

2. Chemische Reaktion

2.1. Quantitative Beziehungen

Stöchiometrische Berechnungen

Beispiel: Wie viel Gramm Kohlenstoff werden zur Reduktion von 20 Gramm Bleioxid benötigt?

1. Reaktionsgleichung richtig aufstellen: $2 \text{PbO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Pb} + \text{CO}_2$

2. Massenverhältnisse (auf Stoffmenge

bezogen) angeben: $2 \cdot (207+16) \text{ g} \quad 12 \text{ g}$

3. Beziehungen aufstellen (Dreisatz): $\frac{2 \cdot 223 \text{ g}}{20 \text{ g}} = \frac{12 \text{ g}}{x}$

$$\Rightarrow x = \frac{12 \cdot 20}{2 \cdot 223} \text{ g} = 0,538 \text{ g}$$

Konzentration: $c = n/V$ Stoffmenge/Volumen $[\text{mol}/\text{m}^3]$ $[\text{CO}_2] = c(\text{CO}_2)$

Molarität einer Lösung: $M = n_{\text{Stoff}}/(1 \text{ l Lösung})$

137,3 35,5 \Leftrightarrow 208,3

Beispiel: 0,2 M BaCl_2 Lösung, d.h. 0,2 mol $\text{BaCl}_2/1 \text{ l Lösung} =$

$0,2 \cdot (137,3 + 2 \cdot 35,5) \text{ g}/1 \text{ l Lösung} = 41,6 \text{ g pro } 1 \text{ l Lösung} = 0,2 \text{ molar}$

Molalität: $n/(1000 \text{ g})$

Beispiel: Konzentrierte Salpetersäure (HNO_3) enthält 69 Massen% HNO_3 ;

die Dichte beträgt $1,41 \text{ g}/\text{cm}^3$

Molarität: $1 \text{ l} = 1000 \text{ cm}^3$; $1410 \text{ g konz. HNO}_3$ enthalten $0,69 \cdot 1410 \text{ g} = 973 \text{ g reines HNO}_3$.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{973 \text{ g}}{63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 15,4 \text{ mol} \Leftrightarrow \text{Die Säure ist } 15,4 \text{ molar.}$$

Molalität: 1 l Säure enthält $(1410 - 973) \text{ g} = 437 \text{ g H}_2\text{O}$.

$$\Rightarrow \frac{15,4 \text{ mol}}{437 \text{ g}} = \frac{x}{1000 \text{ g}} \Rightarrow x = 35,2 \text{ mol} \Leftrightarrow \text{Die Säure ist } 35,2 \text{ molal.}$$

Berechnung der zur Herstellung von $100 \text{ ml } 1 \text{ molarer Säure}$ aus konzentrierter Säure benötigten

Menge:

$$\frac{1000 \text{ ml}}{15,4} \cdot 0,1 = 65 \text{ ml}$$

2.2 Chemische Thermodynamik

2.2.1 Reaktionsenthalpie

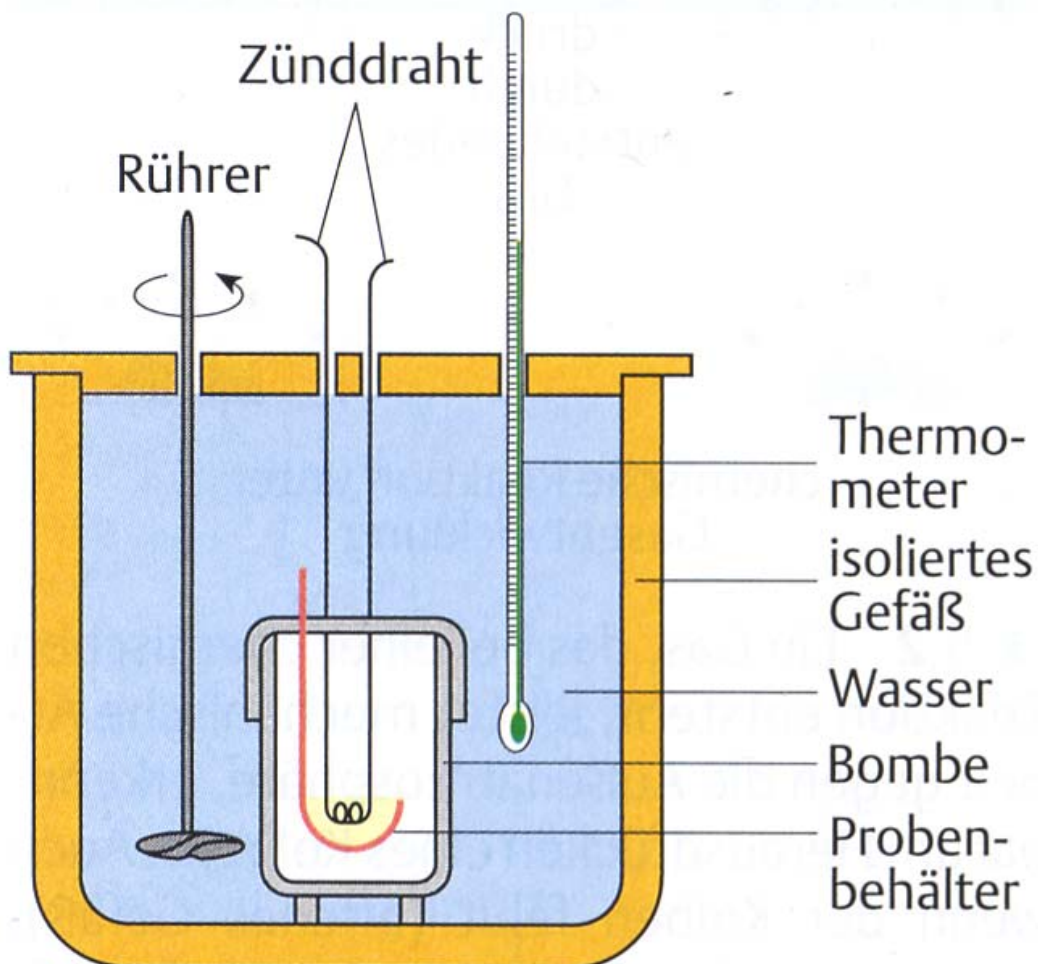
Energie = Fähigkeit Arbeit zu leisten

Jeder chemische Vorgang ist mit einem Energieumsatz verknüpft.

Nur Energiedifferenzen sind messbar.

⇒ Definition eines Standardzustands: 25°C (298.15 K), 1.013 bar (=1atm = 1.013*10⁵ Pa)

Messungen der Reaktionsenergien: **Kalorimeter**



Kalorimeter (Schema) für Reaktionen bei konstantem Volumen (Sog. kalorimetrische Bombe) Die Reaktion wird durch Zündung (Heizspirale) ausgelöst.

Betrachtung der **inneren Energie U** eines Systems:

Änderung der inneren Energie aufgrund von Wärmeaustausch ΔQ und am System geleisteter Arbeit $p\Delta V$ (Expansion, Kompression)

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - p\Delta V$$

Enthalpie $H = U + pV$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta Q + p\Delta V + V\Delta p - p\Delta V = \Delta Q + V\Delta p$$

d.h. Messung bei $p = \text{const}$: $\Delta H = \Delta Q$ (gemessener Wert über $c_p\Delta T$)

Messung bei $V = \text{const}$: $\Delta U = \Delta Q$

\Rightarrow **Reaktionsenthalpie:** $\Delta_R H < 0$ exotherm (Produkte energieärmer, Energie wird frei)

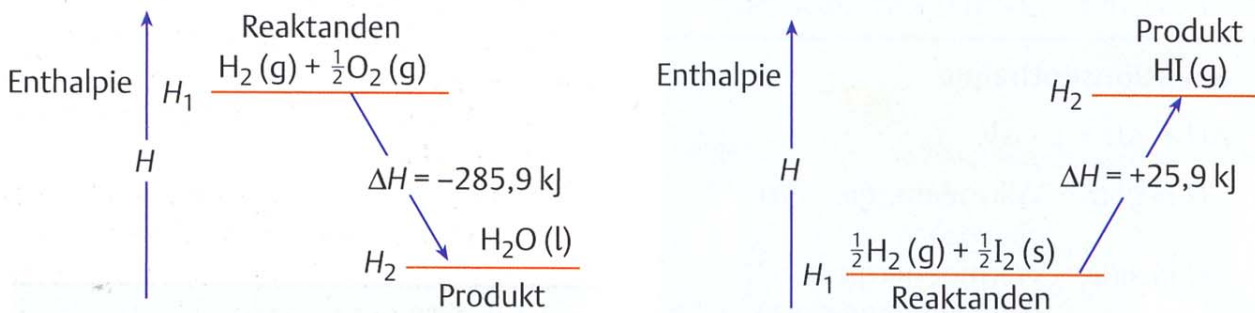
$\Delta_R H > 0$: endotherm (Produkte energiereicher, Energie muss dem System zugeführt werden)

\Rightarrow **Bildungsenthalpie:** Stoffspezifische, energetische Größe zur Berechnung von Reaktionsenthalpien

molare Standard-Bildungsenthalpie: ΔH_f^0

- $\Delta H_f^0 = 0$ für alle Elemente in ihrer thermodynamisch stabilen Modifikation im Standardzustand
- Berechnung von ΔH_f^0 für alle anderen Stoffe aus $\Delta_R H$

$$\Delta_R H = \sum v_i \cdot \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum v_i \cdot \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) \quad (v_i = \text{stöchiometrische Verhältniszahl})$$



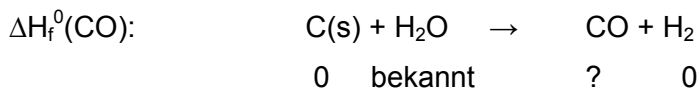
Zur Festlegung des Vorzeichens der Standard-Bildungsenthalpie

CaO (s)	- 635,1	SO ₂ (g)	- 296,9	H ₂ O (g)	- 241,8
MgO (s)	- 610,0	NO (g)	90,4	H ₂ O (l)	- 286,0
Al ₂ O ₃ (s)	- 1669,8	NO ₂ (g)	33,8	H ₂ S (g)	- 20,1
Fe ₂ O ₃ (s)	- 821,7	CO (g)	- 111	HCl (g)	- 92,3
ZnO (s)	- 348,1	CO ₂ (g)	- 393,5	HBr (g)	- 36,2
PbO (s)	- 220,1	SiO ₂ (s)	- 878,2	HI (g)	25,9
CuO (s)	- 138,1			NH ₃ (g)	- 45,6
Ag ₂ O (s)	- 27,2			CH ₄ (g)	- 74,9
CoCl ₂ · 6 H ₂ O (s)	- 2130,3	SOCl ₂ (l)	- 206		
CoCl ₂ (s)	- 325,7				

1 Um den Aggregatzustand deutlich zum Ausdruck zu bringen, stellen wir hinter Symbole oder Formeln die Abkürzungen (s) für fest, (l) für flüssig und (g) für gasförmig.

Molare Standard-Bildungsenthalpien [kJ/mol]

$\sum \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_R H$ bei der Reaktion $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (was gemessen werden kann)

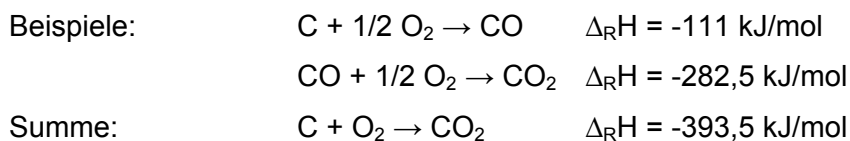


Beispiel: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

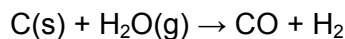
$$\Delta_R H = 4\Delta H_f^0(\text{NO}) + 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})(\text{l}) - 4\Delta H_f^0(\text{NH}_3) = [361,2 - 1716 - (-182,4)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1172,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Satz von Heß: Die Reaktionsenthalpie ΔH_f^0 hängt nicht vom Weg, sondern nur von Anfangs- und Endzustand ab. (gilt für alle Zustandsgrößen, H, S, G)

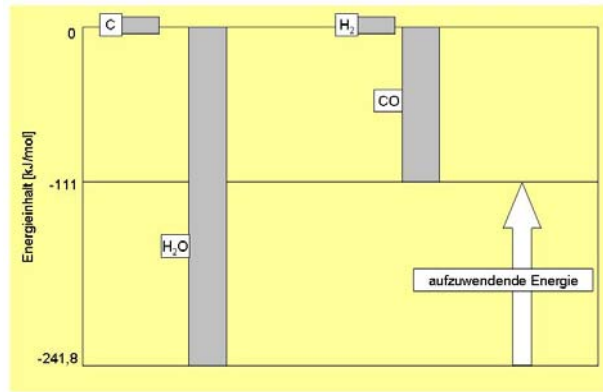
⇒ Berechnung der Reaktionsenthalpie:



Wassergas entsteht beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks:



$$\Delta_R H = -111 \text{ kJ/mol} + 0 - (-241,8 \text{ kJ/mol}) - 0 = +130,8 \text{ kJ/mol}$$



Reaktionsenthalpie der Umsetzung von Wasserdampf mit Kohle

ΔH_f^0 ist temperaturabhängig und nimmt mit der Temperatur zu.

$$\Delta H(T) = H_{\text{ref}}(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p(T) dT \quad c_p(T): \text{Wärmekapazität bei } p = \text{const, steigt monoton mit } T$$

Prinzip vom Energieminimum: Systeme sind bestrebt, den energieärmsten Zustand anzunehmen

⇒ für chemische Reaktionen: Minimierung von $\Delta_R H$

2.2.2 Reaktionsentropie

1. Es existieren auch endotherme Prozesse, die freiwillig ablaufen,

z. B. Schmelzen, Verdampfen, $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

$T > 1500^\circ C: K > 0$

$$\Delta_R H = -111 \text{ kJ/mol} - 0 - (-241,8 \text{ kJ/mol}) = +130,8 \text{ kJ/mol}$$

2. Reaktionen sind umkehrbar (reversibel); es entsteht im Allgemeinen kein vollständiger Umsatz.

⇒ ΔH nicht alleinige Triebkraft für den Ablauf einer Reaktion.

