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_s - \lg c_0(HA)]$$

Analog gilt für schwache Basen:

$$pOH = \frac{1}{2} [pK_b - \lg c_0(A^-)]$$

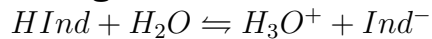
Beispiele zur Berechnung:

- Ammoniak:  $c_0(NH_3) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Essigsäure:  $c_0(HAc) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure:  $c_0(HCl) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

## Säure/Base-Indikatoren

Versuch: Blaukrautsaft zeigt in Abhängigkeit des pH-Werts unterschiedliche Farben.

Versuch: Testen verschiedener Indikatoren

**a) Wirkungsweise eines Indikators**

Säure/Base-Indikatoren sind Farbstoffe, die als schwache Säure oder Base fungieren. Die Indikator-Säure ( $HInd$ ) und die korrespondierende Indikator-Base ( $Ind^-$ ) unterscheiden sich in ihrer Phase. Der Farbumschlag wird durch eine Protolysereaktion verursacht.

**Protolysereaktionen**

Salze starker Basen und starker Säuren reagieren in wässriger Lösung neutral. Salze schwacher Basen und starker Säuren reagieren in wässriger Lösung sauer. Salze starker Basen und schwacher Säuren reagieren in wässriger Lösung basisch.

**Puffersysteme****a) Definition**

Puffersysteme sind Lösungen schwacher Säuren (Basen) und ihrer korrespondierenden Basen (Säuren). Sie ändern ihren pH-Wert bei Zugabe von  $H_3O^+$ -Ionen ( $OH^-$ -Ionen) nur wenig.

**b) Anwendung des Massenwirkungsgesetzes**

$$K_s = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} \Rightarrow c(H_3O^+) = K_s \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

$$pH = pK_s - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad (\text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung})$$

Für ein äquimolares Gemisch gilt:  $pH = pK_s$

**c) Biologische Bedeutung**

Puffermischung des Bodens, Pufferung im Blut

**Versuch**

Titration einer schwachen Säure

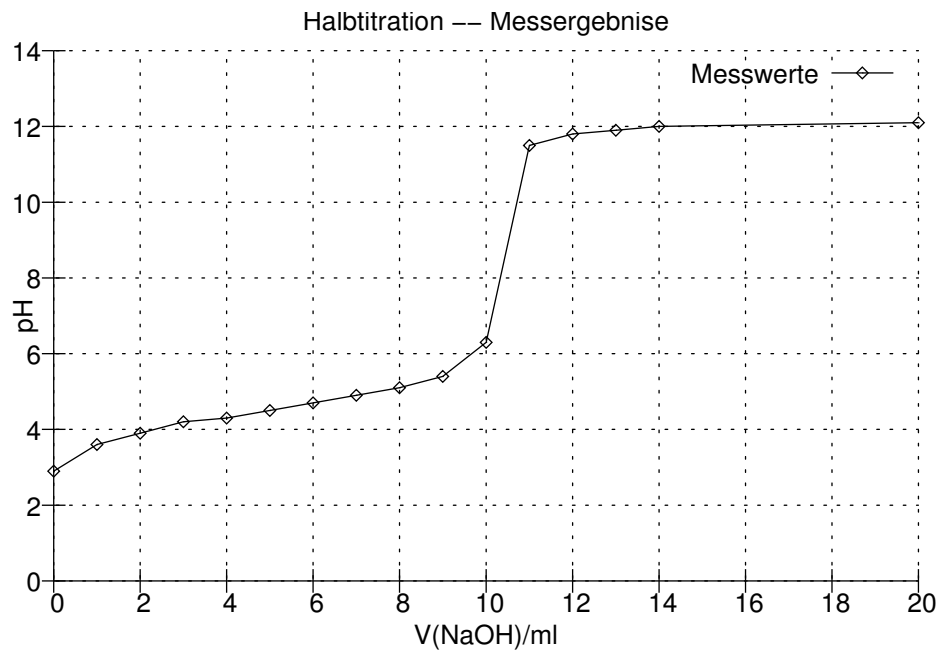
**Skizze**

$$c(OH^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{Natronlauge})$$

$$c_0(HAc) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{Essigsäure})$$

**Berechnung des Start-pHs**

$$pH = \frac{1}{2} [pK_s - \lg c_0(HAc)] = 2,87$$

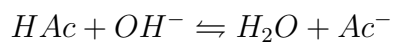
**Messwerttabelle/Graph**

[Halbäquivalenzpunkt bei  $V(NaOH) = 5\text{ml}$ , Äquivalenzpunkt bei  $V(NaOH) = 10\text{ml}$ ]

