

Grundbegriffe der Thermodynamik Einführung in Redox- und Elektrochemie

3. Auswahlrunde zur Internationalen Chemieolympiade Göttingen, 27. Februar 2013

Toshiki Ishii

1 Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1 Ideale Gasgleichung

Von den drei Phasen „fest“, „flüssig“ und „gasförmig“ lässt sich die gasförmige Phase am leichtesten verstehen. Die einfachste Beschreibung eines Gases ist das ideale Gas. Ein ideales Gas hat ein vernachlässigbares Eigenvolumen und kann deshalb als Punktmasse beschrieben werden. Die einzigen Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen untereinander sowie zwischen den Gasteilchen und der Wand sind dabei Stöße. Bei niedrigem Druck (ein Bruchteil des kritischen Druckes, je nach Gas bis zu einigen Bar) und hohen Temperaturen (ein Vielfaches der Siedetemperatur) beschreibt das Modell des idealen Gases die Wirklichkeit so gut, dass man in sehr guter Näherung damit rechnen kann.

Befindet sich ein ideales Gas in einem geschlossenen Behälter, so wird der Druck, den das Gas auf die ihn umgebenden Wände ausübt, durch mehrere Faktoren beeinflusst:

- Der Druck ist proportional zur Masse der Teilchen.
- Der Druck ist proportional zum Quadrat der mittleren Geschwindigkeit: Einerseits steigt mit der Geschwindigkeit die Stoßfrequenz pro Teilchen (die Teilchen stoßen häufiger), andererseits steigt mit der Geschwindigkeit die Heftigkeit der Stöße (größerer Impulsübertrag).
- Der Druck ist proportional zur Teilchendichte, denn je mehr Teilchen sich im Behälter aufhalten, desto häufiger stoßen die Teilchen mit der Wand.

Fasst man dies alles zusammen, so folgt:

$$p \sim m \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{N}{V}$$

$\frac{m}{2} \cdot \overline{v^2}$ ist dabei die mittlere kinetische Energie der Teilchen, die ihrerseits proportional zur Temperatur ist, also:

$$p \sim T \cdot \frac{N}{V}$$
$$p \cdot V \sim N \cdot T$$

Die Teilchenanzahl ist natürlich proportional zur Stoffmenge.

$$p \cdot V \sim n \cdot T$$

Die Proportionalitätskonstante ist die ideale Gaskonstante $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{1}$$

Gleichung 1 wird als Zustandsgleichung des idealen Gases (ideale Gasgleichung) bezeichnet.

Aufgabe 1 Berechnen Sie das molare Volumen eines idealen Gases bei 298.15 K und 101325 Pa.

Aufgabe 2 Berechnen Sie die Dichte von Stickstoff ($M_N = 14.0067 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) bei 295 K und 1 bar.

1.2 Innere Energie und erster Hauptsatz

Bei der Untersuchung chemischer Reaktionen stellt man schnell fest, dass einige von ihnen unter Abgabe von Energie, andere unter Aufnahme von Energie stattfinden. Unabhängig davon, ob es sich bei dieser Energie um thermische, mechanische, elektrische Energie oder um Licht handelt, muss in Erfüllung des Energieerhaltungssatzes diese Energie aus irgendeiner Quelle stammen respektive irgendwo gespeichert werden. Aus dieser Überlegung heraus wurde das Konzept der inneren Energie eingeführt. Die innere Energie U ist eine Energie, die in der Struktur eines Stoffes gespeichert ist.

Wie beispielsweise auch bei der potentiellen Energie gibt es bei der Definition der inneren Energie das Problem der Wahl des Nullpunktes. Da dieser willkürlich ist, wird häufig nicht die innere Energie selbst betrachtet, sondern nur die Änderung derselben. Die Änderung der inneren Energie eines ruhenden geschlossenen Systems¹ ist definiert als die Summe der Menge an Wärme Q , die dem System zugeführt wird, und der Menge an Arbeit W , die am System verrichtet wird, mathematisch also:

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

Gleichung 2 wird als 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Dabei ist ΔU positiv, wenn dem System Wärme zugeführt oder Arbeit an ihm verrichtet wird. Sie ist negativ, wenn das System Wärme abgibt oder selbst Arbeit verrichtet.