Entropie S: Maß für die Anzahl an Möglichkeiten, eine bestimmte Energiemenge auf die Teilchen eines Systems zu verteilen.

2. Hauptsatz der TD: Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann im Verlauf von irreversiblen Prozessen nur größer werden. Sie bleibt konstant, wenn reversible Zustandsänderungen angenommen werden. $\Delta S \geq 0$

$\Delta S = (\Delta Q)/T$ [J/(mol·K)] Zustandsgröße; molare Standardentropie S^0

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) + \int \frac{c_p(T')}{T'} dT'$$

Es gibt in der Natur selbstorganisierende Vorgänge, bei denen die Entropie abnimmt. Synergetik beschäftigt sich mit solchen Vorgängen in der Natur. Merkmale von Selbstorganisationsvorgängen:

- ① Sie treten auf in Systemen, die sich fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden.
- ② Dieser Zustand fernab vom Gleichgewicht muß durch ständige Energiezufuhr aufrecht erhalten werden.
- ③ Sie treten auf bei „nichtlinearen Systemen“.

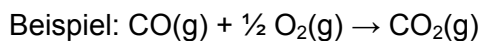
Diese Vorgänge stellen keinen Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik dar, wonach sich ein System ja hin zu größerer Unordnung entwickeln muss, d.h. größere Entropie. Die Aussage des 2. Hauptsatzes gilt ausdrücklich für abgeschlossene Systeme. Der Energieaustausch mit der Umgebung macht solche Ordnungsvorgänge möglich.

Beispiel: Schäfchenwolken



3. Hauptsatz der TD: $\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0$

$$\text{Reaktionsentropie } \Delta_R S = \sum v_i \cdot S^0(\text{Produkte}) - \sum v_i \cdot S^0(\text{Edukte})$$



$$\Delta_R S = 213,8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} - (198 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} + \frac{1}{2} \cdot 205 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}) = -86,7 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_R H = (-393,5 \text{ kJ/mol}) - (-111 \text{ kJ/mol}) = -282,5 \text{ kJ/mol}$$

⇒ Was hat den größeren Einfluss, ΔS oder ΔH ?

Al	28,2	H ₂ O (l)	70,0	He	126,1
C (Graphit)	5,7	H ₂ O (g)	188,9	Ne	146,2
Cu	33,3	CO (g)	198,0	H ₂	130,6
Fe	27,2	CO ₂ (g)	213,8	F ₂	203,3
Hg	76	HF (g)	173,8	Cl ₂	223,0
Si	18,8	HCl (g)	186,9	Br ₂	152,3
AgCl	96,2	HBr (g)	198,7	I ₂ (s)	116,7
CuO	43,5	HI (g)	206,5	N ₂ (l)	191,2
Fe ₂ O ₃	90,0	H ₂ S (g)	205,6	O ₂	205,0
SiO ₂	42,3	NO (g)	210,5		
HgO	70	NO ₂ (g)	240,5		
		NH ₃ (g)	192,6		
CoCl ₂ · 6 H ₂ O(s)	314,0				
CoCl ₂ (s)	106,3				
SOCl ₂ (l)	229,9				
SO ₂ (g)	248,2				

Standard-Entropien S^0 [J/(mol·K)]

2.2.3 Freie Enthalpie G

Triebkräfte einer Reaktion sind sowohl Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ als auch Reaktionsentropie $\Delta_R S$.

Endotherme Reaktionen verlaufen nur dann freiwillig ab, wenn die Entropie stark zunimmt.

Exotherme Vorgänge laufen freiwillig ab, wenn die Entropie zunimmt oder nicht wesentlich abnimmt.

Freie Enthalpie G = H - TS entspricht „nutzbarer Enthalpie“

$$\Rightarrow \Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad \text{Gibbs-Helmholtz- Gleichung}$$

Chemische Reaktionen laufen dann spontan ab, d.h., sie können Arbeit verrichten, wenn $\Delta_R G < 0$ ist.

$\Delta_R G < 0$: exergonisch: Die Reaktion läuft freiwillig (spontan) ab.

$\Delta_R G = 0$: System befindet sich im Gleichgewicht

$\Delta_R G > 0$: endergonisch: Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab.

Beispiele:

Oxidation von CO (siehe oben): $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$

$\Delta_R G = -282,5 \text{ kJ/mol} - (298\text{K} \cdot (-86,7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))) = -256,7 \text{ kJ/mol}$

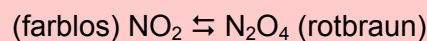
Das Auflösen von Salzen in Wasser läuft oft auch dann noch ab, wenn Gesamtreaktion endotherm (sog. „Kältemischungen“) ist. Das Auflösen des Kristallgitters erfordert Energie \Rightarrow Abkühlung. Kristallgitter ist aber hochgeordneter Zustand, dessen Auflösung mit einem großen Entropie- Gewinn einhergeht.

2.2.4 Chemisches Gleichgewicht

Versuch: $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ – Gleichgewicht

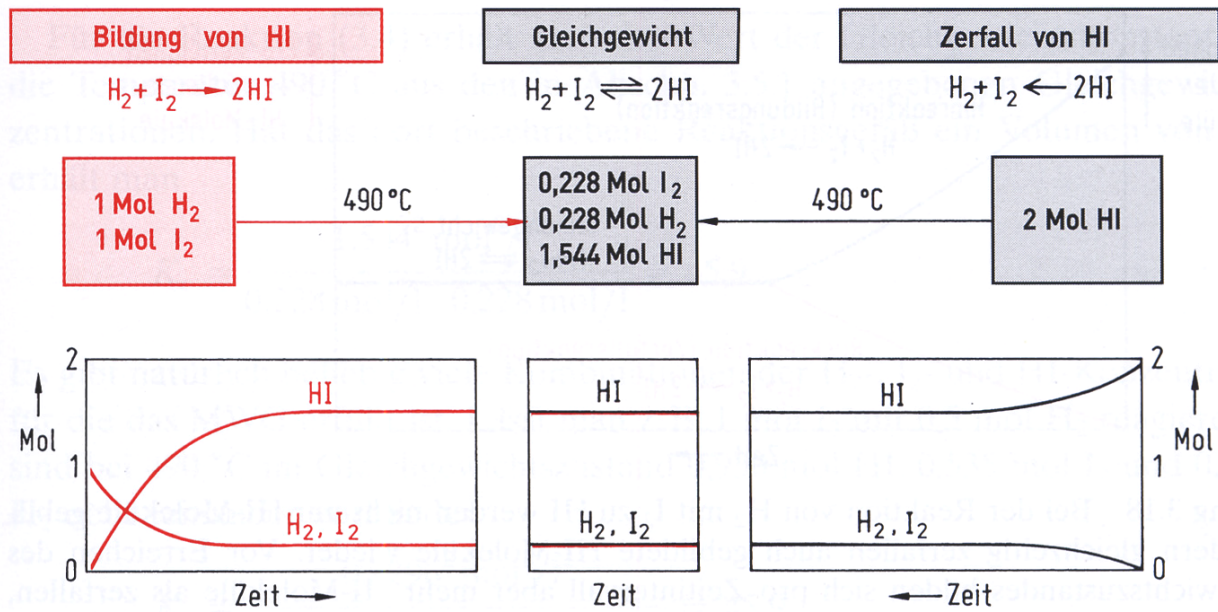
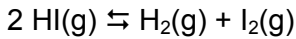
3 Ampullen werden mit NO_2 (rotbraunes Gas) gefüllt. Eine Ampulle wird erwärmt, eine weitere mit Hilfe eines Eis/ Wassergemischs abgekühlt, die dritte bleibt auf Raumtemperatur. Man erkennt, dass die Farbe des Gases in der erwärmten Ampulle deutlich intensiver, die des Gases in der abgekühlten Ampulle deutlich blasser wird.

Die Beobachtung basiert darauf, dass das Gleichgewicht der Reaktion



bei tiefer Temperatur auf der Seite des farblosen N_2O_4 , bei hoher Temperatur auf der Seite des dunkel rotbraunen NO_2 liegt.

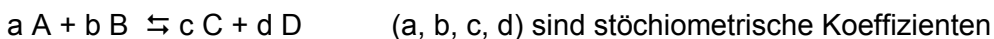
Beispiel:



Die Konzentrationen von H_2 , I_2 und HI als Funktion der Zeit.

Die Reaktion kommt äußerlich zum Stillstand, bevor die Edukte vollständig verbraucht sind. Alle am Gesamtvorgang beteiligten Stoffe sind in bestimmten Konzentrationen vorhanden. Es hat sich ein **Gleichgewicht** zwischen Hin- und Rückreaktion eingestellt, dessen Lage nur von den Ausgangskonzentrationen (Atomzahlverhältnissen) und der Temperatur abhängt.

Massenwirkungsgesetz: bestimmt das Verhältnis der Konzentrationen im Gleichgewicht



Gleichgewichtskonstante:
$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} = \frac{[\text{Produkte}]^{\text{stöchiometrische Koeffizienten}}}{[\text{Edukte}]^{\text{stöchiometrische Koeffizienten}}}$$

Gleichgewichtsbedingung: $\Delta_R G = 0$

Zusammenhang zwischen K und G :

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S = \Delta_R H - \Delta_R Q = \Delta_R Q + V \Delta p - \Delta_R Q = V \Delta p$$

Wegen $d(\ln P)/dP = 1/P = V/(vRT) \rightarrow V \Delta p = vRT \cdot \Delta(\ln P)$ gilt:

$$\Delta_R G = \Delta_R G - \Delta_R G_0 = -\Delta_R G_0 = vRT \cdot \ln P/P_0 \text{ wegen } \Delta_R G = 0. \text{ Da } P_0 = 1 \text{ bar:}$$

$$-\Delta_R G_0 = vRT \cdot \ln P^* = RT \cdot \sum v_i \cdot \ln P_i^* = RT \cdot \ln K(T)$$

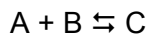
$$\Delta_R G = -RT \ln K \quad \text{bzw.} \quad K = \exp(-\Delta_R G/RT)$$

$$\Rightarrow K = K(T)$$

⇒ Berechnung des Gleichgewichts aus Enthalpie und Entropie der beteiligten Stoffe

Folgerungen:

- Erhöhung der Konzentration eines Eduktes verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Produkte.



$$K = [C] / \{[A] \cdot [B]\}$$

1. $[A] \uparrow \rightarrow$ damit $K = \text{const.}$ muss $[C] \uparrow \rightarrow$ da $[A]$ mit $[B]$ zu $[C]$ reagiert $\rightarrow [B] \downarrow$
2. $[C] \downarrow \rightarrow [A] \downarrow$ und $[B] \downarrow \rightarrow$ A und B müssen verstärkt miteinander reagieren

- exotherme Reaktionen werden durch Temperaturniedrigung,

$\Delta_R G < 0$ (Vereinfachende Annahme: $\Delta_R S$ sei 0 für Reaktion)

$$K_1 = \exp(+|C_1| / T_1) \text{ bei } T_1 \text{ bzw.}$$

$$K_2 = \exp(+|C_2| / T_2) \text{ bei } T_2.$$

Falls $T_1 < T_2 \rightarrow K_1 > K_2$.

- endotherme Reaktionen werden durch Temperaturerhöhung gefördert.

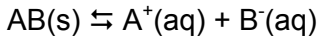
Betrachte experimentelles Beispiel: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$

- Druckerhöhung fördert Reaktionen mit Volumenabnahme

Bei gasförmigen Stoffen folgt wegen $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$: $P = RT \cdot \nu / V = \text{const.} \cdot [C]$

⇒ **Prinzip von Le Chatellier** („Prinzip des kleinsten Zwanges“): Wird auf ein System im Gleichgewicht ein Zwang ausgeübt, z. B. durch Veränderung von Druck, Temperatur oder Zusammensetzung, dann weicht das System diesem Zwang aus.

2.2.5 Das Löslichkeitsprodukt, Lp



im Gleichgewicht: $[A^+][B^-] = \text{Konstant} = L_p \quad [\text{mol}^2/\text{l}^2]$; temperaturabhängig

AgCl	10^{-10}	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	HgS	10^{-54}
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	CuS	10^{-40}
AgI	10^{-16}			CdS	10^{-28}
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	Al(OH) ₃	10^{-33}	PbS	10^{-28}
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	10^{-38}	ZnS	10^{-23}
		Fe(OH) ₂	10^{-15}	FeS	10^{-21}
BaSO ₄	10^{-10}	Ni(OH) ₂	10^{-14}	NiS	10^{-21}
PbSO ₄	10^{-8}	Mg(OH) ₂	10^{-12}		
		Ca(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-6}$		

Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Salze $[(\text{mol/l})^2]$ bzw. $[(\text{mol/l})^3]$ bzw. $[(\text{mol/l})^4]$

Beispiel: Wasserlöslichkeit von Marmor (CaCO₃) $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$

$$L_p = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \Rightarrow 7 \text{ mg}$$

2.2.6 Enthalpie und Entropie von Mischphasen, z.B. Lösungen

$$H_{\text{vor Mischung}} = \sum n_i h_i \neq H_{\text{nach Mischung}}; \quad S_{\text{vor Mischung}} = \sum n_i s_i \neq S_{\text{nach Mischung}}$$

(h_i, s_i : molare Enthalpie bzw. Entropie, n : Stoffmenge)

aufgrund der Änderung zwischenmolekularer Kräfte beim Mischvorgang.

Verdünnungsenthalpie: ΔH bei Zugabe von Lösungsmittel

Lösungsenthalpie: ΔH bei Zugabe von zu lösender Substanz

$$\text{Mischungsentropie: } \Delta S_{\text{Mischung}} = -R \sum x_i \ln x_i + \Delta S^{\text{extra}} \quad x_i = n_i/n_{\text{ges}} \quad \text{Molenbruch}$$

2.3 Reaktionskinetik

Versuch: Landoltsche Zeitreaktion

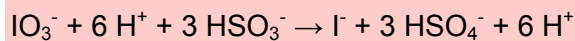
In drei Bechergläsern wird eine saure KIO_3 -Lösung, versetzt mit einigen Tropfen Stärkelösung, vorgelegt. In jedes der Bechergläser wird eine saure Hydrogensulfit-Lösung zugegeben, wobei in jedes Becherglas eine andere Menge an Hydrogensulfit zugegeben wird.