Bei  $V(NaOH) = 0$ :  $n(HAc) = 0,01\text{mol}$

Beim Halbäquivalenzpunkt:  $n(HAc) = 0,005\text{mol}$ ,  $n(Ac^-) = 0,005\text{mol}$

Beim Äquivalenzpunkt:  $n(HA) = 0\text{mol}$ ,  $n(Ac^-) = 0,01\text{mol}$



- pH am Halbäquivalenzpunkt:

$$n(HAc) = n(Ac^-) \Rightarrow c(HAc) = c(Ac^-) \Rightarrow pH = pK_s = 4,74$$

- pH am Äquivalenzpunkt:

$$n(Ac^-) = 0,01\text{mol}$$

$$pK_b(Ac^-) = 9,26$$

$$V = 0,11\text{l}$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = \frac{1}{2} [pK_b - \lg c_0(Ac^-)]$$

$$c_0(Ac^-) = \frac{n(Ac^-)}{V}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \left[ pK_b - \lg \frac{n(Ac^-)}{V} \right] = 8,85$$

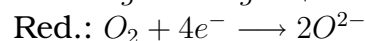
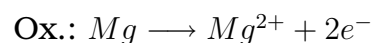
## 1.9 Redox-Gleichgewichte

### Versuch

Versuch: Verbrennung von Magnesium

### Beobachtung

Verbrennt unter greller Lichterscheinung



Merke: Oxidation ist Elektronenabgabe, Reduktion ist Elektronenaufnahme. Bei Redoxreaktionen erfolgt ein Elektronenübergang.

### 1.9.1 Die Redoxreihe der Metalle

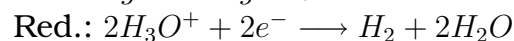
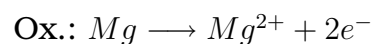
„Edle“ und „unedle“ Metalle

### Versuch

[Mg-Band[heftig], Zn-Blech[langsam], Cu-Blech[gar nicht] mit HCl]

### Beobachtung

Nur die unedlen Metalle Mg und Zn vermögen Oxonium-Ionen zu reduzieren!



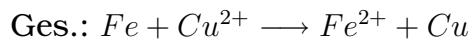
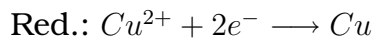
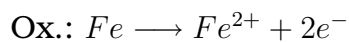
### Versuch

Eisennagel in Kupfersulfat-Lösung



**Beobachtung**

Kupfer scheidet sich auf dem Eisennagel ab.



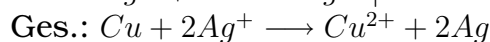
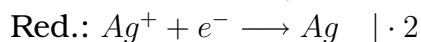
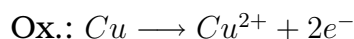
Das unedlere Eisen vermag das edlere Kupfer<sup>1</sup> zu reduzieren.

**Versuch**

Silbernitrat-Lösung auf Kupferblech

**Beobachtung**

Auf dem Kupfer scheidet sich ein schwarzer Belag ab (amorph verteiltes Silber).



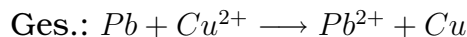
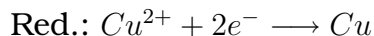
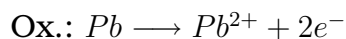
Das unedlere Kupfer vermag das edlere Silber zu reduzieren.

Reduktionsvermögen der Metalle	Stärkstes Re- duktionsmittel		Stärkstes Oxi- dationsmittel	Oxidationsvermögen der Metallionen
(stark)	Mg	$\longleftrightarrow$	$Mg^{2+} + 2e^-$	(schwach)
	Zn	$\longleftrightarrow$	$Zn^{2+} + 2e^-$	
	Fe	$\longleftrightarrow$	$Fe^{2+} + 2e^-$	
	Pb	$\longleftrightarrow$	$Pb^{2+} + 2e^-$	
	$H_2 + 2H_2O$	$\longleftrightarrow$	$2H_3O^+ + 2e^-$	
	Cu	$\longleftrightarrow$	$Cu^{2+} + 2e^-$	
(schwach)	Ag	$\longleftrightarrow$	$Ag^+ + e^-$	(stark)

Merke: Jedes in der Redoxreihe höher stehende Metall reduziert die Ionen aller tiefer stehenden Metalle. Jedes in der Redoxreihe tiefer stehende Metall-Kation oxidiert alle darüber stehenden Metalle.