1.3 Enthalpie

Die innere Energie ist eine sehr anschauliche Größe, bezieht sich jedoch auf geschlossene Systeme, sodass bei der Angabe der inneren Energie immer die Annahme gemacht wird, dass das Volumen konstant ist. In den meisten Fällen sind die Gefäße, in denen chemische Reaktionen stattfinden, jedoch nicht geschlossen, sodass nicht das Volumen, sondern der Druck konstant ist. Eine Größe, die dies berücksichtigt, ist die Enthalpie H . Zwischen der inneren Energie und der Enthalpie besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta E_V \quad (3)$$

Dabei ist ΔE_V die Änderung der Volumenenergie; sie entspricht der Menge an Arbeit, die das System an der Außenwelt verrichten muss, um expandieren zu können. Sie berechnet sich nach $\Delta E_V = p \cdot \Delta V$ aus dem konstanten Außendruck p und der Volumenänderung ΔV bei der Reaktion (verringert sich das Volumen bei einer Reaktion, so ist ΔV entsprechend negativ). Es gilt also:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (4)$$

Bei einer Expansion ist ΔH größer als ΔU , da ΔH zusätzlich berücksichtigt, dass das System Arbeit an der Umgebung verrichten musste, um expandieren zu können. Die innere Energie berücksichtigt dies nicht, da sie von Volumenkonstanz ausgeht, also davon, dass dem System das Endvolumen schon immer zur Verfügung stand.

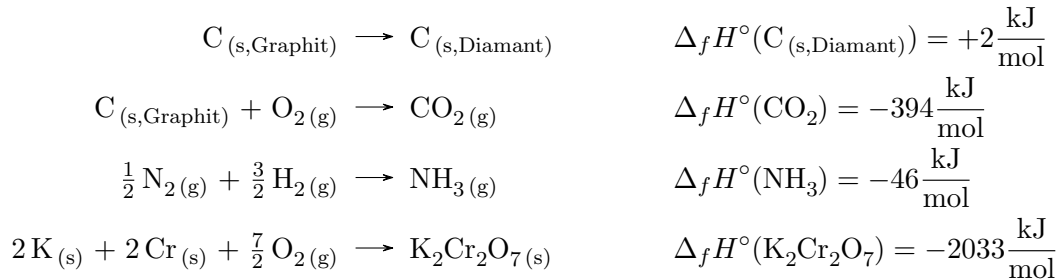
Der Zusammenhang 4 spielt in der Praxis allerdings eine nur geringe Rolle, da die Enthalpie in den meisten Fällen die interessantere der beiden Größen ist und für chemische Reaktionen in der Regel die Enthalpieänderung und nicht die Änderung der inneren Energie tabelliert ist.

1.3.1 Standardbildungsenthalpie

Obwohl für die Enthalpie das gleiche Problem bei der Wahl des Nullpunkts wie bei der inneren Energie auftritt, besteht ein Interesse daran, Enthalpien von chemischen Verbindungen zu tabellieren. Dies wird mit der sogenannten Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ (englisch von „formation enthalpy“) oder

¹Je nach ihrem Kontakt mit der Außenwelt unterscheidet man drei Arten von Systemen: offene, geschlossene und isolierte (=abgeschlossene). Offene Systeme (etwa Gläser) können mit ihrer Umgebung Materie und Energie (Wärme, Licht, Magnetismus...) austauschen. Geschlossene Systeme (beispielsweise geschlossene Flaschen) können nur Energie, aber keine Materie austauschen. Isolierte Systeme (wie eine Thermoskanne) können weder Materie noch Energie mit ihr austauschen.

$\Delta_B H^\circ$ (deutsch von „Bildungsenthalpie“) getan. $^\circ$ gibt dabei an, dass eine Größe für Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) gegeben ist. Für die unter Standardbedingungen thermodynamisch stabilste allotrope² Form eines Elements ist $\Delta_f H = 0$. Für alle sonstigen Verbindungen ist sie die Änderung der Enthalpie bei der Bildung von einem Mol der Verbindung aus den jeweils stabilsten allotropen Formen der Elemente. Beispiele:

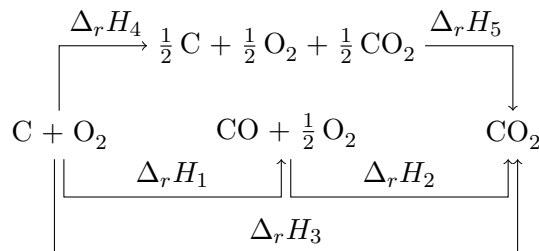


Die angegebenen Gleichungen sind dabei nur formale Reaktionen und laufen unter Umständen nicht so ab.

Aufgabe 3 Interpretieren Sie die Standardbildungsenthalpie von Diamant. Ist Diamant oder Graphit die thermodynamisch stabile Form?