Nach unterschiedlichen Zeiten beobachtet man in allen Bechergläsern, wie die zunächst farblose Lösung schlagartig dunkelblau wird.

Erklärung:

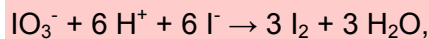
Es laufen 2 Redoxreaktionen ab.

Das Iodat reagiert mit dem Hydrogensulfit nach der Reaktionsgleichung



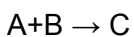
Diese Reaktion läuft relativ langsam ab.

Ist das Hydrogensulfit verbraucht, reagiert das überschüssige Iodat mit dem zuvor gebildeten Iodid nach der sehr schnell ablaufenden Reaktion



die beobachtete intensive Blaufärbung ist auf die Bildung des Iodstärkekomplexes zurückzuführen, die Zeit bis zum Auftreten der Blaufärbung hängt von der zugegebenen Menge an Hydrogensulfit ab.

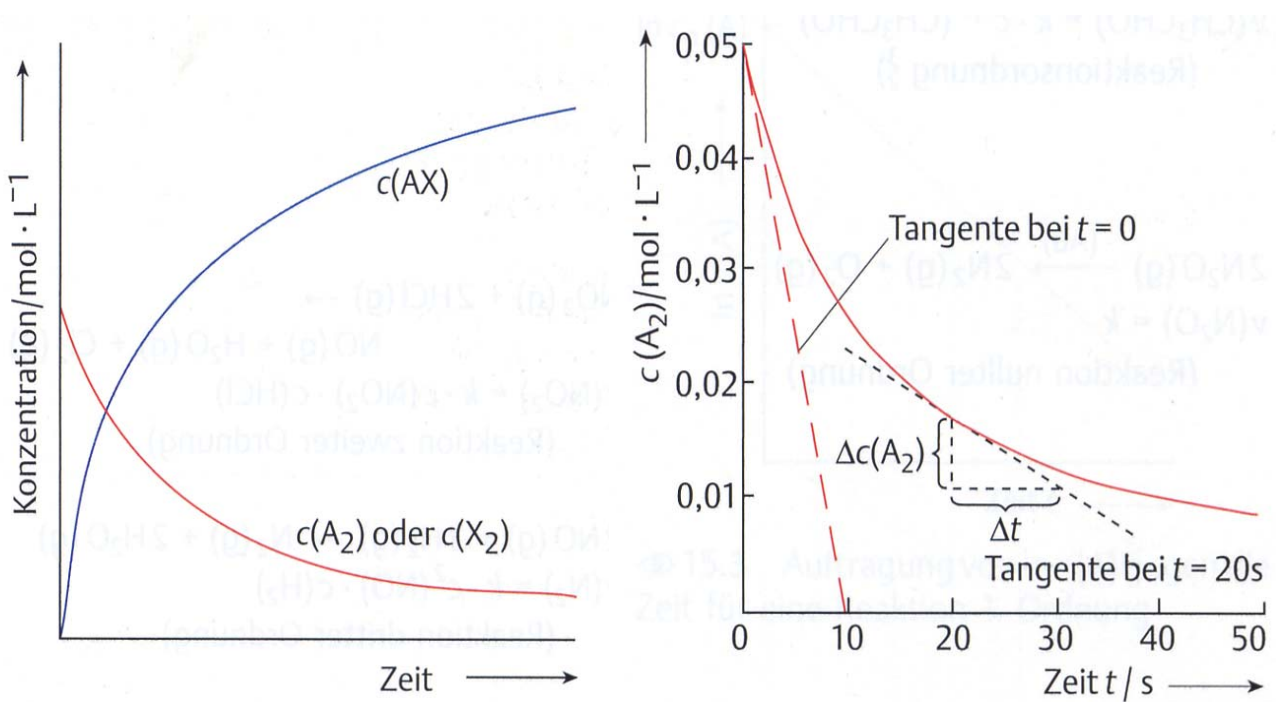
2.3.1 Zeitgesetze



$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit } \dot{\omega}_C = \frac{d[\text{C}]}{dt} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt}$$

(= Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit)

abhängig von Konzentrationen und Temperatur; Zeitgesetz: funktionaler Zusammenhang.



Konzentrations-Zeit-Diagramm. Die Steigung einer Tangente ist die Momentangeschwindigkeit, die Steigung einer Sekante ist die Durchschnittsgeschwindigkeit

Reaktion erster Ordnung: $\dot{\omega}_c = k(T) \cdot [A]$

Reaktion zweiter Ordnung: $\dot{\omega}_c = k(T) \cdot [A][B]$

Verallgemeinerung: Reaktionsordnung (Summe aller Exponenten) wird experimentell bestimmt.

Elementarreaktion: Reaktion läuft molekular so ab, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt.

z. B. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ keine Elementarreaktion; $\dot{\omega}_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot [\text{H}_2]^a [\text{O}_2]^b$

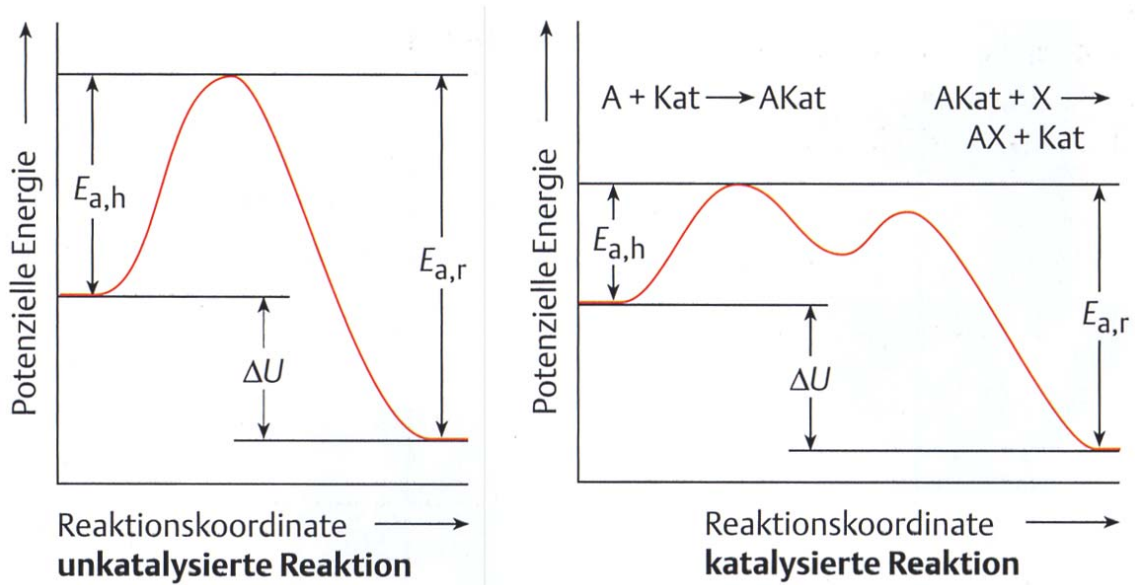
$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Elementarreaktion; $\dot{\omega}_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot [\text{H}][\text{OH}]$

Temperaturabhängigkeit: $k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ E_a : Aktivierungsenergie (Arrhenius, 1889)

2.3.2 Mechanismus chemischer Reaktionen

Genauer molekularer Ablauf einer chemischen Reaktion \Leftrightarrow Elementarreaktionen

Aktiver Komplex: Kurzzeitiger Übergangszustand während des Ablaufs einer chemischen Reaktion



Energetischer Verlauf einer einstufigen Reaktion (links) und energetischer Verlauf einer zwei-stufigen (katalysierten) Reaktion (rechts)

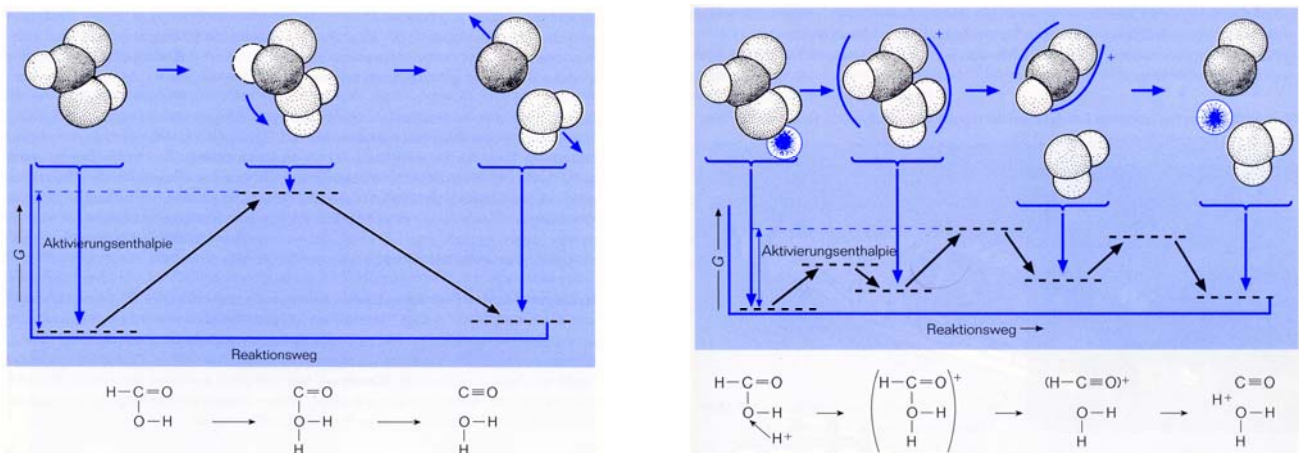
Radikalreaktionen: $A:B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$ Teilchen mit einzelnen ungepaarten Elektronen heißen Radikale und sind sehr reaktiv (z. B. $H\cdot$, $\cdot OH$, $\cdot O$).

Ionische Reaktionen: $A:B \rightleftharpoons A^+ + B^-$

2.3.3 Katalyse

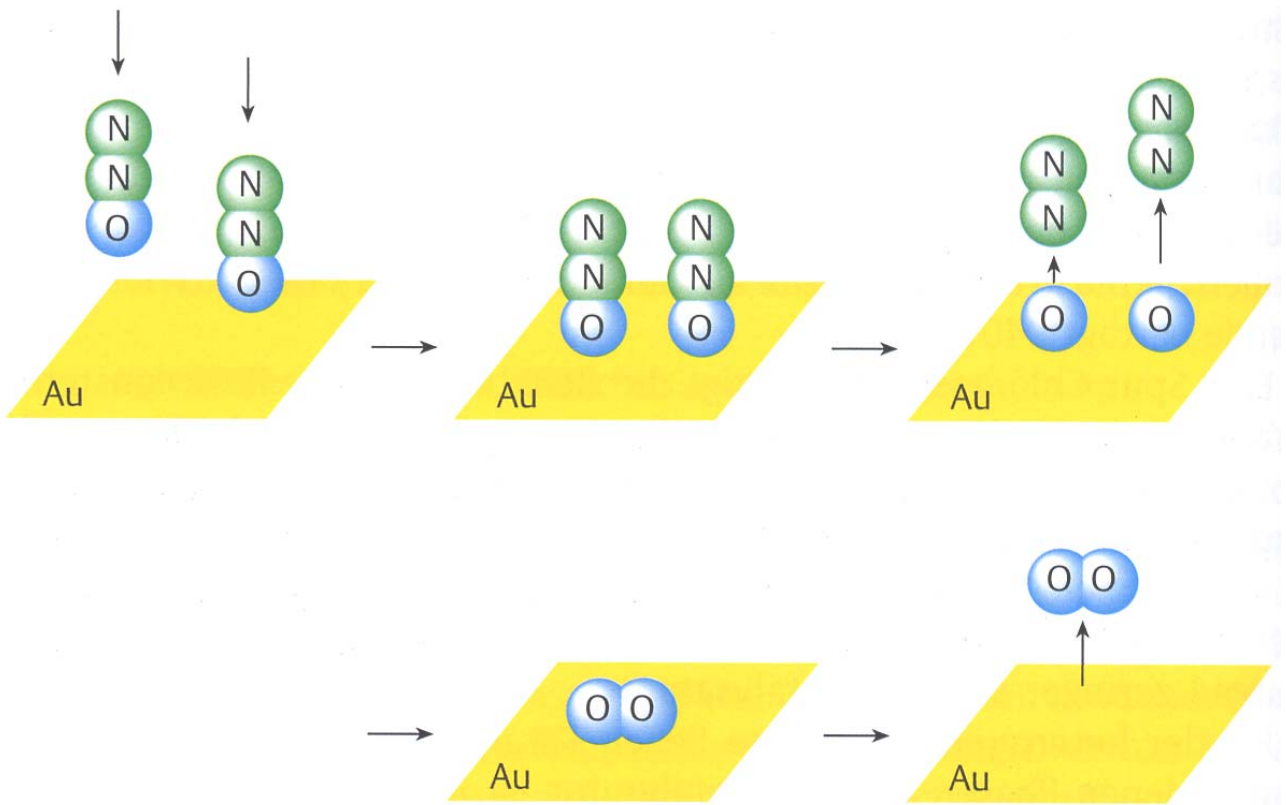
Katalysatoren verringern E_a

Homogene Katalyse



Zersetzung von Ameisensäure zu Wasser und Kohlenmonoxid ohne Katalysator (links) und unter der Wirkung konzentrierter Säure als Katalysator (rechts)

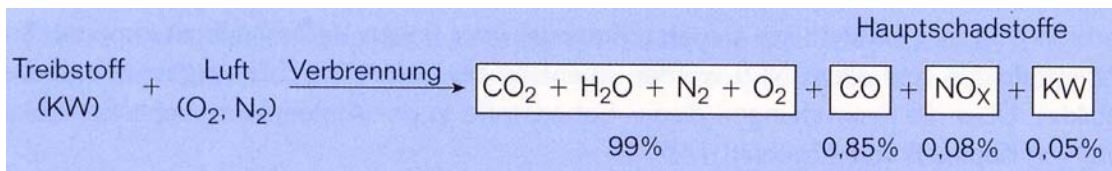
Heterogene Katalyse: Reaktionspartner und Katalysator in verschiedenen Phasen (z. B. Gas/ Feststoff)