Welchen der folgenden Metall/Metallkationen-Kombinationen ergeben eine Reaktion? Formuliere ggf. die Reaktionsgleichung.

- Pb in  $Cu^{2+}$ :



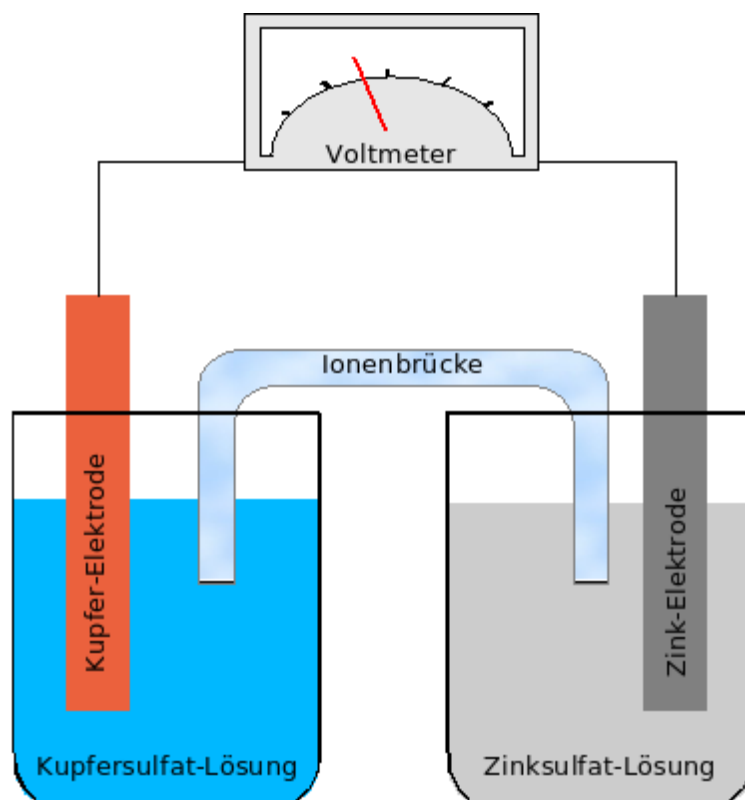
- Ag in  $Fe^{2+}$ : Keine Reaktion

<sup>1</sup>eigentlich die  $Cu^{2+}$ -Ionen

- $Fe$  in  $Mg^{2+}$ : Keine Reaktion
- $Ag$  in  $HCl$ : Keine Reaktion
- $Fe$  in  $HCl$ :  

$$Fe + 2H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + H_2O$$

### 1.9.2 Ein galvanisches Element<sup>2</sup>



Daniell-Element:

$Cu/Cu^{2+}$	$Zn/Zn^{2+}$
$Cu \longleftarrow Cu^{2+} + 2e^{-4}$	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-5}$
„Zink-Halbzelle“	„Kupfer-Halbzelle“
Oxidation	Reduktion
--Pol	+-Pol

<sup>2</sup>Bild von Wikipedia<sup>3</sup>

<sup>4</sup>umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

<sup>5</sup>umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

Merke: Werden zwei Halbzellen miteinander kombiniert, so entsteht ein galvanisches Element. Bei gleichen Konzentrationen überwiegt beim „unedleren“ Element die Oxidation (=Elektronendonator) und beim „edleren“ Element die Reduktion (=Elektronenakzeptor).

### 1.9.3 Die Spannungsreihe

Das Redoxpotential eines Metalls kann in Relation zum Redoxpotential eines zweiten Metalls gemessen werden.

- Standard-Halbzellen:  $c(M^{z+}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Leerlaufspannung (stromfrei)

	$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$
$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	0,4V	1,5V
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	n/a	1,1V

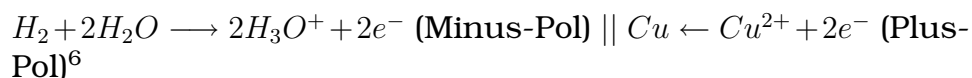
### Das Standardpotential

Da Redox-Potentiale nur relativ gemessen werden können, wurde als Bezugspunkt (Nullpunkt) die Standard-Wasserstoff-Halbzelle gewählt, deren Standardpotential per Definition  $E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0\text{V}$  beträgt.

