

Chemie

Ingo Blechschmidt

30. Juni 2005

Inhaltsverzeichnis

1 Chemie	2
1.1 Geschichte der Atommodelle	2
1.2 Das Orbitalmodell	3
1.2.1 Kästchenschreibweise der Elektronenkonfiguration	3
1.3 Komplexverbindungen	5
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	7
1.4.1 Einflussgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit	7
1.5 Das chemische Gleichgewicht	12
1.5.1 Reversible Reaktionen	12
1.5.2 Das dynamische Gleichgewicht	13
1.6 Das Massenwirkungsgesetz	15
1.6.1 Anwendung im Labor	15
1.6.2 Die großtechnische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes	17
1.7 Protonen-Gleichgewichte	18

1 CHEMIE	2
1.7.1 Protolysereaktionen	18
1.7.2 Autoprotolyse des Wassers	19
1.7.3 Der pH-Wert	20
1.8 pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen	20
1.8.1 Säure- und Basenkonstante	21
1.9 Redox-Gleichgewichte	25
1.9.1 Die Redoxreihe der Metalle	25
1.9.2 Ein galvanisches Element	27
1.9.3 Die Spannungsreihe	28
1.9.4 Die nutzbare Energie ΔG	29
1.9.5 Das Redox-Potential – Einfluss der Konzentration auf E^0	31
1.9.6 Der Bleiakkumulator – ein Sekundärelement .	34
1.9.7 Ionenkonkurrenz um die Entladung	35
1.10 Hausaufgaben	36
1.10.1 1. Hausaufgabe	36
1.10.2 2. Hausaufgabe	36
1.10.3 3. Hausaufgabe	36
1.10.4 4. Hausaufgabe	36
1.11 Tests	37
1.11.1 Formelsammlung zur 1. Schulaufgabe	37
1.11.2 Formelsammlung zur 2. Schulaufgabe (Fietz-powered)	38

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

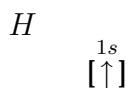
Die Orbitale werden ihrem Energieniveau entsprechend sukzessive besetzt.

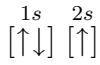
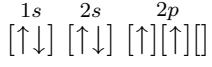
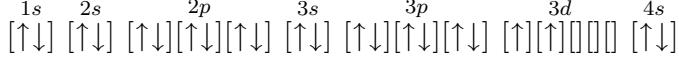
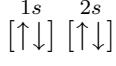
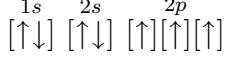
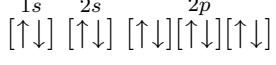
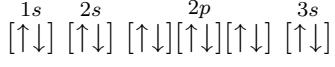
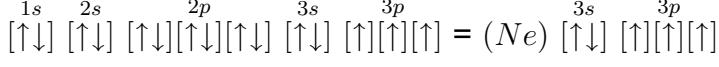
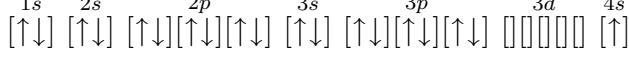
Hundsche Regel

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

1.2.1 Kästchenschreibweise der Elektronenkonfiguration

Die Kästchen werden nebeneinander geschrieben, ihrer Energiestufe entsprechend.



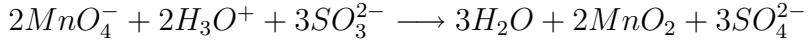
Li*C**Ti**Be**N**Ne**Mg**P**K*

Beispiel: Mangan tritt in vielen verschiedenen Oxidationsstufen auf.

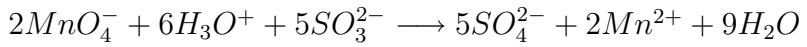
- Im alkalischen Milieu:



- 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

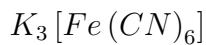


Koordinationszahl (KoZ): 4

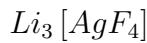
Tetrachlorocuprat(II)ion



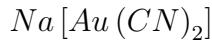
Hexacyanoferrat(II)ion



Kaliumhexacyanoferrat(III)



Lithiumtetrafluoroargentat(I)



Natriumdicyanoaurat(I)



Ammoniumtetrathiocyanatocadmat(II)

1.3.2 Die koordinierte Bindung

Eigenschaften von Liganden



- neutral: $H - \overline{O} - H$,



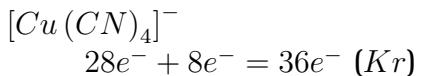
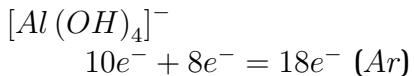
- Anionen: $|\overline{Cl}|^-$, $[\overline{S} - C \equiv N]^-$, $[|C \equiv N]|^-$

Alle Liganden besitzen mindestens ein freies Elektronenpaar.