Aktivierung von N₂O-Molekülen an der Oberfläche von Gold

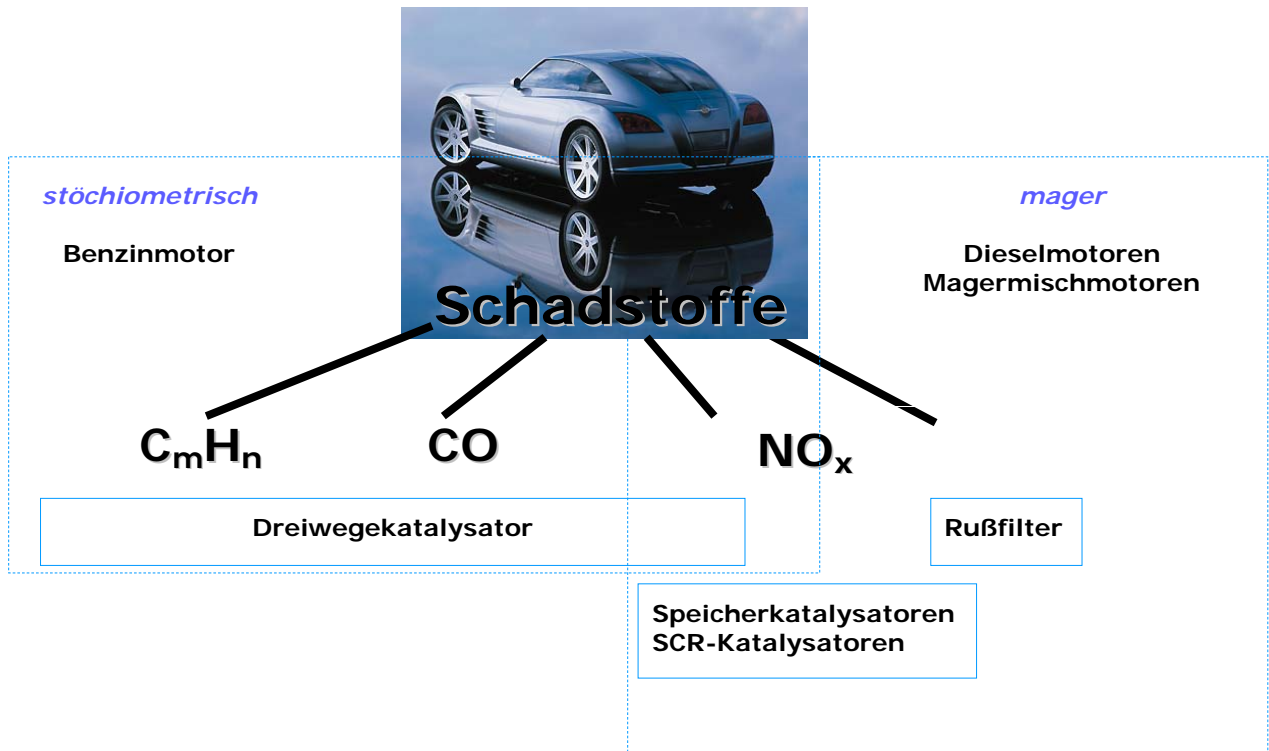
Wichtige Anwendung der heterogenen Katalyse: Verfahren zur Reinigung der Abgase bei der motorischen Verbrennung

Schadstoffe:



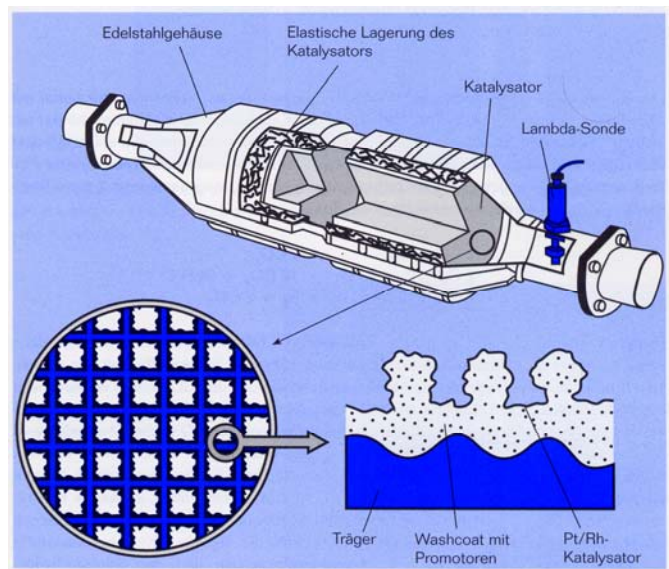
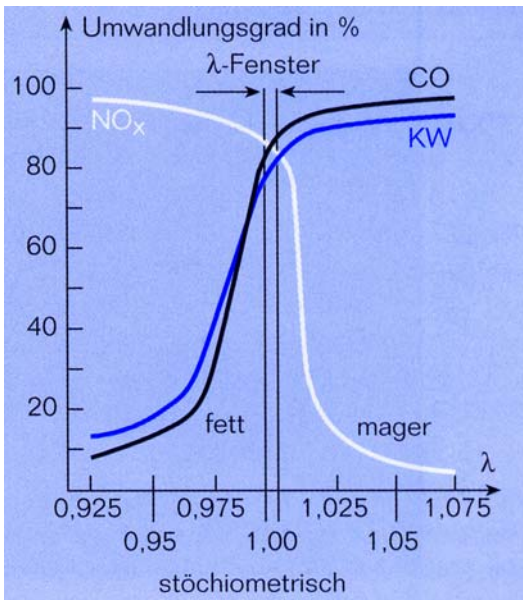
Verbrennungsreaktionen im Ottomotor; Volumenanteile (schematische Darstellung)

Mögliche Betriebsweisen des Motors:



Reinigungsverfahren:

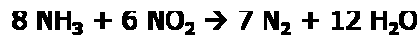
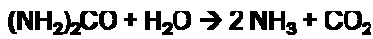
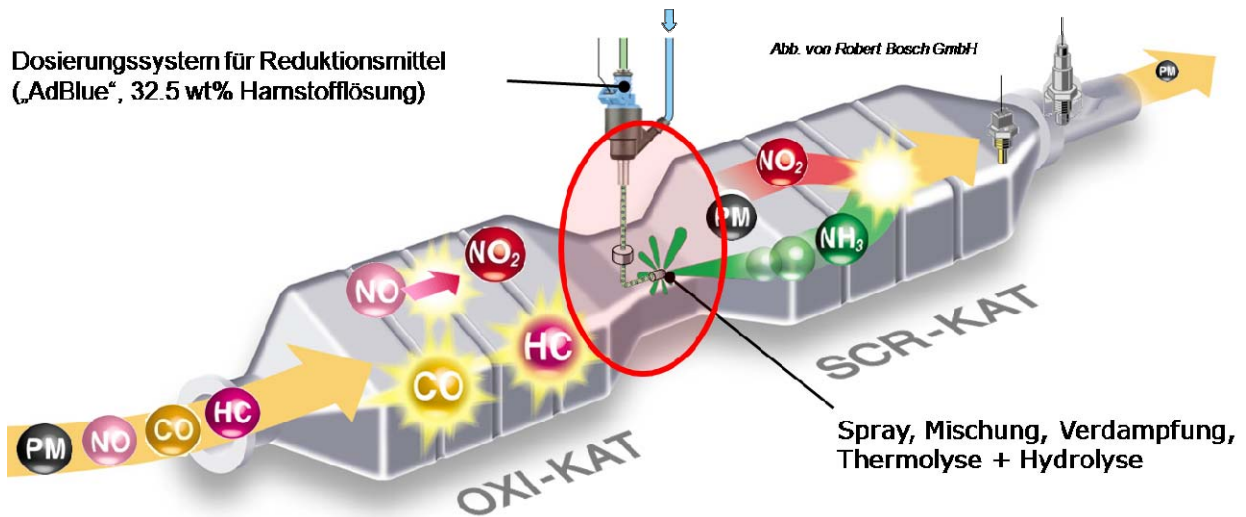
a) Dreibegekatalysator



Umwandlungsgrad der drei Hauptschadstoffe und λ -Fenster (links) und Aufbau eines Abgaskatalysators (rechts)

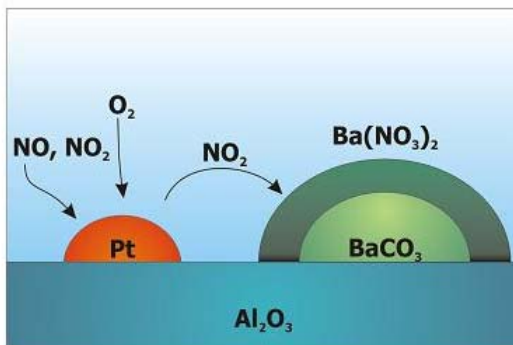
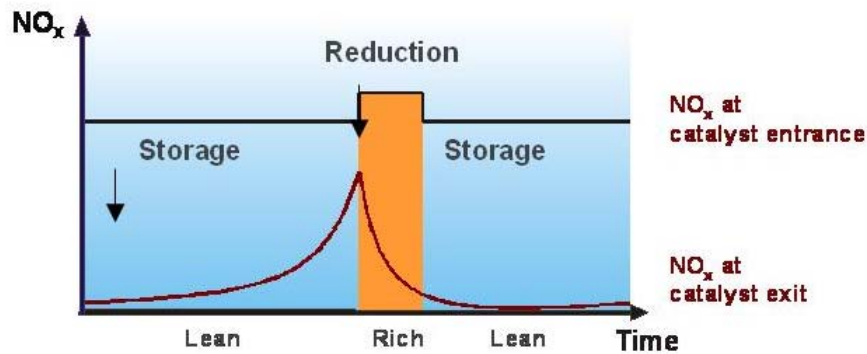
b) Verringerung der Stickoxidemissionen in Kfz durch Abgasnachbehandlung:
Selektive Katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR)

Dosierungssystem für Reduktionsmittel („AdBlue“, 32.5 wt% Harnstofflösung)

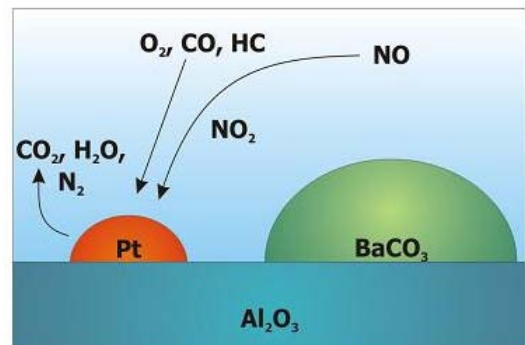


Prinzip der Harnstoff-SCR zur Reduktion der Stickoxidemissionen in Kraftfahrzeugen, die mit Diesel- oder mageren Ottomotoren betrieben werden

c) Verringerung der Stickoxidemissionen in Kfz durch Abgasnachbehandlung:
Speicherkatalysator



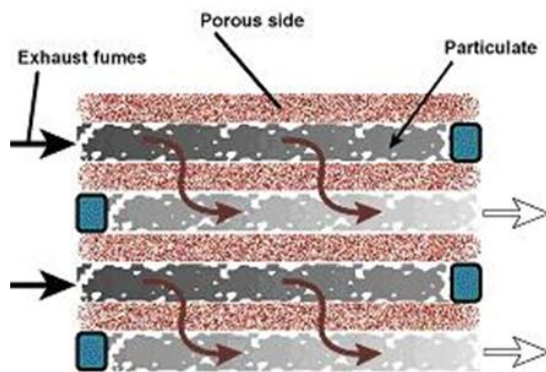
Magerphase (lean) = O₂ – Überschuss



Fettphase (rich) = O₂ – Mangel

d) Reduzierung der Partikelemissionen: Rußfilter

Keramische Filter aus Siliziumkarbid oder Kordierit sammeln die Partikel



Problem: Regenerierung der Filter

- Oxidation des Rußes verlangt 600°C (wesentlich höher als Abgastemperatur)
- Verwendung eines Katalysators, aber ungenügender Kontakt zwischen Ruß und Katalysator

2.4 Säure/Basen-Reaktionen (Protolysen)

2.4.1 Allgemeines

Beispiele für Säuren:

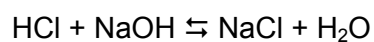
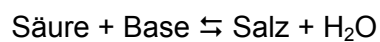
Salzsäure	HCl
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄
Salpetersäure	HNO ₃
Kohlensäure	H ₂ CO ₃

Beispiele für Basen:

Ätznatron	NaOH
Ätzkali	KOH
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂
Aluminiumhydroxid	Al(OH) ₃
Ammoniak	NH ₃
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃

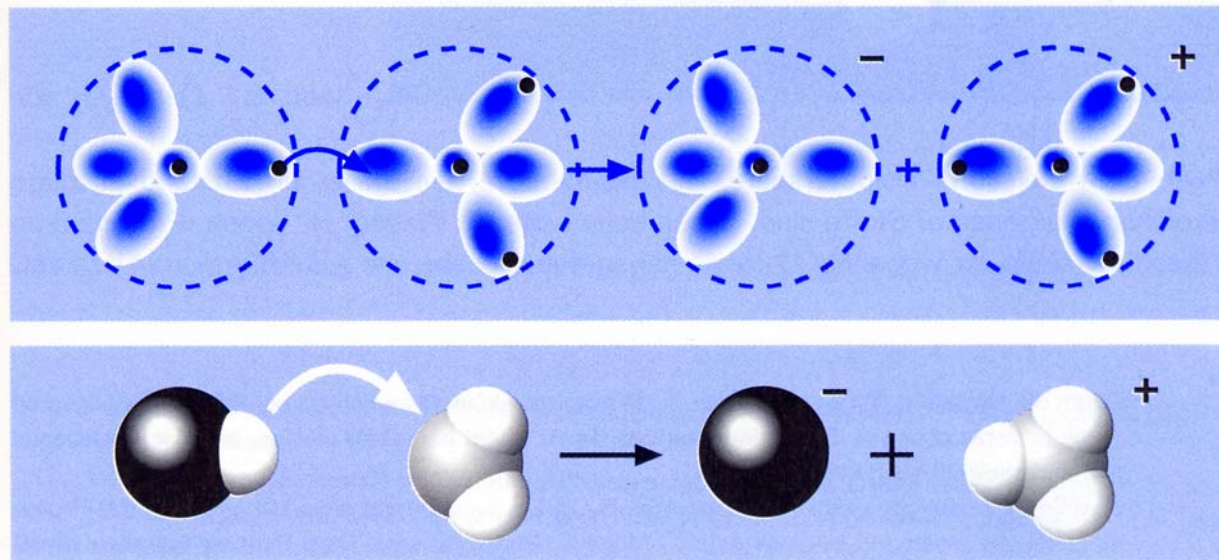
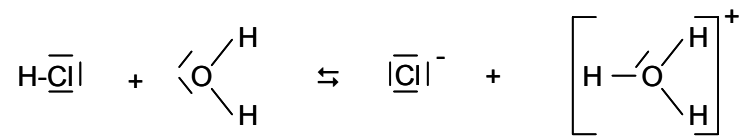
Eine Säure ist eine Wasserstoffverbindung, die in einer wässrigen Lösung unter Bildung von H⁺(aq) dissoziiert, wobei die H⁺(aq) für die sauren Eigenschaften der Lösung verantwortlich sind.