[Siehe auch Abbildung auf Zettel]

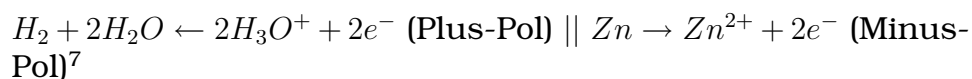
Beispiele:

- $M$ : Kupfer



→ Standardpotential  $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,35\text{V}$

- $M$ : Zink



→ Standardpotential  $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{V}$

<sup>6</sup>Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

<sup>7</sup>Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

Merke: Mit Hilfe der Standardpotentiale kann man (unter Standardbedingungen) die Spannung jedes beliebigen galvanischen Elements berechnet werden.

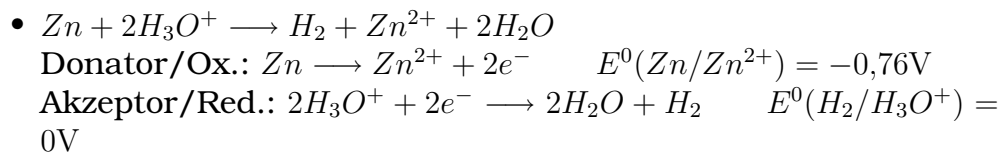
$$U^0 = E^0(\text{Akzeptorhalbzelle}) - E^0(\text{Donatorhalbzelle})$$

Beispiel:  $U(\text{Zn}||\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0,35\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,11\text{V}$

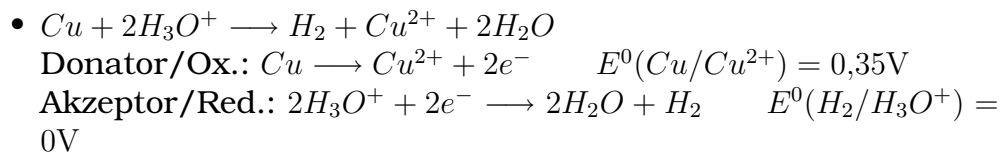
Überlegung: *Zn* „löst“ sich in verdünnter Salzsäure, *Cu* hingegen nicht! Warum?

Vermutung: „*Zn*“ besitzt ein negativeres, „*Cu*“ ein positiveres Standardpotential als das System  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ .

Hypothetische Gleichungen:



$$U^0(\text{H}_2||\text{Zn}) = 0\text{V} - (-0,76\text{V}) = 0,76\text{V}$$



$$U^0(\text{H}_2||\text{Cu}) = 0\text{V} - 0,35\text{V} = -0,35\text{V}$$

#### 1.9.4 Die nutzbare Energie $\Delta G$

Die Spannung eines galvanischen Elements muss einen positiven Wert besitzen, damit die Reaktion spontan abläuft.

$$\Delta G = -UzQ$$

$\Delta G$  in  $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$   
 Freie (nutzbare) Energie

$z$   
 Zahl der übertragenen Elektronen

$Q = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$   
 Ladungsmenge

- $\Delta G < 0 \Rightarrow$  Energie wird abgegeben, exergonisch
- $\Delta G > 0 \Rightarrow$  Energie wird aufgenommen, endergonisch

Beispiele:

- Das Daniell-Element liefert elektrische Energie. Berechne  $\Delta G$ .

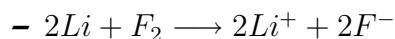


$$z = 2$$

$$U^0(\text{Zn}||\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,35\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,11\text{V}$$

$$\Delta G = -1,11\text{V} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -214 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

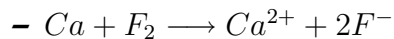
- Welches galvanische Element liefert mehr freie Energie pro Metall? ( $\text{Li}||\text{F}^-$ ) oder ( $\text{Ca}||\text{F}^-$ )?



$$z = 2$$

$$U^0(\text{Li}||\text{F}^-) = E^0(\text{F}^-/\text{F}_2) - E^0(\text{Li}/\text{Li}^+) = 2,87\text{V} + 3,04\text{V} = 5,91\text{V}$$

$$\Delta G = -U^0(\text{Li}||\text{F}^-)zQ = -5,91\text{V} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -1140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