Eigenschaften von Zentralatomen

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

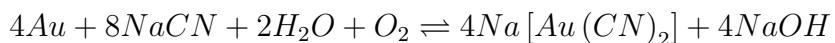
Beispiele:



1.3.3 Anwendung und Bedeutung von Komplexen

Beispiele:

- Cyanidlaugerei

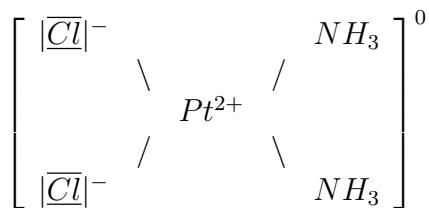


Danach wird Gold mit Zink reduziert: $2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightleftharpoons Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$

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

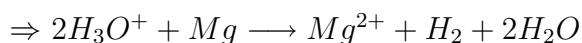
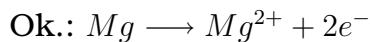
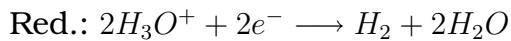
Versuch

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

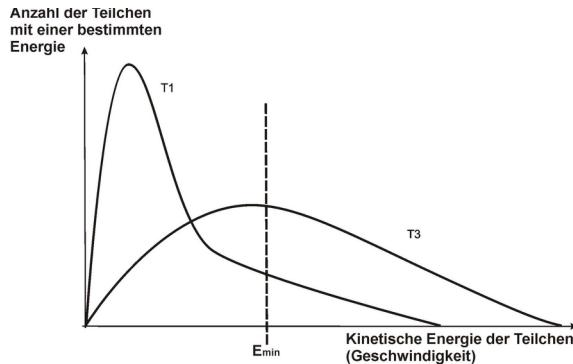
Abhängigkeit von der Temperatur

Versuch

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

Beobachtung

- Trübung
- Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur



Beispiel: $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$

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 $10^{\circ}C$ verdoppelt bis verdreifacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit (in einem Temperaturbereich von $0^{\circ}C$ bis $40^{\circ}C$).

Abhängigkeit von der Konzentration

Versuch

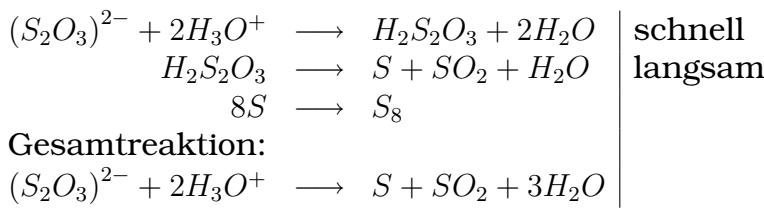
Natriumthiosulfatlösungen (verschiedener Konzentration) mit verdünnter Salzsäure

Beobachtung

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

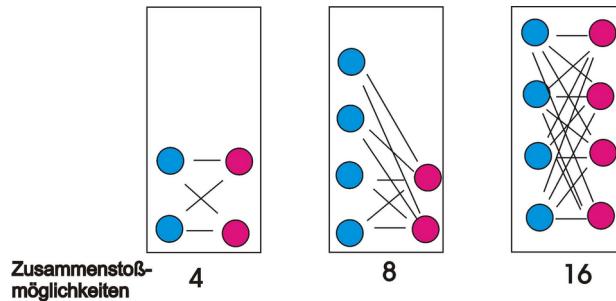
Fazit: $t \sim \frac{1}{c}$;

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

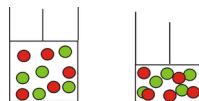
Beobachtung

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

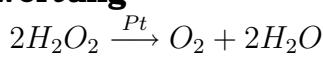
Versuch

Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Platin

Beobachtung

Gasentwicklung

Auswertung

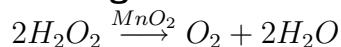


Versuch

Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Braунstein (MnO_2)

Beobachtung

Glimmspanprobe fällt positiv aus, Gasentwicklung.

Auswertung

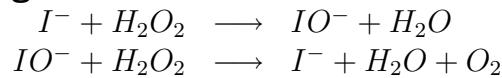
Heterogene Katalyse: Katalysator und reagierende Stoffe liegen in verschiedenen Phasen vor (hier: fest/flüssig).

Versuch

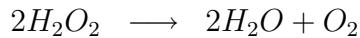
Iodidkatalysierte Wasserstoffperoxidzersetzung

Beobachtung

Glimmspanprobe positiv

Auswertung

Gesamtreaktion:



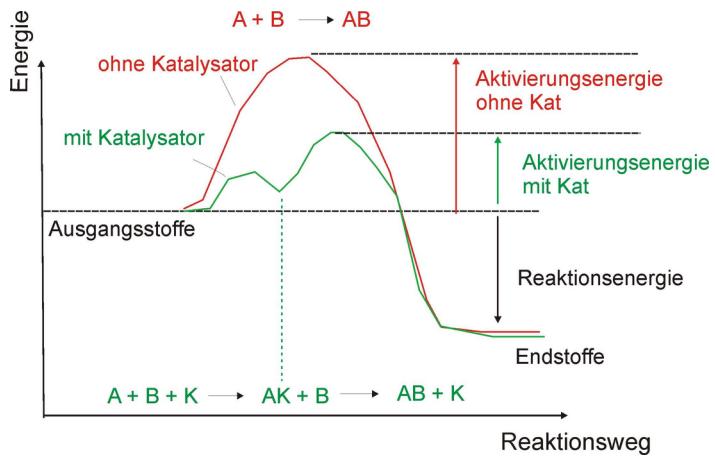
Homogene Katalyse: Der Katalysator gehört der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (hier: flüssig/flüssig).