Eine Base ist eine Hydroxidverbindung, die in wässriger Lösung unter Bildung von OH⁻-Ionen dissoziiert, wobei diese Ionen für die alkalische Reaktion der Lösung verantwortlich sind.

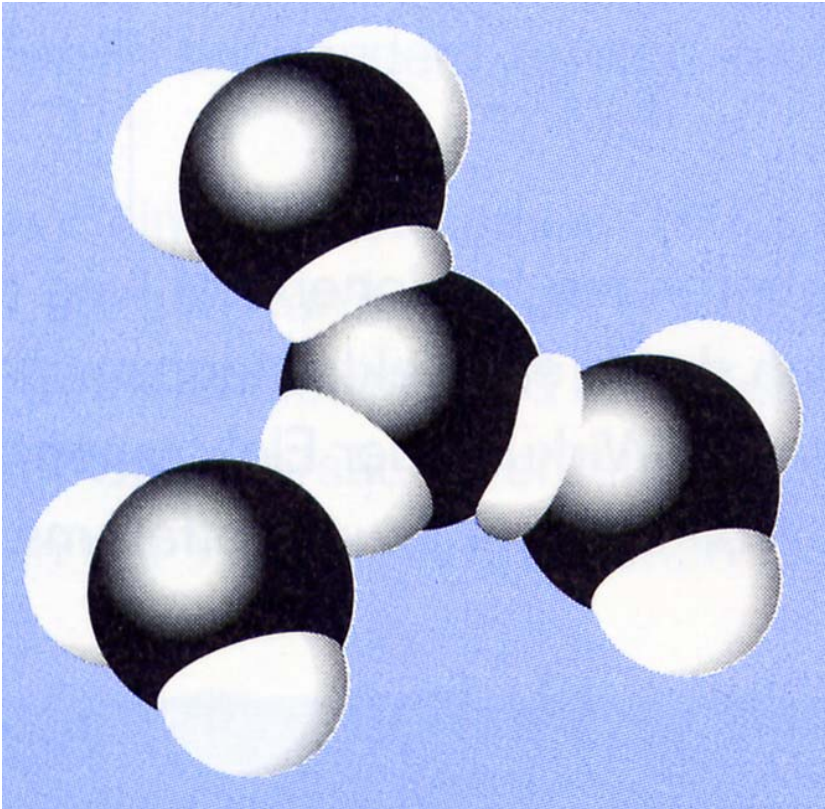


2.4.2 Säure/Base - Begriff nach Brønsted

Beispiel:

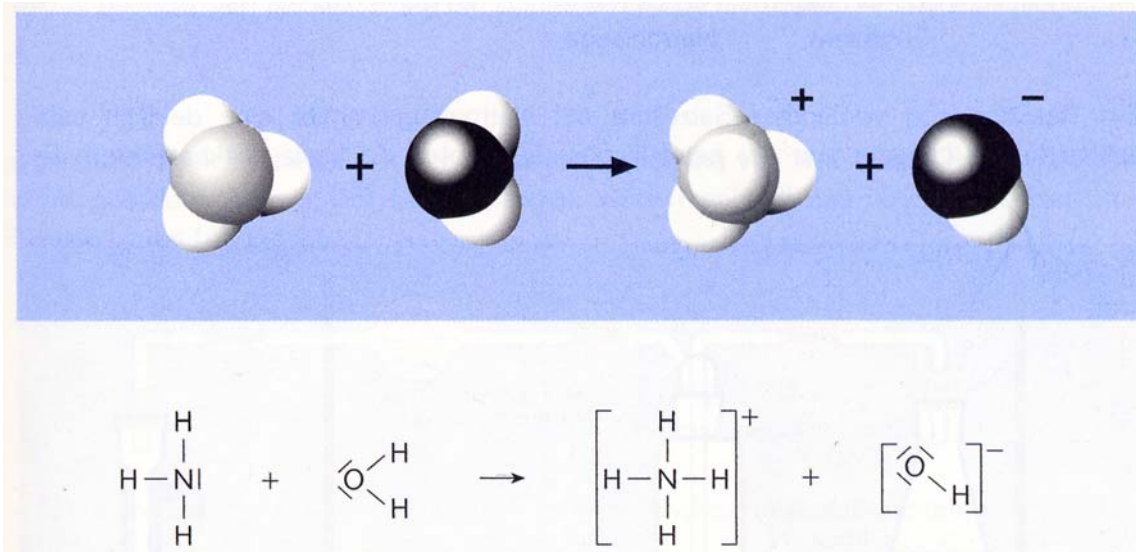


Hydronium-Ion (H_3O^+) umgibt sich über Wasserstoffbrücken mit H_2O -Molekülen (H_9O_4^+)



Das H_9O_4^+ -Ion

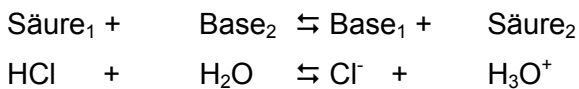
Beispiel für eine Base: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



Definition: Säure = Protonen- Donator
 Base = Protonen- Akzeptor

Wasser verhält sich gegenüber Säuren als Base und gegenüber Basen als Säure; es ist ein Ampholyt.

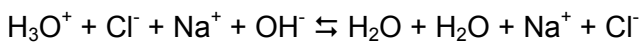
Aus einer Säure entsteht eine Base und umgekehrt:



Säure/Base -Paare

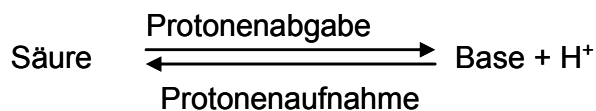
Protolyse: Übertragung von Protonen

Beispiel:

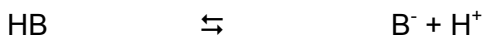
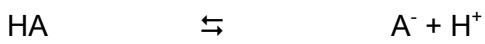


Sauer basisch (Säure)<->(Base) neutral

Protonenübertragungen sind umkehrbar (\rightleftharpoons)

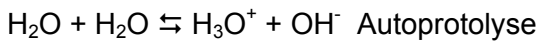


je stärker eine Säure, desto schwächer ihre konjugierte Base



Protolysegleichgewicht: Säure \rightleftharpoons Base + Proton

2.4.3 pH - Wert



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \Rightarrow K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{Ionenprodukt des Wassers}$$

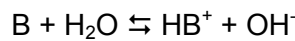
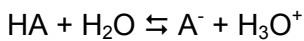
$$K_W \text{ temperaturabhängig} \quad K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \text{saure Lösungen:} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7$$

$$\Rightarrow \text{basische Lösungen:} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{pH} > 7$$

$$\Rightarrow \text{neutral} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 7$$

2.4.4 Stärke von Säuren und Basen



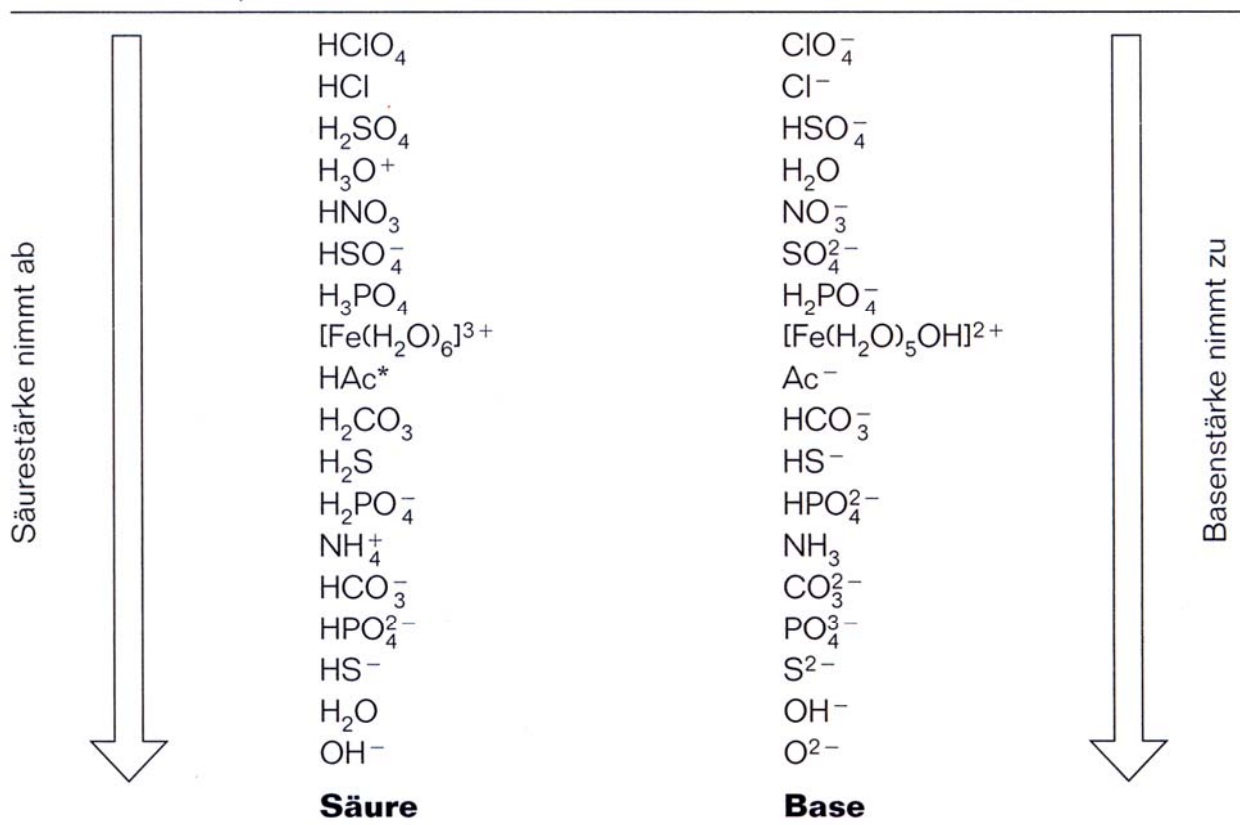
$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Säurekonstante $\text{p}K_S = -\log K_S$

Basenkonstante $\text{p}K_B = -\log K_B$

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14 \quad \text{für ein Säure/Basen-Paar}$$

Beispiele:



* HAc ist eine Abkürzung für die Formel der Essigsäure (H₃CCOOH). Ihre konjugierte Base ist das Acetat-Ion (H₃CCOO⁻).

Säure		Base	pK_S
HClO ₄	Perchlorsäure	ClO ₄ ⁻	-9
HCl	Chlorwasserstoff	Cl ⁻	-6
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	HSO ₄ ⁻	-3
HNO ₃	Salpetersäure	NO ₃ ⁻	-1,32
H ₃ O ⁺	Hydronium-Ion	H ₂ O	0 ¹³
HClO ₃	Chlorsäure	ClO ₃ ⁻	0
HSO ₄ ⁻	Hydrosulfat-Ion	SO ₄ ²⁻	1,92
H ₂ SO ₃	Schweflige Säure	HSO ₃ ⁻	1,96
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	H ₂ PO ₄ ⁻	1,96
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	Hexaqua-Eisen (III)-Ion	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,2
HF	Fluorwasserstoff	F ⁻	3,14
HCOOH	Ameisensäure	HCOO ⁻	3,7
H ₃ CCOOH	Essigsäure	H ₃ CCOO ⁻	4,76
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	Hexaqua-Aluminium-Ion	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	4,9
(H ₂ CO ₃)	Kohlensäure	HCO ₃ ⁻	6,46
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	HS ⁻	7,06
HSO ₃ ⁻	Hydrosulfit-Ion	SO ₃ ²⁻	7,2
H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogenphosphat-Ion	HPO ₄ ²⁻	7,21
HClO	Unterchlorige Säure	ClO ⁻	7,25
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion	NH ₃	9,21
HCN	Blausäure	CN ⁻	9,4
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	Hexaqua-Zink-Ion	[Zn(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	9,66
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Ion	CO ₃ ²⁻	10,40
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	HO ₂ ⁻	11,62
HPO ₄ ²⁻	Hydrogenphosphat-Ion	PO ₄ ³⁻	12,32
HS ⁻	Hydrosulfid-Ion	S ²⁻	12,9
H ₂ O	Wasser	OH ⁻	14
OH ⁻	Hydroxid-Ion	O ²⁻	24

Versuche: 1. Indikatorfarben

Wässrige Lösungen von Indikatoren zeigen eine für den jeweiligen Indikator charakteristische Farbe, die sich bei Zugabe von Säuren oder Basen deutlich ändert.