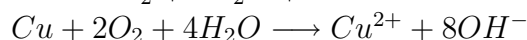
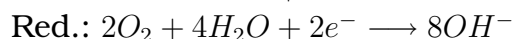
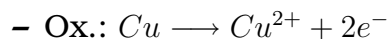
$$z = 2$$

$$U^0(\text{Ca}||\text{F}^-) = E^0(\text{F}^-/\text{F}_2) - E^0(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}) = 2,87\text{V} + 2,87\text{V} = 5,74\text{V}$$

$$\Delta G = -U^0(\text{Ca}||\text{F}^-)zQ = -5,74\text{V} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -1108 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$\Rightarrow (\text{Ca}||\text{F}^-)$  liefert mehr freie Energie pro Metall<sup>8</sup>.

- Cu läuft an feuchter Luft allmählich an, Gold dagegen bleibt glänzend. Erkläre!

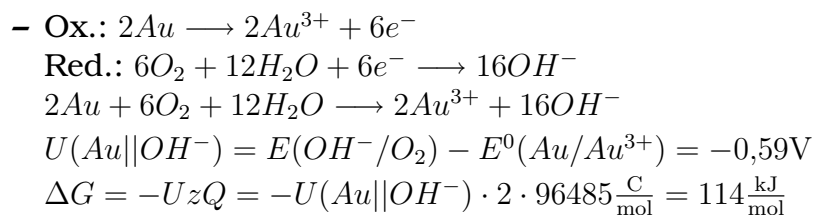


$$U(\text{Cu}||\text{OH}^-) = E(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,47\text{V}$$

$$\Delta G = -UzQ = -U(\text{Cu}||\text{OH}^-) \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

---

<sup>8</sup>Da  $2\text{Li} \leftrightarrow 1\text{Ca}$



### 1.9.5 Das Redox-Potential – Einfluss der Konzentration auf $E^0$

#### Versuch

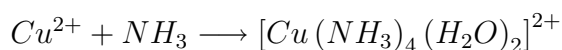
$Cu||Cu$ -System

#### Beobachtung

Nach dem Zutropfen von  $NH_3$  verfärbt sich die linke Halbzelle tiefblau. Es tritt eine Spannung von ca. 0,1V auf.

#### Erklärung

$Cu^{2+}$ -Ionen reagieren mit  $NH_3$



$\Rightarrow$  Abnahme von  $c(Cu^{2+})$  in der linken Halbzelle

$\Rightarrow$  Änderung des Redox-Potentials dieser Halbzelle

Links	Rechts
$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$Cu \longleftarrow Cu^{2+} + 2e^-$
Minus-Pol	Plus-Pol
Oxidation	Reduktion

Nach dem Prinzip von Le Chatelier begünstigt die Abnahme von  $c(Cu^{2+})$  die Reaktion, bei der die  $Cu^{2+}$ -Ionen gebildet werden. Die Halbzelle mit der verdünnteren Lösung bildet nun den Minus-Pol dieser sogenannten Konzentrationskette.

### Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

Versuch: Konzentrationskette mit  $Ag/Ag^+$ -Halbzellen, Strombrücke ( $NH_4NO_3$ -Lösung), jeweils  $Ag$ -Elektroden,  $AgNO_3$ -Lösung

$c_1$	$c_2$	$U$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\lg \frac{c_1}{c_2}$
$1 \frac{mol}{l}$	$0,1 \frac{mol}{l}$	58mV	10	1
$1 \frac{mol}{l}$	$0,01 \frac{mol}{l}$	98mV	100	2

<sup>9</sup>Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

Die Spannung steigt linear, proportional zu  $\lg \frac{c_1}{c_2}$ . Genauere Messungen ergeben folgenden Zusammenhang:

$$U = 0,059V \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Versuch: Konzentrationsabhängigkeit bei  $Cu/Cu^{2+}$ -Konzentrationskette (Literaturwerte)