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:



- Einleiten von CO_2 in eine Kalksuspension:

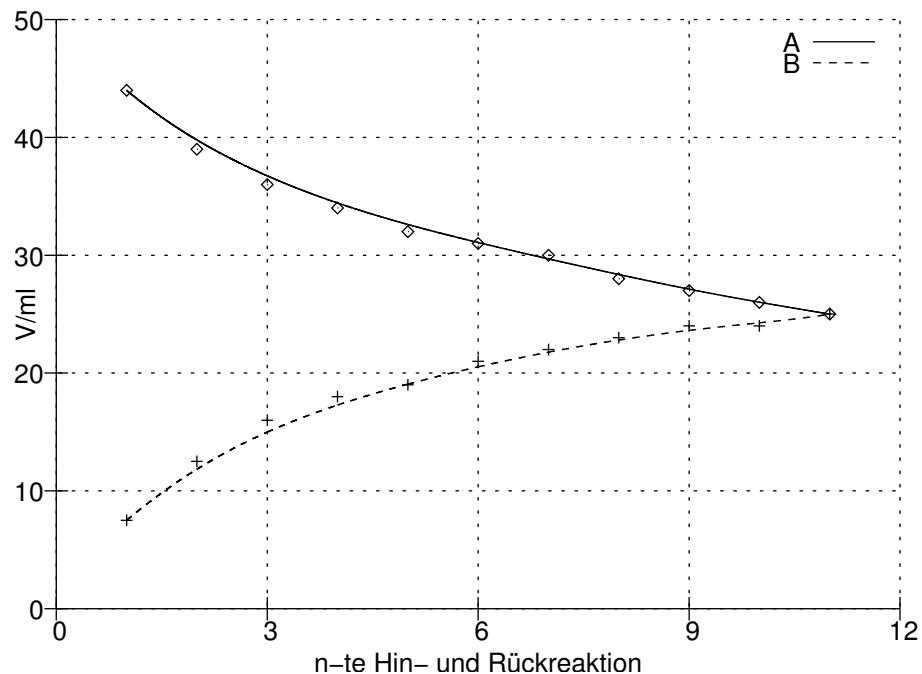


- $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{T} CaCO_3 + H_2O + CO_2$

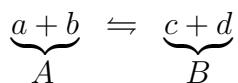


Geschlossenes System: Hin- und Rückreaktion einer umkehrbaren Reaktion führen in einem geschlossenen System zu einem Gemisch aller an der Reaktion beteiligten Stoffe.

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.

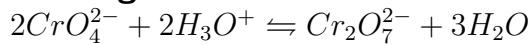
Im Gleichgewicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit 0.

Einflüsse auf das chemische Gleichgewicht

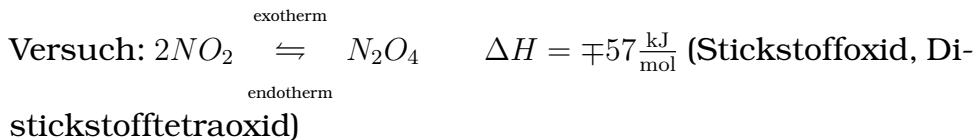
Konzentration

Versuch

Chromat/Dichromat-Gleichgewicht

Auswertung

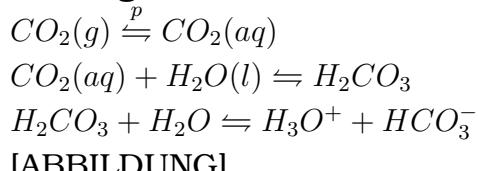
Die Erhöhung (Erniedrigung) der Konzentration eines Reaktionspartners verschiebt das Gleichgewicht in die Richtung, in die dieser verbraucht (gebildet) wird.

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

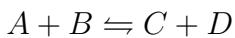
Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie herab. Dies beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts durch die gleichmäßige Förderung beider Teilreaktionen. Dabei verändert er die Lage des Gleichgewichts nicht.

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

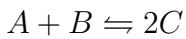


$$RG = k_1 c(A)c(B) = k_2 c(C)c(D)$$

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

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

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



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

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.

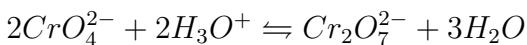
1.6.1 Anwendung im Labor

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 Eisenthiocyanat-Ionen im Zähler und eine Erniedrigung der Konzentration der SCN^- -Ionen nach sich ziehen.

Versuch: Chromat/Dichromat-Gleichgewicht:



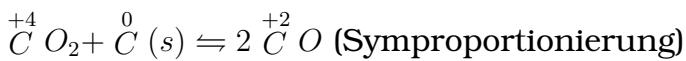
$$K_c = \frac{c(Cr_2O_7^{2-})c^3(H_2O)}{c^2(CrO_4^{2-})c^2(H_3O^+)}$$

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 $V_M = 75 \frac{1}{\text{mol}}$. Berechne K_c .