1.3.2 Satz von Hess – Reaktionsenthalpien

Der Satz von HESS ist eine Folge der Energieerhaltung und sagt aus, dass es für die Änderung der Enthalpie keine Rolle spielt, auf welchem Weg die Reaktion von gewissen Edukten zu gewissen Produkten stattfindet. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:



Auf dieses Beispiel übertragen bedeutet dies, dass es keine Rolle spielt, ob Kohlenstoff zuerst mit etwas Sauerstoff zu Kohlenmonoxid und dann mit einem Überschuss Sauerstoff zu Kohlendioxid umgesetzt wird oder ob direkt Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlendioxid reagieren. Mathematisch ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_3 &= \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 & (5) \\
 \Delta_r H_3 &= \Delta_r H_4 + \Delta_r H_5 \\
 \Delta_r H_4 &= \Delta_r H_5
 \end{aligned}$$

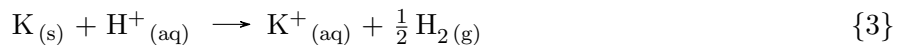
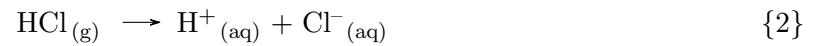
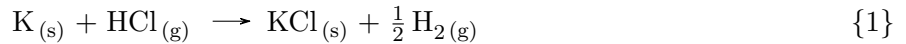
Man kann Gleichung 5 benutzen, um eine der drei Enthalpien zu berechnen, wenn die beiden anderen bekannt sind. In der Praxis lassen sich natürlich die Enthalpien derjenigen Reaktion am besten bestimmen, bei der sich eine vollständige Umsetzung erreichen lässt. Im Beispiel ist es einfach, Kohlenstoff und Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxid umsetzen, ebenso leicht lässt sich Kohlenmonoxid mit Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxid verbrennen. Eine quantitative Umsetzung von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenmonoxid ist dagegen schwierig, weil dabei auch Kohlendioxid entstehen würde. Deshalb ist es sinnvoll, die Enthalpien $\Delta_r H_2 = -283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta_r H_3 = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ experimentell zu

²Manche Elemente kommen in verschiedenen Strukturformen vor, wie beispielsweise Kohlenstoff als Graphit, Diamant oder Nanoröhren. Man spricht auch davon, dass Kohlenstoff Allotropie zeigt. Graphit und Diamant sind zwei Allotrope des Kohlenstoffs.

bestimmen und $\Delta_r H_1$ aus Gleichung 5 zu berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1 &= \Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 \\ &= \left(-393 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\ &= -111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Aufgabe 4 Für die folgenden Reaktionen



seien die Standardreaktionsenthalpien mit $\Delta_r H_1^\circ = -345 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta_r H_2^\circ = -75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta_r H_3^\circ = -252 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gegeben.

1. Berechnen Sie die Lösungsenthalpie von Kaliumchlorid ($\Delta_r H_4^\circ$).
2. Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ(\text{K}^+_{(aq)})$, $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{(aq)})$ und $\Delta_f H^\circ(\text{KCl}_{(s)})$, wenn $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bekannt ist und per Definition $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(aq)}) = 0$ gilt.

1.3.3 Änderung der Enthalpie und Freiwilligkeit von chemischen Reaktionen

Im allgemeinen laufen bei konstantem Druck solche Vorgänge freiwillig ab, die unter Enthalpieabnahme verlaufen, bei denen das System also Energie (meist Wärme) an die Umgebung abgibt. Solche Vorgänge werden als exotherm bezeichnet. Bisweilen bezeichnet man sie auch als „enthalpisch günstig“, um sie von „entropisch günstigen“ Prozessen abzugrenzen (siehe unten). Ein Beispiel ist die Umsetzung von Kohle und Sauerstoff zu Kohlendioxid.

Es gibt allerdings auch Prozesse, die unter Enthalpiezunahme (Aufnahme von Wärme aus der Umgebung) verlaufen. Solche Prozesse werden als endotherm bezeichnet. Ein Beispiel ist der Lösungsvorgang des Kochsalzes in Wasser. Um solche Prozesse zu verstehen, wollen wir etwas weiter ausholen.

1.4 Entropie

1.4.1 Irreversible Vorgänge im Alltag

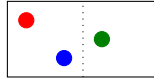
In der Natur gibt es viele Prozesse, die in eine Richtung spontan ablaufen, in die andere jedoch nicht. Ein Beispiel ist ein Teller, der vom Tisch fällt und dabei in viele kleine Teile zerspringt. Der umgekehrte Fall, dass die auf dem Boden liegenden Einzelteile des Tellers spontan zurück auf den Tisch fallen und sich dabei wieder zu einem ganzen Teller zusammensetzen, ist dagegen noch nie beobachtet worden. Als Triebkraft für den ersten Prozess kann die Entropiezunahme identifiziert werden.