$c_1$	$c_2$	$U$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\lg \frac{c_1}{c_2}$
$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	30mV	10	1
$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	60mV	100	2
$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	90mV	1000	3

$$U = 0,030V \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

### Die Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \{c(Me^{z+})\}$$

- Berechne die Spannung einer Konzentrationskette

$$c_1(Al^{3+}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_2(Al^{3+}) = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$E_1 = -1,66V + \frac{0,059V}{3} \lg 0,1 = -1,68V$$

$$E_2 = -1,66V + \frac{0,059V}{3} \lg 0,001 = -1,72V$$

$$U = E_A - E_D = E_1 - E_2 = 0,04V$$

- Zwei Zink-Halbzellen

$$c_1(Zn^{2+}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_2(Zn^{2+}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$E_1 = -0,799V$$

$$E_2 = -0,754V$$

$$U = E_A - E_D = 0,07V$$

- Ein galvanisches Element wird gebildet aus einer  $Pb/Pb^{2+}$ -Halbelle und einer  $Sn/Sn^{2+}$ -Halbzelle. Berechne die Spannung unter Standardbedingungen. Gib an, wie sich die Konzentrationen ändern, wenn ein Verbraucher in den Stromkreis eingeschaltet wird. Berechne [unter der Annahme gleicher Volumina], bei welcher Konzentration die Spannung 0V erreicht werden würde.

$$E(Pb/Pb^{2+}) = -0,13V$$

$$E(Sn/Sn^{2+}) = -0,14V$$

$$U = E_A - E_D = E(Pb/Pb^{2+}) - E(Sn/Sn^{2+}) = 0,01V$$

Die Konzentration von  $Sn^{2+}$ -Ionen wird zunehmen.<sup>10</sup>

$$U = E^0(Pb/Pb^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(Pb^{2+}) - [E^0(Sn/Sn^{2+}) + \frac{0,059V}{2} \lg c(Sn^{2+})] = 0V$$

$$c(Sn^{2+}) + c(Pb^{2+}) = 2 \frac{\text{mol}}{l}$$

$$c(Pb^{2+}) = 0,63 \frac{\text{mol}}{l}$$

## pH-Abhängigkeit von Redoxreaktionen

### Versuch

$MnO_4^-$  reagiert mit Halogenidsalzlösungen

### Beobachtung

Farbumschlag bei der Reaktion mit  $KI$ , keine sichtbare Reaktion bei  $KCl$

Red.:  $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$  (Das Gleichgewicht ist pH-abhängig.)

$$c(MnO_4^-) \approx c(Mn^{2+})^{11}$$

$$\Rightarrow E(Mn^{2+}/MnO_4^-) = E^0(Mn^{2+}/MnO_4^-) + \frac{0,059V}{5} \lg \frac{c(MnO_4^-)c^8(H_3O^+)}{c(Mn^{2+})} = 1,50V + \frac{0,059V}{5} \lg c^8(H_3O^+) = 1,50V - 0,0944V \cdot pH^{12}$$

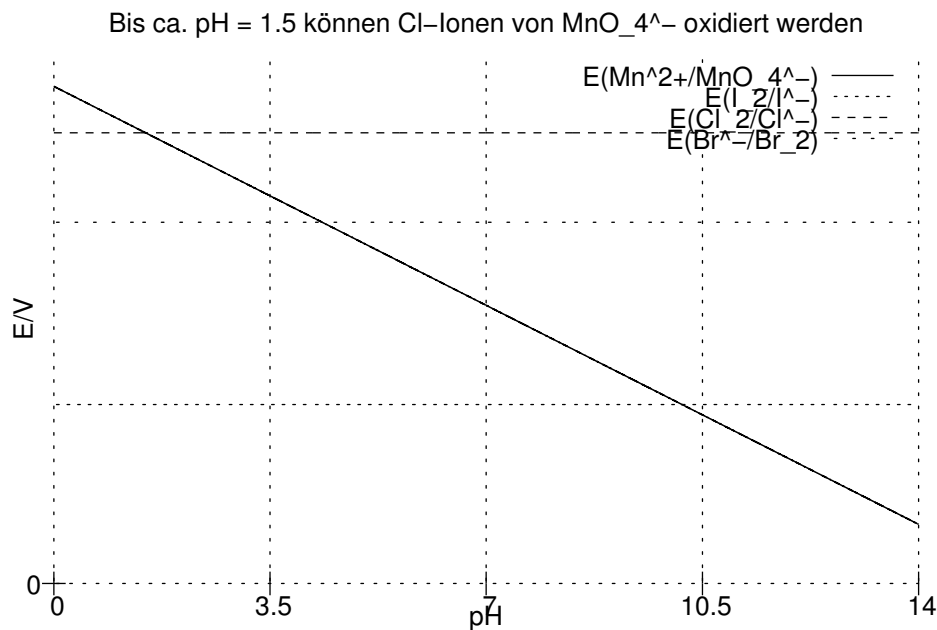
---

<sup>10</sup>XXX

<sup>11</sup>Da diese beiden nur in die erste statt in die achte Potenz gehoben werden.