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

$$K_c > 1$$

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%.

$$\text{a)} \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

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

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

$$K_c = \frac{c^2(HI)}{c(H_2)c(I_2)}$$

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

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

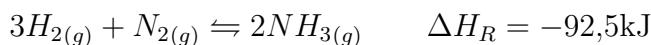
$$c(I_2) = \frac{0,23\text{ mol}}{0,32\text{ l}} = 0,72 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(H_2) = \frac{0,73\text{ mol}}{0,32\text{ l}} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_c = 13,9$$

1.6.2 Die großtechnische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

Haber-Bosch-Verfahren

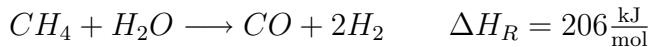
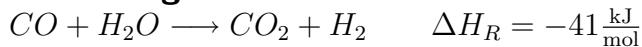


Optimierung der Reaktionsbedingungen:

- 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°C-500°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
- Düngemittel
- Farbstoffe
- Arzneimittel
- Kunststoffe
- Salpetersäure

1.7 Protonen-Gleichgewichte

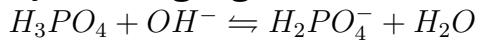
1.7.1 Protonysereaktionen

Protonen-Donatoren

Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen abgeben

Protonen-Akzeptoren

Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen aufnehmen

Protonyse-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

Beispiel: $H_3O^+ \leftarrow H_2O \longrightarrow OH^-$

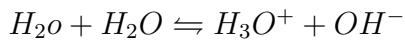
Protonen-Donatoren

- 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

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

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

$$V = 11$$

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

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

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

$$m = 0,998 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 11 = 998 \text{g}$$

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

$$c(H_2O) = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

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

Ionenprodukt des Wassers

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

$$K_c \cdot c^2(H_2O) = c(H_3O^+)c(OH^-)$$

$$K_w = c(H_3O^+)c(OH^-) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 \text{ bei } T = 25^\circ\text{C}$$

Das Ionenprodukt K_w des Wassers ist die Konstante aus dem Produkt der Konzentration der Oxonium-Ionen (H_3O^+) und der Hydroxid-Ionen (OH^-). Sie gilt nur in verdünnten wässrigen Lösungen und ist von der Temperatur abhängig.

In neutralen Lösungen

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) \Rightarrow K_w = c^2(H_3O^+) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$$

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

In sauren Lösungen

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

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

In alkalischen Lösungen

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

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

1.7.3 Der pH-Wert

Definition

$$pH = -\lg c(H_3O^+)$$

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

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

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

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

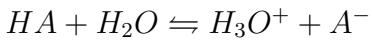
1.8 pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen



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

1.8.1 Säure- und Basenkonstante

Säurekonstante



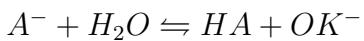
$$\text{MWG: } \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)c(H_2O)} = K_c$$

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

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

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 ($pK_s < 3,5$)

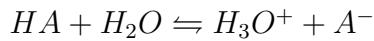
Bei starken Säuren (analoges gilt für Basen) verlaufen die Protolysen praktisch vollständig.

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

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

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:

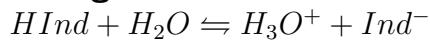
- Ammoniak: $c_0(NH_3) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Essigsäure: $c_0(HAc) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure: $c_0(HCl) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

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

Puffersysteme

a) Definition

Puffersysteme sind Lösungen schwächerer 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

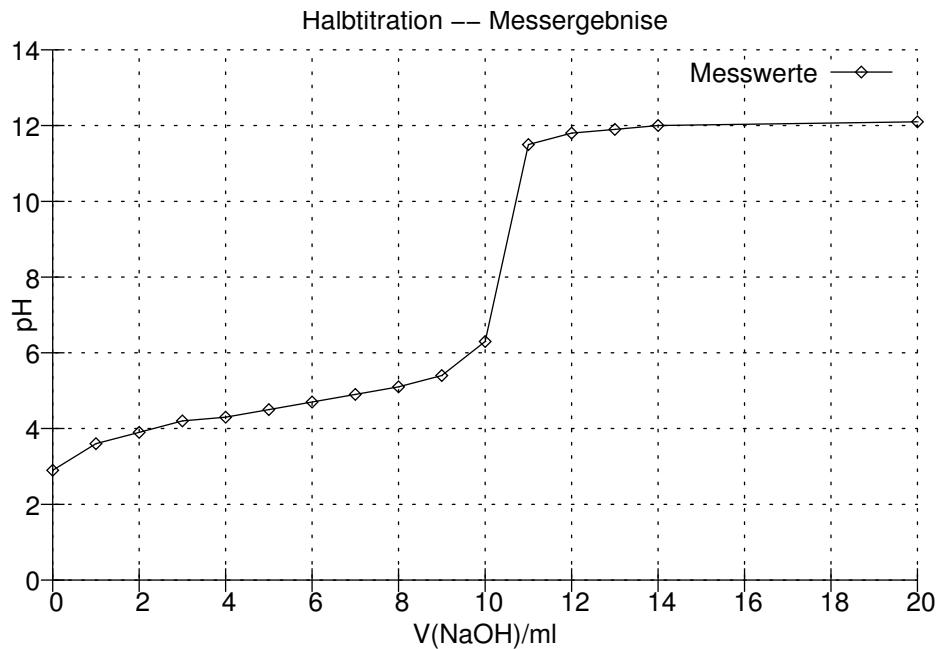
$$c(OH^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{Natronlauge})$$

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

Berechnung des Start-pHs

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

Messwerttabelle/Graph

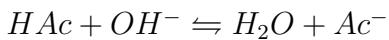


[Halbäquivalenzpunkt bei $V(NaOH) = 5\text{ml}$, Äquivalenzpunkt bei $V(NaOH) = 10\text{ml}$

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:

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

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

$$V = 0,111$$

$$pH = 14 - pOH$$

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

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

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

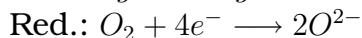
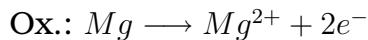
1.9 Redox-Gleichgewichte

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

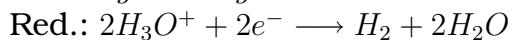
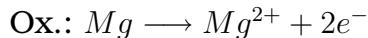
„Edle“ und „unedle“ Metalle

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!