2. verschiedene Säurekonzentrationen

Mit Hilfe der Indikatoren (oder aber mit Hilfe eines pH-Wert Messgerätes) kann der Einfluss der Konzentration von HCl auf den p_H- Wert sichtbar gemacht und mit CH₃COOH verglichen werden.

3. Pufferwirkung

In Reagenzgläsern werden Wasser und eine Phosphat- Pufferlösung vorgelegt. Durch Zugabe von Säure oder aber Base beobachtet man im Fall des Wassers sofort den Farbumschlag des Indikators, im Fall der mit dem Phosphatpuffer versehenen Lösung schlägt der Indikator erst nach Zugabe großer Menge an Säure oder Base um. Der pH-Wert der mit Phosphatpuffer versehenen Lösung ändert sich also zunächst nicht.

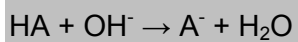
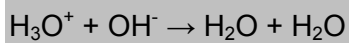
2.4.5 Indikatoren und Pufferlösungen

Indikatoren (pH-Wert): Farbstoffe mit vom pH-Wert abhängiger Farbe

Pufferlösungen: besitzen stabilen pH-Wert, der sich auch bei Zusatz größerer Mengen an Säure oder Base kaum ändert.

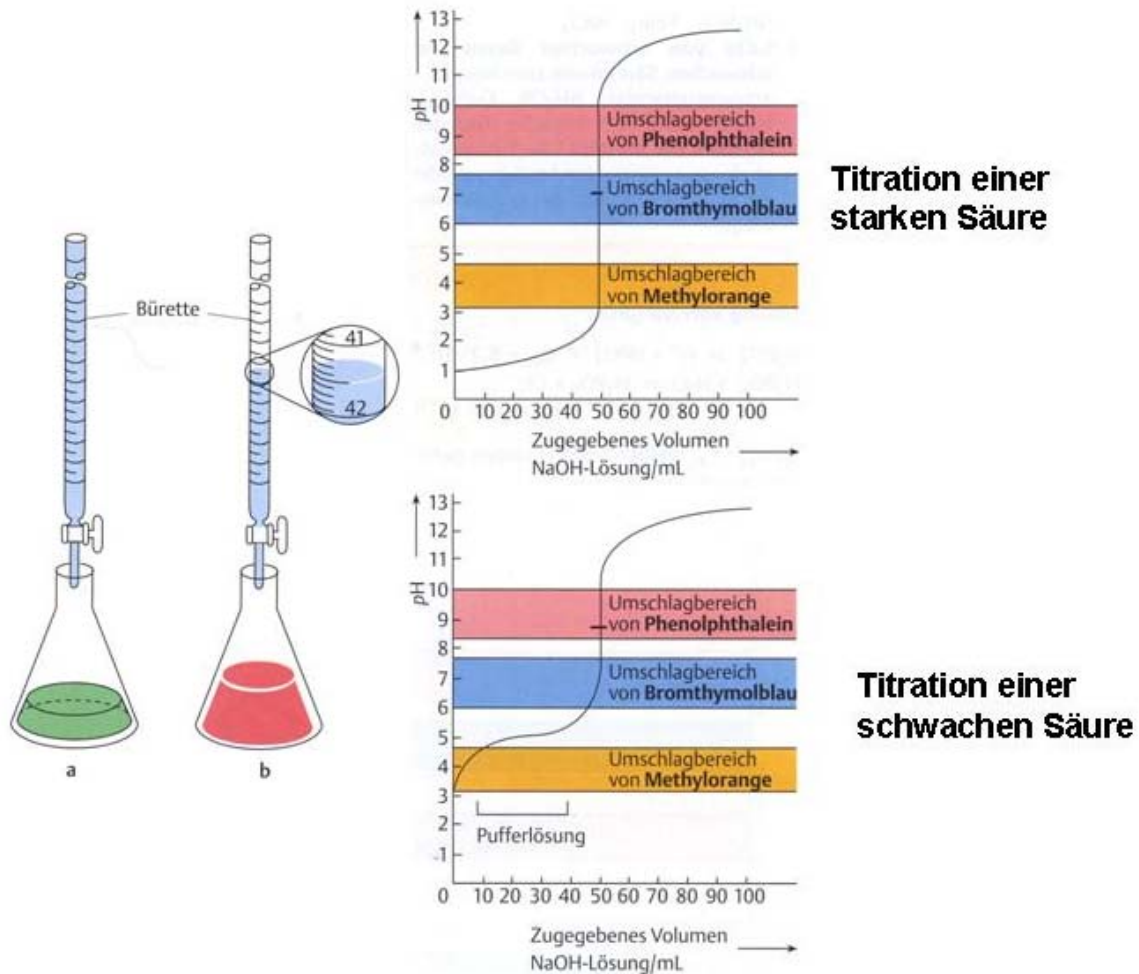
- Acetatpuffer (NaAc, HAc) (pH = 4.5 ... 5)
- Phosphatpuffer (NaH₂PO₄, Na₂HPO₄) (pH = 7)
- Ammoniakpuffer (NH₄Cl, NH₃) (pH = 9 ... 9,5)
- Blut (H₂CO₃, NaHCO₃) (pH ≈ 7,5)

2.4.6 Neutralisation



Zugabe einer Base zu einer Säure

⇒ über Neutralisationen lassen sich bei Anwesenheit von Indikatoren (Farbumschlag) Konzentrationen von Säuren bzw. Basen messen (Titration).

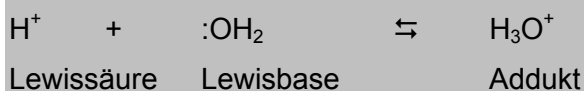


Titrationenkurven (darin eingezeichnet die Umschlagsgebiete dreier Indikatoren)

2.4.7 Lewis -Säuren und -Basen

Säure: Elektronenpaar- Akzeptor

Base: Elektronenpaar- Donator



2.5 Komplexreaktionen

2.5.1 Allgemeines

bisher: Verbindungen 1. Ordnung: binäre Verbindungen, nur aus Atombindungen bestehende Verbindungen, z.B. CHCl_3

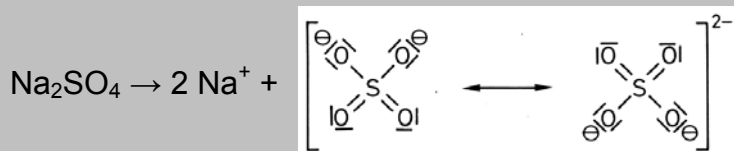
Alle anderen:

Verbindungen höherer Ordnung = Komplexverbindung, Koordinationsverbindung:

An einem Zentralatom (Zentralion) werden andere Atome oder Atomgruppen (bzw. Ionen), die so genannten Liganden, angelagert und durch elektrostatische Wechselwirkung oder koordinative Bindung gebunden.

2.5.2 Komplexbindung an Nichtmetallion

z.B. Salze sauerstoffhaltiger Säuren



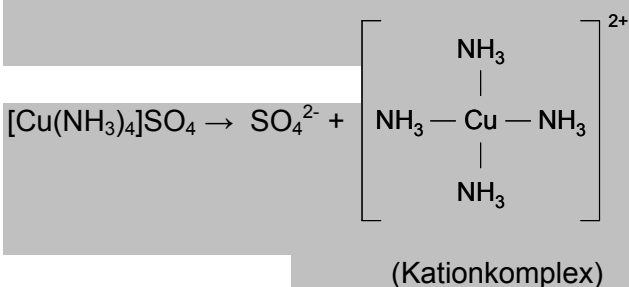
Ein Komplex ist eine elektrisch geladene Atomgruppe $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{ClO}_3]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, gemeinsames Elektronenpaar stammt von Zentralatom.

2.5.3 Komplexbildung am Metallion

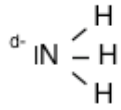
Versuch: Reaktion von CuSO_4 mit NH_3

Eine Lösung von CuSO_4 in Wasser zeigt eine blassblaue Färbung. Bei Zugabe von konzentriertem Ammoniak fällt der Tetramin-Kupfer(II)-Sulfat-Komplex aus, die tiefblaue Farbe ist deutlich zu erkennen.

Tetramin-Kupfer (II)-Sulfat:

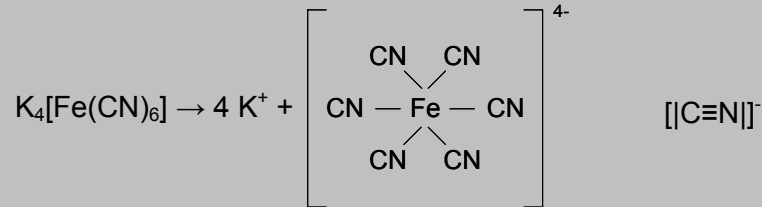


Entsteht aus $\text{CuSO}_4 +$



Elektronenpaar kommt von Liganden

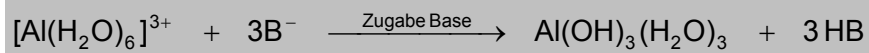
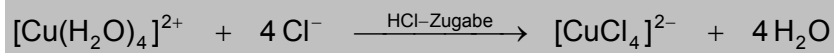
Kalium Hexacyanoferrat (II) (gelbes Blutlaugensatz)



(Anionkomplex)

2.5.4 Beispiele für Komplexreaktionen

Ligandenaustausch



Aquakomplex

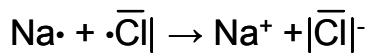
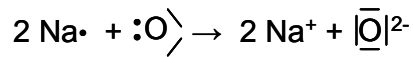
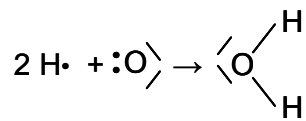
elektrisch neutrales Hydroxid (schwerlöslich. Niederschlag)

Kationensäure

Fällungs/Niederschlagsreaktionen

2.6 Redoxreaktionen

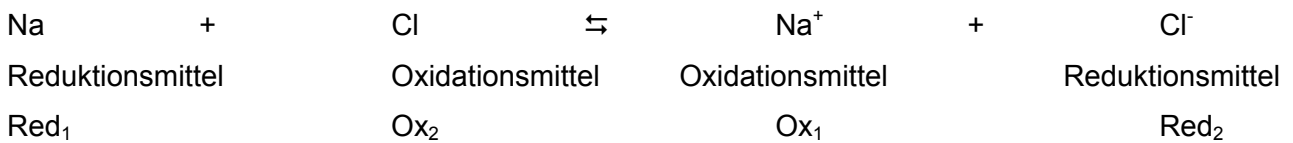
2.6.1 Begriffe



Oxidation ist Elektronenentzug

Reduktion ist Elektronenzufuhr.

Ein Redoxvorgang ist eine Elektronenverschiebung.

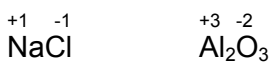


Redoxpaar: Red → Ox + n e⁻

Redoxvorgang: Red₁ + Ox₂ → Ox₁ + Red₂

Oxidationszahl (OZ) gibt an, welche Ladung ein Element in einer Verbindung tragen würde, wenn alle am Aufbau dieser Verbindung beteiligten Elemente in Form von Ionen vorlägen. Das bindende Elektronenpaar zählt zum elektronegativeren Element.

Beispiele:



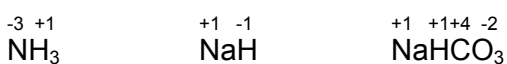
einatomige Ionen: OZ = Ladung Na^+

neutrale Moleküle: $\sum \text{OZ} = 0$ H_2O

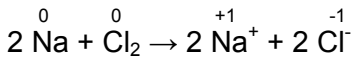
Komplexion: $\sum \text{OZ} = \text{Ladung}$ $[\text{SO}_4]^{2-}$

Regeln:

freie Elemente	OZ = 0
Metalle	OZ > 0
B, Si	OZ > 0
F	OZ = -1
H	OZ = +1
O	OZ = -2



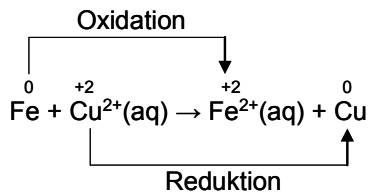
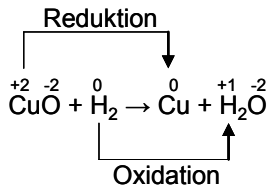
2.6.2 Redoxreaktionen - Beispiele



(Na \rightarrow Na⁺ = Ox / Cl \rightarrow Cl⁻ = Red)

Oxidation: OZ nimmt zu (Na⁰ \rightarrow Na⁺)

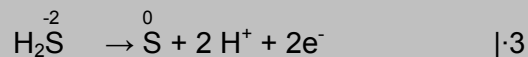
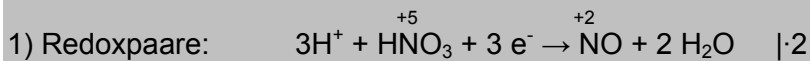
Reduktion: OZ nimmt ab (Cl₂⁰ \rightarrow 2 Cl⁻)



Ein Reduktionsmittel (Red₁) überträgt Elektronen nur auf Oxidationsmittel (Ox₂), die stärker sind (leichter Elektronen binden) als sein konjugiertes Oxidationsmittel (Ox₁).

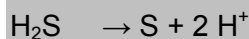
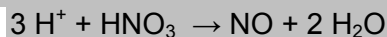
Aufstellen von Reaktionsgleichungen:

Beispiel: Salpetersäure (HNO₃) reagiert mit Schwefelwasserstoff (H₂S) in saurer Lösung zu Schwefel (S) und Stickstoffmonoxid (NO).

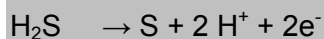
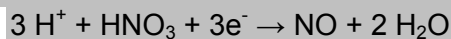


2) Bilanzieren der Atome, deren OZ sich ändert

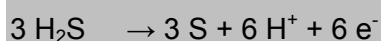
3) (saure Lösung): für jedes benötigte „O“ Atom wird ein H₂O-Molekül verwendet; für jedes H-Atom wird ein H⁺ verwendet.