<sup>12</sup>  $\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$





Exakte Werte:

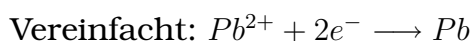
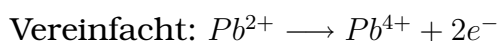
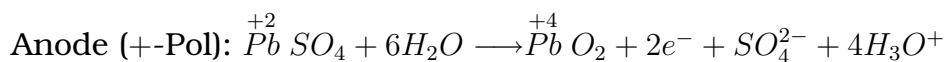
- Reaktion mit Iod:  $\text{pH} = 10,2$
- Reaktion mit Chlor:  $\text{pH} = 1,48$
- Reaktion mit Brom:  $\text{pH} = 4,34$

### 1.9.6 Der Bleiakкумулятор – ein Sekundärelement

#### Versuch: Aufladevorgang

Zwei mit Bleisulfat überzogene Bleiplatten werden in Schwefelsäure getaucht und mit einer Gleichstromquelle verbunden ( $U = 2,3\text{V}$ ).

[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einer Stromquelle, am Pluspol:  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$  und  $2e^-$ , am Minuspol:  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$  und  $2e^-$ , jeweils Lösung von  $\text{PbSO}_4$  im Wasser, Nebenreaktion:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ]



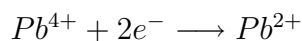
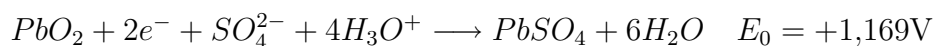
**Versuch: Entladevorgang**

Die mit  $PbO_2$  bzw.  $Pb$  verbundenen Platten werden über ein Voltmeter verbunden.

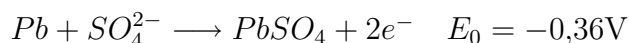
[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einem Voltmeter, am Pluspol (braun):  $2e^- \rightarrow PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ ,  $SO_4^{2-}$  zur Platte rein, am Minuspol (grau):  $Pb \rightarrow 2e^-$  und  $PbSO_4$

Beobachtung: Es liegt eine Spannung von  $\approx 2,1V$  an.

Anodenreaktion beim Entladen:



Kathodenreaktion beim Entladen:



Merke: Der Bleiakкумулятор ist ein sogenanntes Sekundärelement, d.h. die ablaufenden Prozesse sind reversibel. Im Gegensatz dazu sind die stromliefernden Prozesse beim Leclanché irreversibel. Es ist ein Primärelement.

**1.9.7 Ionenkonkurrenz um die Entladung****Skizze**

[U-Rohr mit wässriger Lösung von  $Na_2SO_4$ , Elektronen aus platinisiertem Platin]

$$c(Na_2SO_4) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

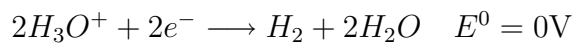
**Beobachtung**

Gasentwicklung ab ca. 1,9V

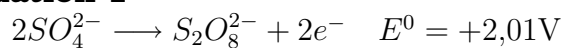
Betrachtung der denkbaren Redox-Reaktionen:

**Reduktion 1**

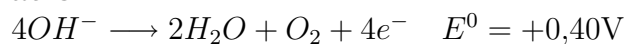
$$E_{Ab} = E + E_{\ddot{U}} = -2,71V + 0,0059V \cdot \lg 2 + 0V = -2,69V$$

**Reduktion 2**

$$E_{Ab} = 0V + \frac{0,0059V}{2} \cdot \lg c^2(H_3O^+) + (-0,05V) = -0,46V$$

**Oxidation 1**

$$E_{Ab} = E_0 = +2,01V$$

**Oxidation 2**

$$E_{Ab} = +0,40V + \frac{0,059V}{4} \cdot \lg \frac{1}{c^4(OH^-)} + 0,64V = +1,45V$$

**Merke:** Es findet stets die Reaktion mit dem am wenigsten negativen Abscheidungspotential und die Oxidation mit dem an wenigsten positiven Abscheidungspotential statt.

[Diagramm hier]