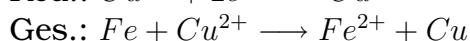
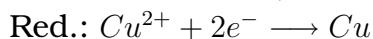
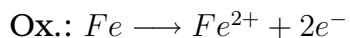


Versuch

Eisennagel in Kupfersulfat-Lösung

Beobachtung

Kupfer scheidet sich auf dem Eisennagel ab.



Das unedlere Eisen vermag das edlere Kupfer¹ zu reduzieren.

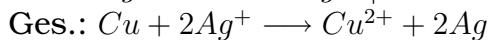
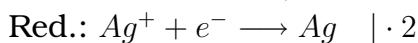
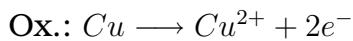
¹eigentlich die *Cu²⁺*-Ionen

Versuch

Silbernitrat-Lösung auf Kupferblech

Beobachtung

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



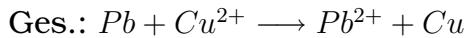
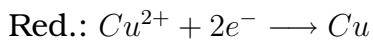
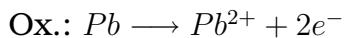
Das unedlere Kupfer vermag das edlere Silber zu reduzieren.

Reduktionsvermögen der Metalle	Stärkstes Reduktionsmittel		Stärkstes Oxidationsmittel	Oxidationsvermögen der Metallionen
(stark)	Mg	\longleftrightarrow	$Mg^{2+} + 2e^-$	
	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+} :

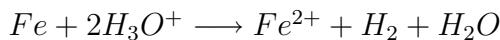


- Ag in Fe^{2+} : Keine Reaktion

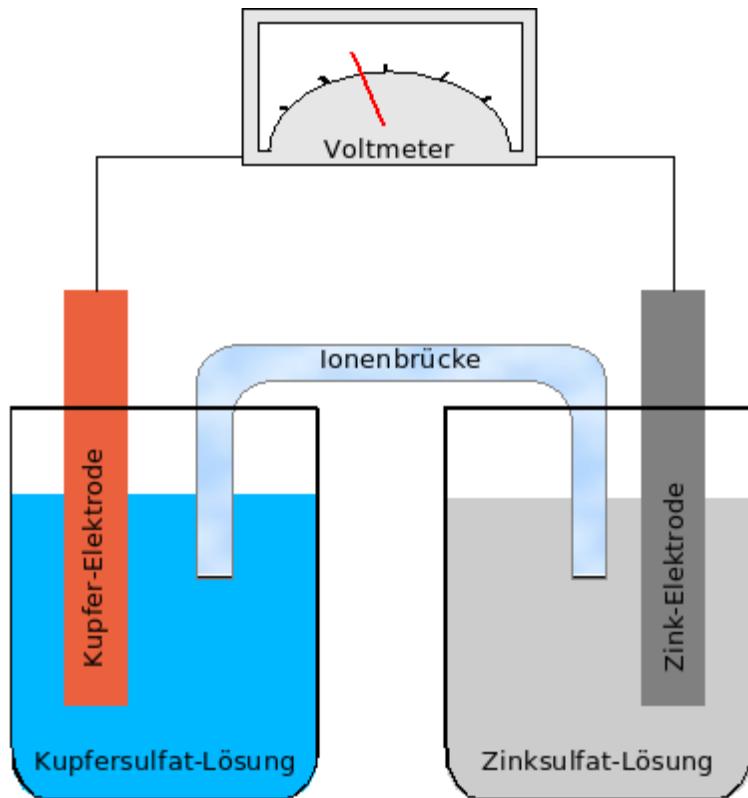
- Fe in Mg^{2+} : Keine Reaktion

- Ag in HCl : Keine Reaktion

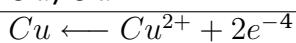
- Fe in HCl :



1.9.2 Ein galvanisches Element²



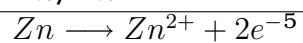
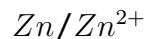
Daniell-Element:



„Zink-Halbzelle“

Oxidation

--Pol



„Kupfer-Halbzelle“

Reduktion

+-Pol

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).

²Bild von Wikipedia³

⁴umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

⁵umgekehrte Reaktion auch, nur sehr schwach

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)

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

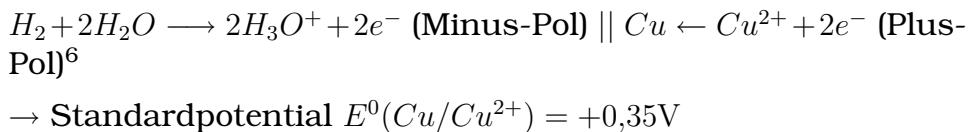
Das Standardpotential

Da Redox-Potentiale nur relativ gemessen werden können, wurde als Bezugspunkt (Nullpunkt) die Standard-Wasserstoff-Halbzelle gewählt, deren Standardpotential per Definition $E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$ beträgt.