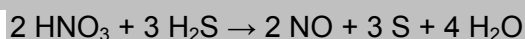
4) Zufügen von e⁻ zur Ladungsbilanzierung



5) Bilanziere Anzahl der Elektronen in beiden Redoxpaaren (kleinstes gemeinsames Vielfaches): 6



6) Addiere beide Teilgleichungen



7.) Überprüfe Bilanz

2.6.3 Redoxpotential

Versuche: 1. Spannungsreihe

In 3 mit CuSO_4 -Lösung gefüllte Porzellanschalen werden

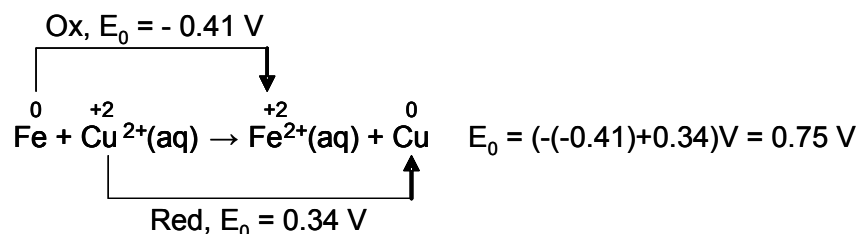
- a) ein Fe-Blech
 - b) ein Zn-Blech
 - c) ein Ag-Blech
- hineingelegt.

Man beobachtet, dass sich im Fall

- a) Cu abscheidet,
- b) Cu abscheidet,
- c) nichts verändert.

2. Cu/Fe-Element

In der unten abgebildeten Versuchsanordnung wird das Normalpotential des Cu/Fe- Elements gemessen. Die in der Vorlesung verwendete Apparatur unterscheidet sich von der in der Abbildung lediglich dadurch, dass ein Fe- Stift in eine 1-molare FeSO_4 - Lösung eintaucht. Die am Voltmeter angezeigte Spannung entspricht genau dem aus der Spannungsreihe (siehe unten) folgenden Wert von 0,75 V.

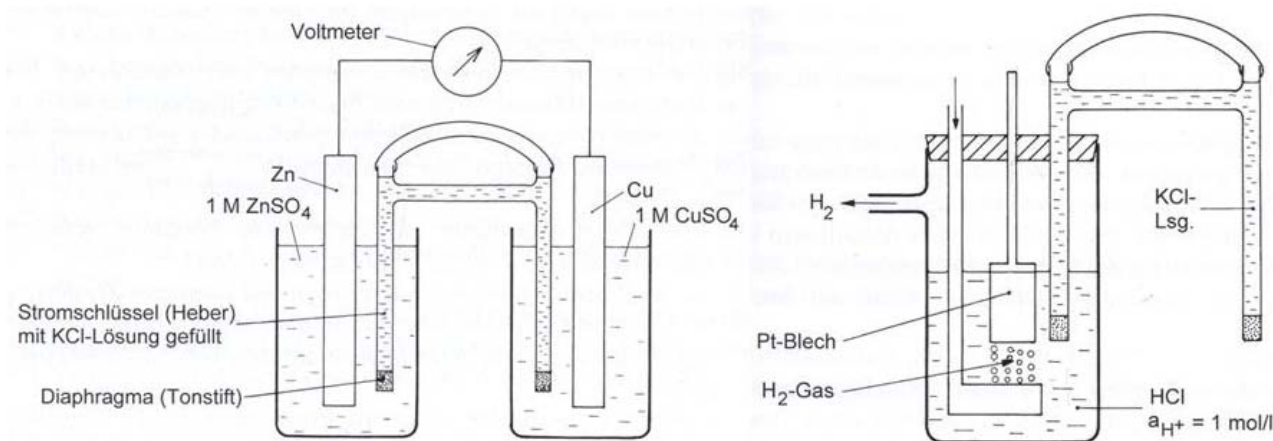


3. Normalwasserstoffelektrode

In der eben verwendeten Versuchsanordnung wird der in die FeSO_4 - Lösung eingetauchte Fe- Stift durch die unten abgebildete Normal- Wasserstoffelektrode ersetzt. Diese Elektrode besteht aus einem von H_2 bei Umgebungsdruck umspülten Pt- Blech, das in eine Säure mit $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$ eintaucht. Nach kurzer Zeit wird am Voltmeter das Normalpotential von Cu (0,34 V) abgelesen.

Messung des Elektronenübergangs durch Messung eines Stromes, wenn beide Teilvorgänge örtlich getrennt werden.

Spannung (Potentialdifferenz) zwischen Elektroden ist messbar.



Messung der Spannung bzw. Stromstärke zwischen zwei Metallelektroden.

Die Halbzellen sind mit einem Stromschlüssel leitend miteinander verbunden. (links)

Wasserstoffelektrode (rechts)

Am Zinkblech: Zn^{2+} -Ionen gehen in Lösung (Anode)

Kupferelektrode: Entladung von Cu^{2+} -Ionen (Kathode)

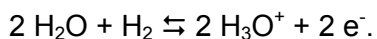
Elektronen wandern über den Draht (das Amperemeter), in den Stromschlüssel (gesättigte KCl-Lösung) wandern Zn^{2+} -Ionen, aus dem Stromschlüssel treten K^+ -Ionen in die CuSO_4 -Lösung über, da diese an Ionen verarmt.

Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den Elektroden messbar.

Hier: Zn- Elektrode negativer Pol (Elektronen wandern von hier zum Kupferblech (0.8 V bei 1M-Lösung))

Galvanische Zelle = Kombination zweier Halbzellen (Stromquelle)

Aufstellen einer Spannungsreihe (Redoxreihe) mittels Normalwasserstoffelektrode (Pt, von H_2 unter Atmosphärendruck umspült, in Lösung mit $\text{pH}=0$ oder $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{M}$).



Reduzierte Form	\rightleftharpoons Oxidierte Form	$+ z e^-$	Standardpotential E° in V
Li	$\rightleftharpoons Li^+$	$+ e^-$	-3,04
K	$\rightleftharpoons K^+$	$+ e^-$	-2,92
Ba	$\rightleftharpoons Ba^{2+}$	$+ 2e^-$	-2,90
Ca	$\rightleftharpoons Ca^{2+}$	$+ 2e^-$	-2,87
Na	$\rightleftharpoons Na^+$	$+ e^-$	-2,71
Mg	$\rightleftharpoons Mg^{2+}$	$+ 2e^-$	-2,36
Al	$\rightleftharpoons Al^{3+}$	$+ 3e^-$	-1,68
Mn	$\rightleftharpoons Mn^{2+}$	$+ 2e^-$	-1,19
Zn	$\rightleftharpoons Zn^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,76
Cr	$\rightleftharpoons Cr^{3+}$	$+ 3e^-$	-0,74
S^{2-}	$\rightleftharpoons S$	$+ 2e^-$	-0,48
Fe	$\rightleftharpoons Fe^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,41
Cd	$\rightleftharpoons Cd^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,40
Co	$\rightleftharpoons Co^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,28
Sn	$\rightleftharpoons Sn^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,14
Pb	$\rightleftharpoons Pb^{2+}$	$+ 2e^-$	-0,13
Fe	$\rightleftharpoons Fe^{3+}$	$+ 3e^-$	-0,036
$H_2 + 2 H_2O$	$\rightleftharpoons 2 H_3O^+$	$+ 2e^-$	0
Sn^{2+}	$\rightleftharpoons Sn^{4+}$	$+ 2e^-$	+0,15
Cu^+	$\rightleftharpoons Cu^{2+}$	$+ e^-$	+0,15
$SO_2 + 6 H_2O$	$\rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4 H_3O^+$	$+ 2e^-$	+0,17
Cu	$\rightleftharpoons Cu^{2+}$	$+ 2e^-$	+0,34
Cu	$\rightleftharpoons Cu^+$	$+ e^-$	+0,52
$2 I^-$	$\rightleftharpoons I_2$	$+ 2e^-$	+0,54
$H_2O_2 + 2 H_2O$	$\rightleftharpoons O_2 + 2 H_3O^+$	$+ 2e^-$	+0,68
Fe^{2+}	$\rightleftharpoons Fe^{3+}$	$+ e^-$	+0,77
Ag	$\rightleftharpoons Ag^+$	$+ e^-$	+0,80
Hg	$\rightleftharpoons Hg^{2+}$	$+ 2e^-$	+0,85
$NO + 6 H_2O$	$\rightleftharpoons NO_3^- + 4 H_3O^+$	$+ 3e^-$	+0,96
$2 Br^-$	$\rightleftharpoons Br_2$	$+ 2e^-$	+1,07
$6 H_2O$	$\rightleftharpoons O_2 + 4 H_3O^+$	$+ 4e^-$	+1,23
$2 Cr^{3+} + 21 H_2O$	$\rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14 H_3O^+$	$+ 6e^-$	+1,33
$2 Cl^-$	$\rightleftharpoons Cl_2$	$+ 2e^-$	+1,36
$Pb^{2+} + 6 H_2O$	$\rightleftharpoons PbO_2 + 4 H_3O^+$	$+ 2e^-$	+1,46
Au	$\rightleftharpoons Au^{3+}$	$+ 3e^-$	+1,50
$Mn^{2+} + 12 H_2O$	$\rightleftharpoons MnO_4^- + 8 H_3O^+$	$+ 5e^-$	+1,51
$3 H_2O + O_2$	$\rightleftharpoons O_3 + 2 H_3O^+$	$+ 2e^-$	+2,07
$2 F^-$	$\rightleftharpoons F_2$	$+ 2e^-$	+2,87

Das Standardpotential E^0 ist das gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode gemessene Potential eines Redoxpaares im Standardzustand (25°C, 1 atm, Konz. aller Reaktanden 1 mol/l).

Das Normalpotential des Gleichgewichts



hängt von den Konzentrationen von Red und Ox ab:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad F = \text{Faraday-Konstante} = N_A \cdot e = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C/mol} = [\text{As/mol}]$$

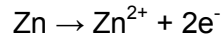
Nernst'sche Gleichung

2.7 Elektrochemie

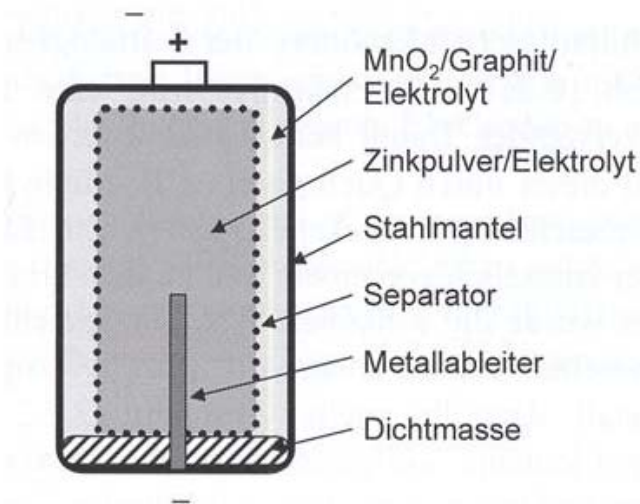
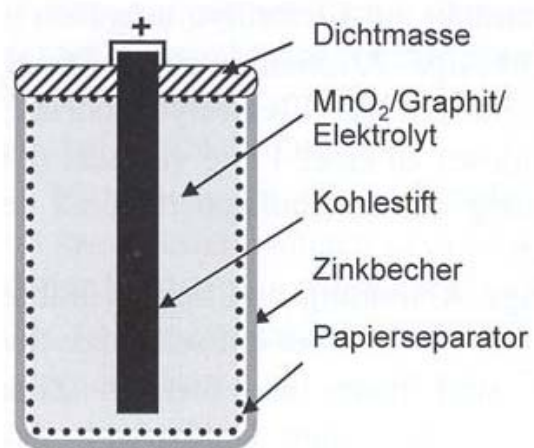
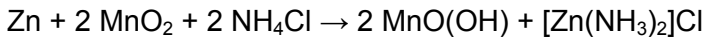
2.7.1 Primärbatterien

Zink-Kohle-Batterie (Le Clanché-Zelle)

Anode (-) Zinkblech

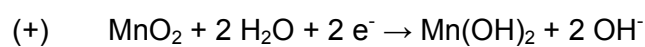
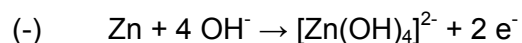


Kathode (+) Braunstein/Graphitstift (MnO_2) $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$



Handelsübliche Zink/Kohlebatterien (links) und Aufbau der Leclanché (rechts oben) und der Alkali/Mangan-Zelle (rechts unten)

Alkali-Mangan-Batterie



+Folge- und Nebenreaktionen

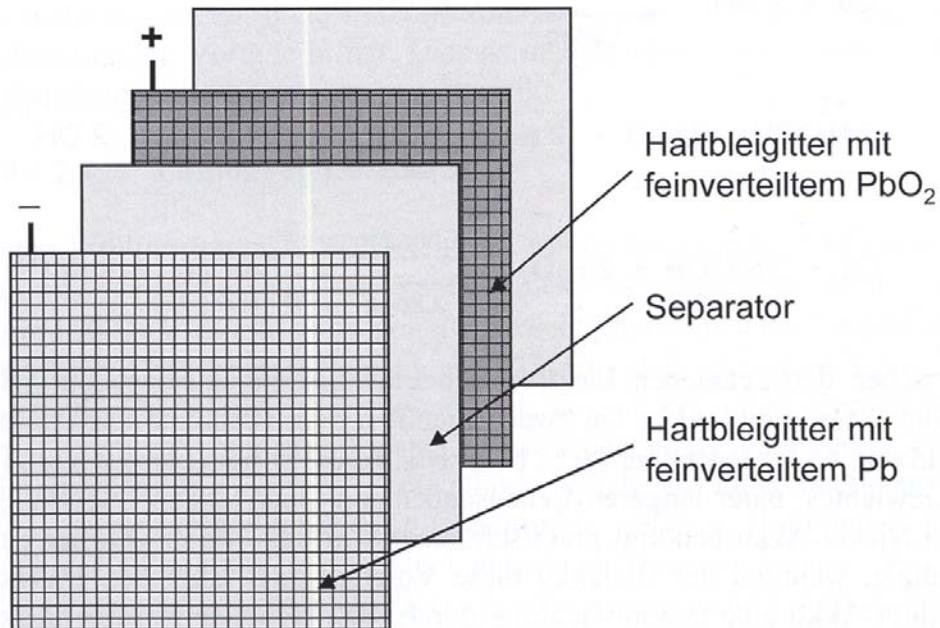
Vorteil gegenüber der Zink/Kohle-Batterie: H_2O wird verbraucht (ist trocken)

Heute wieder aufladbar; $E = 1.5 \text{ V}$

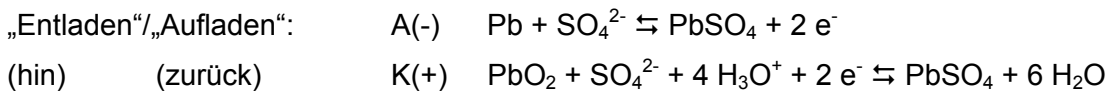
2.7.2 Sekundärbatterien (Akkumulatoren)

„Aufladen“ der Batterie durch Stromumkehr möglich.