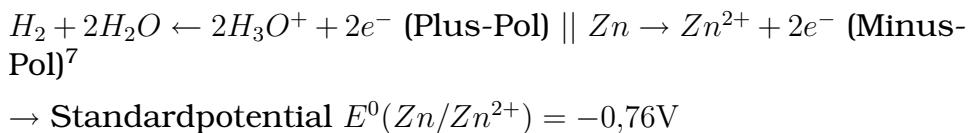
[Siehe auch Abbildung auf Zettel]

Beispiele:

- M : Kupfer



- M : Zink



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

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

⁶Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

⁷Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

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

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

Vermutung: „*Zn*“ besitzt ein negativeres, „*Cu*“ ein positiveres Standardpotential als das System H_2/H_3O^+ .

Hypothetische Gleichungen:

- $Zn + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2 + Zn^{2+} + 2H_2O$
 Donator/Ox.: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^0(Zn/Zn^{2+}) = -0,76V$
 Akzeptor/Red.: $2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 \quad E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$
 $U^0(H_2||Zn) = 0V - (-0,76V) = 0,76V$
- $Cu + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2 + Cu^{2+} + 2H_2O$
 Donator/Ox.: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0,35V$
 Akzeptor/Red.: $2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 \quad E^0(H_2/H_3O^+) = 0V$
 $U^0(H_2||Cu) = 0V - 0,35V = -0,35V$

1.9.4 Die nutzbare Energie ΔG

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

$$\Delta G = -UzQ$$

ΔG in $\frac{J}{mol}$
 Freie (nutzbare) Energie

z

Zahl der übertragenen Elektronen

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

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 ΔG .

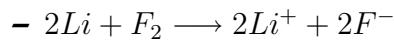


$$z = 2$$

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

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

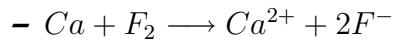
- Welches galvanische Element liefert mehr freie Energie pro Metall? ($Li||F^-$) oder ($Ca||F^-$)?



$$z = 2$$

$$U^0(Li||F^-) = E^0(F^-/F_2) - E^0(Li/Li^+) = 2,87V + 3,04V = 5,91V$$

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



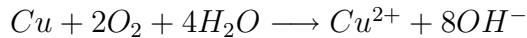
$$z = 2$$

$$U^0(Ca||F^-) = E^0(F^-/F_2) - E^0(Ca/Ca^{2+}) = 2,87V + 2,87V = 5,74V$$

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

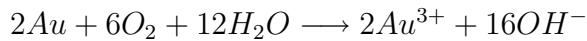
$\Rightarrow (Ca||F^-)$ liefert mehr freie Energie pro Metall⁸.

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



$$U(Cu||OH^-) = E(OH^-/O_2) - E^0(Cu/Cu^{2+}) = 0,47V$$

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



$$U(Au||OH^-) = E(OH^-/O_2) - E^0(Au/Au^{3+}) = -0,59V$$

$$\Delta G = -UzQ = -U(Au||OH^-) \cdot 2 \cdot 96485 \frac{C}{mol} = 114 \frac{kJ}{mol}$$

⁸Da $2Li \leftrightarrow 1Ca$

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



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

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

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)

⁹Jeweils Reaktion auch in andere Richtung, nur sehr schwach

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

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

Die Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \{c(Me^{z+})\}$$

- Berechne die Spannung einer Konzentrationskette

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

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

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

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

$$U = E_A - E_D = E_1 - E_2 = 0,04\text{V}$$

- Zwei Zink-Halbzellen

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

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

$$E_1 = -0,799\text{V}$$

$$E_2 = -0,754\text{V}$$

$$U = E_A - E_D = 0,07\text{V}$$

- 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.

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

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

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

Die Konzentration von Sn^{2+} -Ionen wird zunehmen.¹⁰

¹⁰XXX

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

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

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

pH-Abhängigkeit von Redoxreaktionen

Versuch

MnO_4^- reagiert mit Halogenidsalzlsungen

Beobachtung

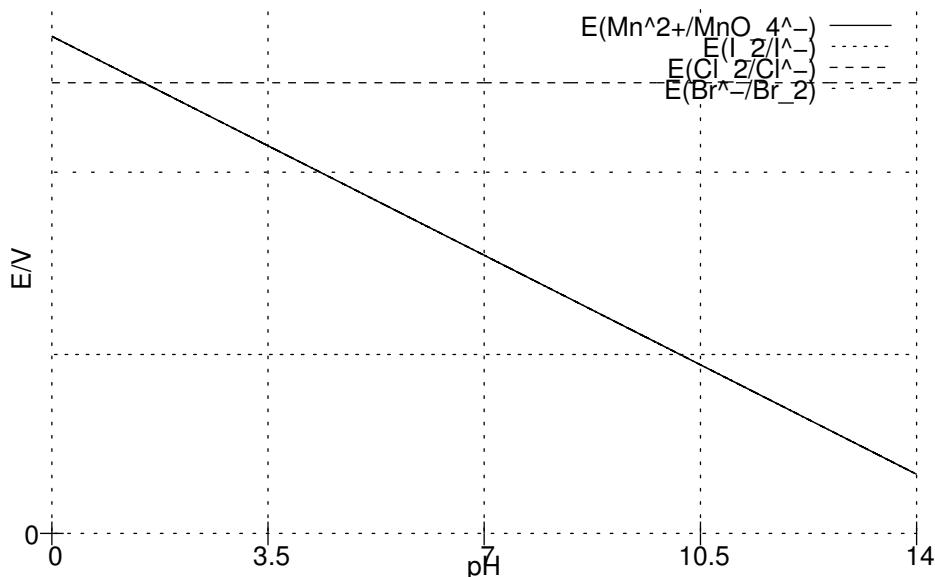
Farbumschlag bei der Reaktion mit KI , keine sichtbare Reaktion bei KCl

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

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

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

Bis ca. pH = 1.5 können Cl-Ionen von MnO_4^- oxidiert werden



¹¹Da diese beiden nur in die erste statt in die achte Potenz gehoben werden.

¹² $\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$

Exakte Werte:

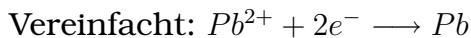
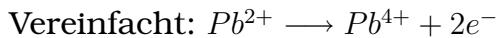
- Reaktion mit Iod: $pH = 10,2$
- Reaktion mit Chlor: $pH = 1,48$
- Reaktion mit Brom: $pH = 4,34$

1.9.6 Der Bleiakkumulator – ein Sekundärelement

Versuch: Aufladevorgang

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

[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einer Stromquelle, am Pluspol: $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$ und $2e^-$, am Minuspol: $PbSO_4 \rightarrow Pb$ und $2e^-$, jeweils Lösung von $PbSO_4$ im Wasser, Nebenreaktion: $H_2O \rightarrow H_3O^+$]



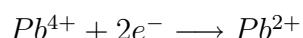
Versuch: Entladevorgang

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

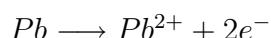
[Bild: Gefäß mit Schwefelsäure, zwei Bleiplatten, Verbindung mit einem Voltmeter, am Pluspol (braun): $2e^- \rightarrow PbO_2 \rightarrow PbSO_4$, SO_4^{2-} zur Platte rein, am Minuspol (grau): $Pb \rightarrow 2e^-$ und $PbSO_4$

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

Anodenreaktion beim Entladen:



Kathodenreaktion beim Entladen:



Merke: Der Bleiakkumulator 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

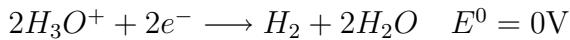
Betrachtung der denkbaren Redox-Reaktionen:

Reduktion 1



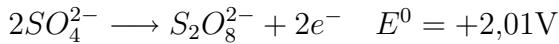
$$E_{\text{Ab}} = E + E_{\text{Ü}} = -2,71V + 0,0059V \cdot \lg 2 + 0V = -2,69V$$

Reduktion 2



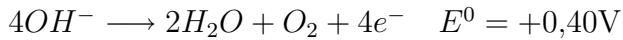
$$E_{\text{Ab}} = 0V + \frac{0,0059V}{2} \cdot \lg c^2(H_3O^+) + (-0,05V) = -0,46V$$

Oxidation 1



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

Oxidation 2



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

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

[Diagramm hier]

1.10 Hausaufgaben

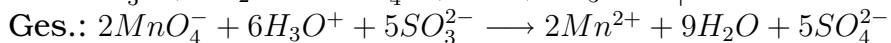
1.10.1 1. Hausaufgabe

Lithiumtetrafluoroargentat(I), $Na[Au(CN)_2]$, Ammoniumtetrathiocyanocadmat(III)

Siehe Chemie/Komplexverbindungen.