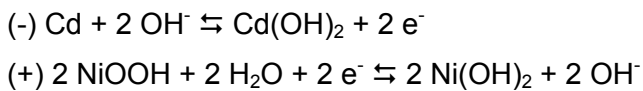
Bleiakku (Autobatterie)



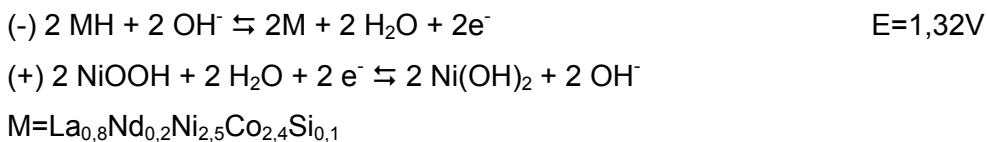
Bleiakkumulator (nach Pauling)



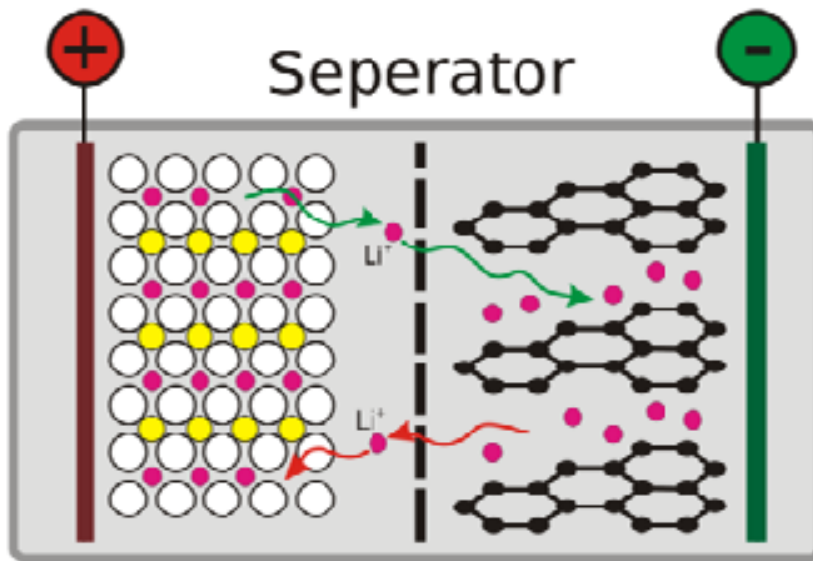
Nickel-Cadmium-Akku: (NiCd)



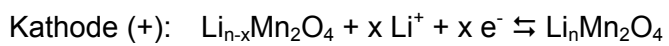
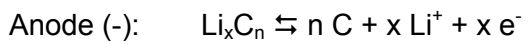
Nickel-Metallhydrid-Akku (NiMH)



Lithium-Ionen-Akkumulator(sehr hohe Energiedichte)



Schema eines Li-Ionen-Akkumulators



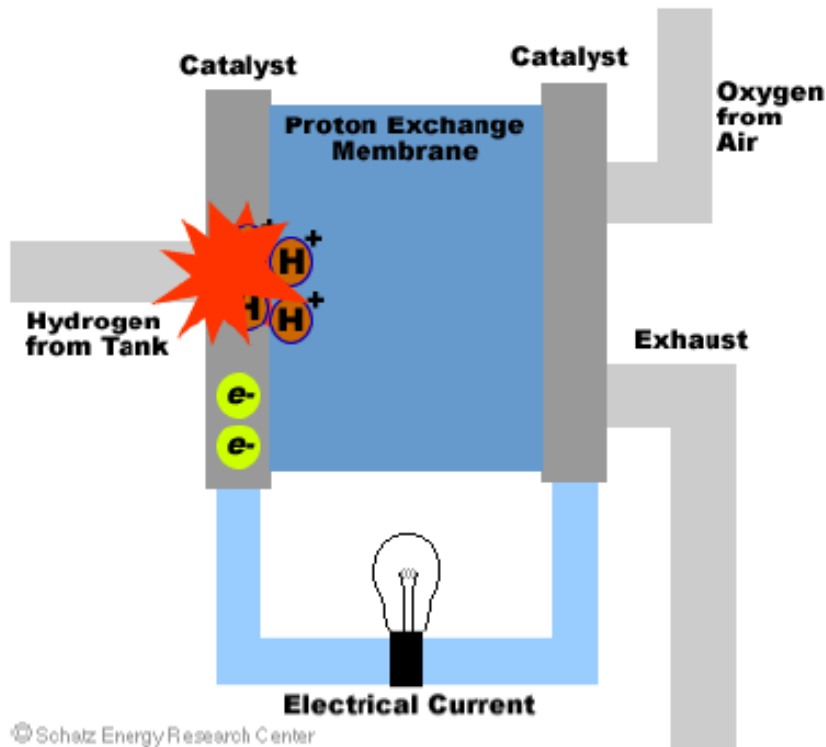
Li sehr reaktiv (\Leftrightarrow Probleme bei Laptops)

Reaktionsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig: Überhitzung muss vermieden werden.

2.7.3 Brennstoffzellen

direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie, kontinuierlich

PEM-Brennstoffzelle (PEM-BZ bzw. engl.: PEMFC Fuel Cell)



Schema einer PEM-Brennstoffzelle

Polymerelektrolyt, z. B. Protonenaustauschmembran (Proton Exchange Membrane)

Elektroden: Pt/C Ladungsträger: H_3O^+ (H^+)

Anode: $2 \text{H}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$

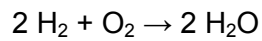
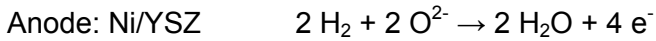
Kathode: $\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$

Gesamtreakt.: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

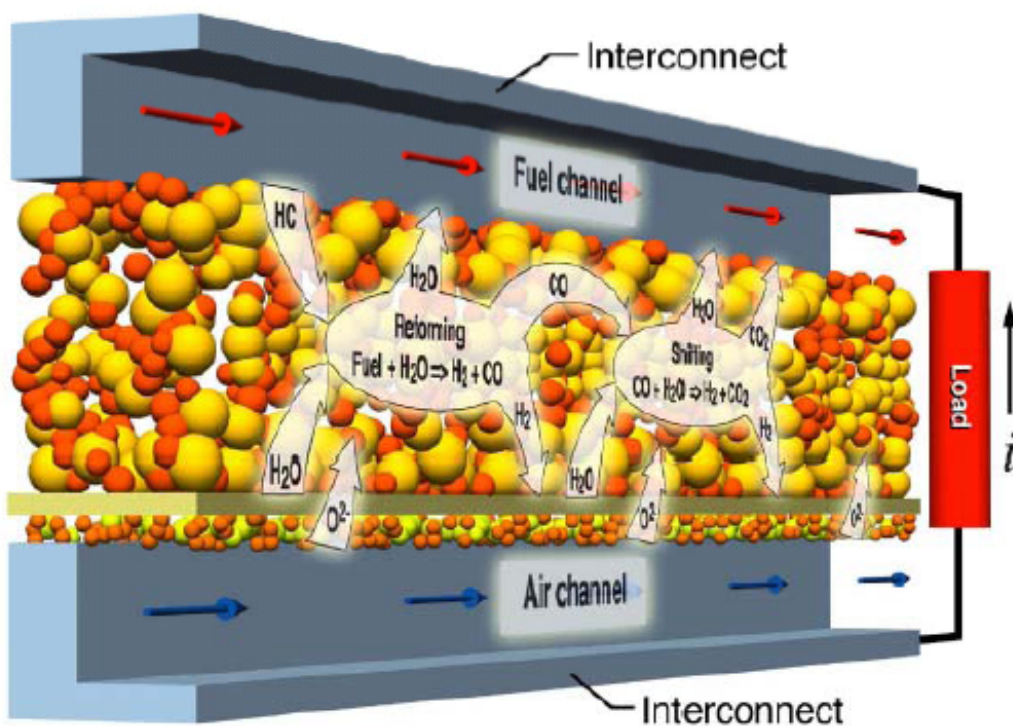
$T = 80\text{-}120^\circ$ (CO-Vergiftung möglich)

SOFC Solid-Oxide Fuel Cell (Festoxid-BZ)

Elektrolyt: Oxid (YSZ)



Betriebstemperatur: 800°C (keine CO-Vergiftung möglich, daher kann der Brennstoff auch Kohlenwasserstoffe (HC = hydrocarbons im Bild) oder CO enthalten)



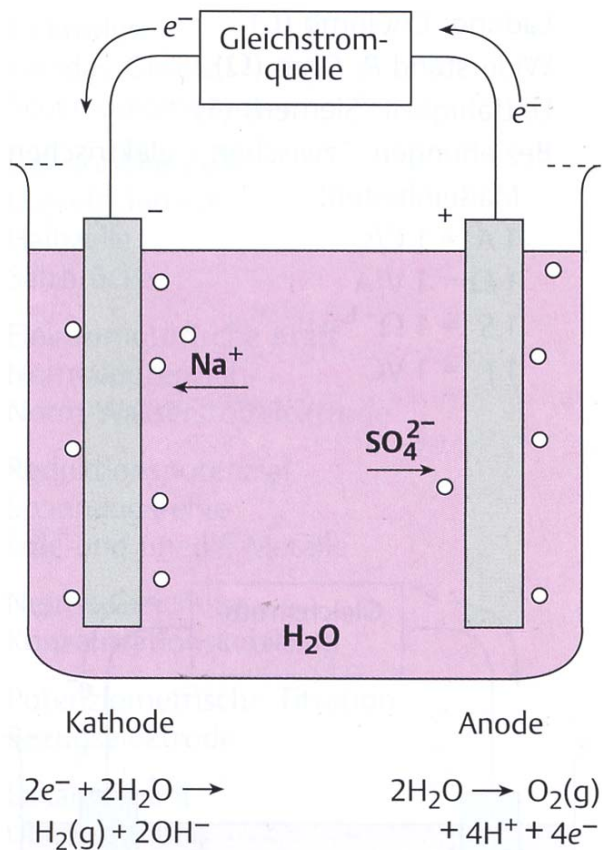
2.7.4 Elektrolyse

Versuch: Kupfer-Elektrolyse

Die Versuchsanordnung entspricht der unten abgebildeten Elektrolyse von Na_2SO_4 , jedoch wird eine CuCl_2 -Lösung verwendet. Nach einiger Zeit erkennt man, dass an der als Kathode geschalteten Messingelektrode Cu abgeschieden wird (Farbe).

Elektrolyte: Stoffe, die den elektrischen Strom durch Wanderung von Ionen leiten.

Elektrolyse: Redoxreaktionen unter Einwirkung des elektrischen Stroms; zwangsweise Umkehrung von Vorgängen, die in einer Galvanischen Zelle freiwillig ablaufen.



Elektrolyse einer Na_2SO_4 -Lösung.

Faradaysche Gesetze:

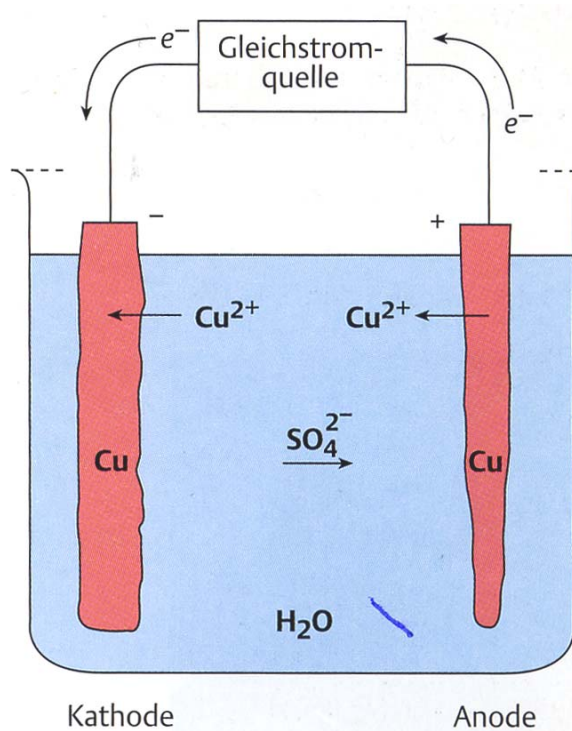
1. abgeschiedene Stoffmenge proportional zur Ladung
2. abgeschiedene Masse proportional zum Atomgewicht

$$m_{\text{abgeschieden}} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad n = \frac{Q}{z \cdot F}$$

Beispiele:

Elektrolytische Raffination

Cu und Elemente mit höherem Normalpotential werden abgeschieden, Elemente mit geringerem Normalpotential bleiben in der Lösung



Cu und Elemente mit geringerem Normalpotential gehen in Lösung, Elemente mit größerem Normalpotential fallen als Anodenschlamm aus



Schema der elektrolytischen Raffination von Kupfer. An der Kathode setzt sich das reine Kupfer an. Der Anodenschlamm wird zur Gewinnung von Edelmetallen weiterverarbeitet.

Herstellung galvanischer Überzüge (Versilbern, Vernickeln, Verchromen)

Anodische Oxidation

elektrolytische Gewinnung (Cl_2 , H_2)