1.10.2 2. Hausaufgabe

Redoxreaktion



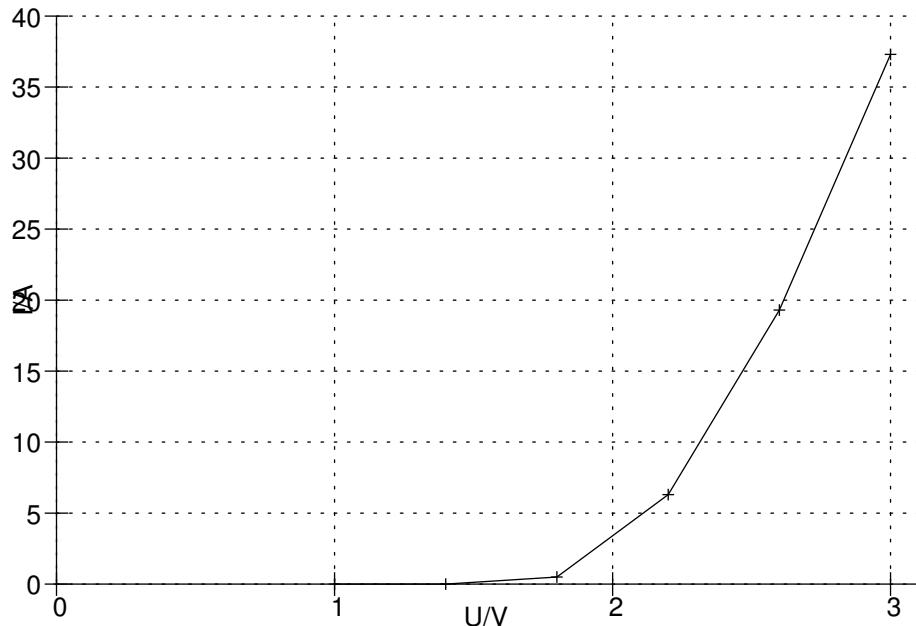
1.10.3 3. Hausaufgabe

Selbstgestellte Aufgabe

- $U^0(Li||S^{2-}) = E^0(S/S^{2-}) - E^0(Li/Li^+) = 2,56\text{V}$
- $U^0(Zn||Ag) = E^0(Ag/Ag^+) - E^0(Zn/Zn^{2+}) = 1,56\text{V}$
- $U^0(Zn||Au) = E^0(Au/Au^{3+}) - E^0(Zn/Zn^{2+}) = 2,17\text{V}$
- $U^0(Ag||Au) = E(Au/Au^{3+}) - E(Ag/Ag^+) = 0,61\text{V}$

1.10.4 4. Hausaufgabe

Graph zur Wertetabelle



1.11 Tests

1.11.1 Formelsammlung zur 1. Schulaufgabe

- Druck: $[p] = \text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 10^{-5} \text{ bar}$
- Volumen: $[V] = \text{dm}^3 = \text{l}$
- Stoffmenge: $[n] = \text{mol}$
- Konzentration: $[c] = \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Temperatur: $[\vartheta] = {}^\circ\text{C}$, $[T] = \text{K}$
- Molare Masse: $[M] = [m_M] = \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- Molares Volumen: $[V_M] = \frac{1}{\text{mol}}$
 V_M bei Normalbedingungen: $V_M = 22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$
- $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ($R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)
- $c(A) = \frac{n(A)}{V_{\text{ges}}}$
- Bei Feststoffen: $n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$
Bei Gasen: $n(A) = \frac{V(A)}{V_M}$

- $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

1.11.2 Formelsammlung zur 2. Schulaufgabe (Fietz-powered)

Protolysereaktionen

- Ionenprodukt des Wassers: $K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-) = 10^{-14 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}$
- Säurekonstante: $K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$
- Basenkonstante: $K_b = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$
- $pK_s = -\lg K_s$
 $pK_b = -\lg K_b$
- $K_s \cdot K_b = pK_s + pK_b = 14$
- Bei starken Säuren ($pK_s < 3,5$): $pH = -\lg c_0(\text{HA})$
Bei schwachen Säuren ($pK_s > 3,5$): $pH = \frac{1}{2} [pK_s - \lg c_0(\text{HA})]$
Analog bei Basen
- Puffersystem-pH: $pH = pK_s - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$ (Henderson-Hasselbalch-Gleichung)
Am Halbäquivalenzpunkt: äquimolare Mengen ($c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$), Pufferwirkung optimal
- Hyperventilation: Normalerweise hat man immer CO_2 im Blut, was das Blut saurer macht. Atmet man nun zu schnell zu viel aus, geht das CO_2 weg und das Blut wird zu alkalisch. Abhilfe: Tüte über Kopf, damit atmet man sein eigenes CO_2 wieder ein und gut ist.

Redoxreaktion

- „Edle“ Elemente werden selbst reduziert, sind also Oxidationsmittel, und haben ein positiveres (größeres) E^0 (Beispiel: Ag/Ag^+)

„Unedle“ Elemente werden selbst oxidiert, sind also Reduktionsmittel, und haben ein negativeres (kleineres) E^0 (Beispiel: Zn/Zn²⁺)

- Galvanisches Element: Zwei Halbzellen, elektrisch leitend verbunden
- Daniell-Element: Zn/Zn²⁺ // Cu/Cu²⁺
- Standardpotential: $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$
- $U = E(\text{Akzeptor-Halbzelle} = \text{Reduktions-Halbzelle}) - E(\text{Donator-Halbzelle} = \text{Oxidations-Halbzelle})$
- $U > 0$: Reaktion läuft spontan ab
 $U < 0$: Reaktion läuft nicht spontan ab
- Nutzbare Energie: $[\Delta G] = [-UzQ = -Uz96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}] = \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
- $\Delta G < 0$: Exergonische Reaktion
 $\Delta G > 0$: Endergonische Reaktion
- $E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \lg \frac{c(\text{Oxidierte Ionen})}{c(\text{Reduzierte Ionen})}$
- $U = 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$
- pH-Abhängigkeit dann, wenn in der Endform H₃O⁺/OH⁻-Ionen dabei sind

$$E = E^0 - \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot pH$$
- Zersetzungsspannung: (Theoretische) Spannung für die Elektrolyse
- Abscheidungsspannung: Die wirklich benötigte Spannung, $E_{\text{Ab}} = E_{\text{Zersetzung}} + E_{\text{Über}}$
- Überspannung: Die zusätzliche Spannung, die in der Realität bei Reaktionen mit Gaspartnern nötig ist