Entropie ist ein griechisches Kunstwort, das übersetzt etwa „Wandlungsfähigkeit“ bedeutet. Anschaulich wird die Entropie gern als Unordnung übersetzt und postuliert, dass die Natur die Bestrebung hat, die Unordnung in einem System zu maximieren. Diese Definition ist zwar nicht in allen Fällen zutreffend (noch zumal sie sich auf den diffusen Begriff der „Unordnung“ stützt), deckt sich jedoch mit der Alltagserfahrung, dass ein Teller zwar sehr schnell zerspringt, die einzelnen Teile sich jedoch nicht spontan wieder zu einem Teller zusammenfügen.

Ein anderer Ansatz zum Verständnis der Entropie ist die Wahrscheinlichkeitsrechnung. Während es für den Zustand „Teller ganz“ nur einen mikroskopischen Zustand gibt, gibt es für den makroskopischen Zustand „Teller kaputt“ wesentlich mehr mikroskopische Zustände (Anzahl der Einzelteile, genaue Form der Scherben, spezielle Anordnung der Atome innerhalb der Scherben). Wenn die ursprüngliche potentielle Energie des Tellers, die bei dem Sturz frei wird, die Aktivierungsenergie für die Umwandlung des Zustands „Teller ganz“ in den Zustand „Teller kaputt“ überschreitet (die Energie ausreicht, um genügend viele der Bindungen innerhalb des Tellers aufzuspalten), ist es aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen praktisch unmöglich, dass der Teller beim Sturz nicht kaputtgeht.

1.4.2 Druckunterschiede in einem Gasbehälter

Ein relativ einfach zu rechnendes Beispiel, das die Wahrscheinlichkeiten illustriert, die bei makroskopischen Prozessen eine Rolle spielen, ist folgendes: In einem Gasbehälter befindet sich eine definierte Anzahl von Atomen eines idealen Gases. Der Behälter wird gedanklich in zwei gleichgroße Volumina eingeteilt, die mit den Begriffen „links“ und „rechts“ bezeichnet werden. Die Grenze zwischen beiden Teilvolumina kann von den Atomen ohne Einschränkung passiert werden. Es soll die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, dass sich im linken Teil des Behälters mindestens doppelt so viele Teilchen aufhalten wie im rechten – eine Wahrscheinlichkeit, die bei makroskopischen Verhältnissen relativ gering zu sein scheint, da entsprechende Experimente (wenn sie richtig durchgeführt werden) immer zu dem Schluss kommen, dass die Teilchendichte im gesamten Behälter gleich ist.



Gasbehälter mit zwei Atomen links und einem Atom rechts

Berechnen wir die Wahrscheinlichkeit jedoch zuerst für drei Teilchen. Dazu bestimmen wir zunächst die Anzahl der möglichen Zustände. Jedes Atom kann sich entweder im linken oder im rechten Teil des Behälters aufhalten, es gibt also pro Atom zwei Möglichkeiten des Aufenthaltsortes. Die Aufenthaltsorte der Atome sind untereinander unabhängig, da es sich um ein ideales Gas handelt, sodass wir auf $2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^3 = 8$ gleich wahrscheinliche Zustände kommen. Davon gibt es vier Zustände („alle Atome links“, „blaues Atom rechts, die beiden anderen links“, „rotes Atom rechts, die beiden anderen links“, „grünes Atom rechts, die beiden anderen links“), die unsere Forderung erfüllen. Die Wahrscheinlichkeit beträgt also für drei Teilchen $\frac{4}{8} = 50\%$.

Für sechs Atome gibt es 2^6 Zustände, von denen 22 die Forderung erfüllen: $\binom{6}{0} = 1$ Möglichkeiten für alle Atome links, $\binom{6}{1} = 6$ für genau ein Atom links und $\binom{6}{2} = 15$ für genau zwei Atome links. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Forderung erfüllt wird, beträgt also noch $\frac{1+6+15}{2^6} = \frac{22}{64} \approx 34.4\%$

Allgemein gibt es für $3n$ Atome 2^{3n} Zustände, von denen $\binom{3n}{0} + \binom{3n}{1} + \dots + \binom{3n}{n}$ die Forderung erfüllen. Gibt man die Wahrscheinlichkeit für unsere Forderung in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome an, so erhält man folgende Tabelle:

Atome	Wahrscheinlichkeit
3	50.0%
6	34.4%
12	19.4%
24	7.58%
48	1.47%
99	$0.0593\% = 5.93 \cdot 10^{-4}$
10^3	$1 \cdot 10^{-26}$
10^4	$2 \cdot 10^{-248}$
10^5	10^{-2462}
10^6	10^{-24600}
10^9	$10^{-24595400}$
1 mol	$10^{-1.48 \cdot 10^{22}}$

Während es für 48 Atome noch eine realistische Chance von 1.47% gibt, dass sich in der linken Hälfte mindestens zwei Drittel der Atome befinden, ist die Wahrscheinlichkeit für 1000 Atome schon verschwindend. Für ein Mol Atome ist die Wahrscheinlichkeit bereits so gering, dass sie sich nur noch mithilfe der doppelten Exponentialschreibweise praktikabel darstellen lässt.

Wählt man das System groß genug, wird es beliebig unwahrscheinlich, dass sich in der einen Hälfte doppelt so viele Atome aufhalten wie in der anderen. Aufgrund der Wahrscheinlichkeit beziehungsweise der Entropie (und eine andere Triebkraft gibt es für diesen Prozess nicht) wird es in einem solchen Gasbehälter, in dem sich in der einen Hälfte doppelt so viele Atome aufhalten wie in der anderen, zu

einem Ausgleich kommen. Der umgekehrte Prozess wird dagegen nicht stattfinden, weil er einfach zu unwahrscheinlich ist.³

1.4.3 Thermodynamische Definition der Entropie

In der Thermodynamik wird die Änderung der Entropie für einen reversiblen Prozess (Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen) als die mit der reziproken Temperatur gewichtete Wärme ausgedrückt. Für irreversible (spontan in eine Richtung verlaufende) Prozesse ist sie größer.

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \quad (6)$$

Gleichung 6 wird als 2. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Auf eine Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet, da das Thema relativ komplex ist und auch heute noch Gegenstand aktueller Forschung ist. Aus der Gleichung folgt:

$$\Delta Q - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (7)$$

Das bedeutet, dass Prozesse, bei denen ΔQ positiv ist (also Wärme aus der Umgebung zugeführt werden muss), trotzdem ablaufen können, wenn $T \cdot \Delta S$ mindestens genauso groß ist.

1.5 Gibbs-Energie

Die GIBBS-Energie ist eine Größe, die angibt, ob Prozesse bei konstantem Druck und konstanter Temperatur spontan ablaufen. Da im Alltag die meisten Prozesse unter diesen Bedingungen ablaufen, ist die GIBBS-Energie das wichtigste der thermodynamischen Potentiale⁴. In Anlehnung an Gleichung 7 kann sie wie folgt berechnet werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (8)$$

Ist ΔG negativ, so läuft der Prozess freiwillig ab – entweder weil viel Wärme frei wird, der Prozess also enthalpisch günstig ist, oder weil die Wärmeaufnahme durch den Term $-T \cdot \Delta S$ überkompensiert wird, der Prozess also entropisch günstig ist.⁵ Ist ΔG positiv, so läuft der Prozess in der angegebenen Richtung nicht freiwillig ab, in der Gegenrichtung läuft er dagegen spontan ab. Ist $\Delta G = 0$, so liegt ein Gleichgewicht zwischen Anfangs- und Endzustand des Prozesses vor.

Aufgabe 5 Für die Reaktion



ist unter Standardbedingungen die Änderung der Enthalpie $\Delta_r H^\circ = +242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die Änderung der Entropie $\Delta_r S^\circ = +44.5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$. Ab welcher Temperatur zersetzt sich Wasserdampf spontan? Nehmen Sie dabei an, dass $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ temperaturunabhängig sind.

³Die Frage, ob solche Vorgänge prinzipiell nicht ablaufen können oder ob sie nur deshalb noch nie beobachtet worden sind, weil sie so extrem unwahrscheinlich sind, ist unter Philosophen nie abschließend geklärt worden.

⁴Die vier thermodynamischen Potentiale sind die innere Energie U und die Enthalpie H , die von Entropiekonstanz ausgehen, sowie die GIBBS-Energie G und die HELMHOLTZ-Energie A , die stattdessen von Temperaturkonstanz ausgehen. Wir wollen hier auf A nicht näher eingehen, es sei nur gesagt, dass A genauso mit U zusammenhängt wie G mit H . $\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S$ gibt an, ob Prozesse bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur spontan ablaufen.

⁵Streng genommen ist die Unterteilung in „enthalpisch günstig“ und „entropisch günstig“ fachlich unsinnig, da die Triebkraft für Prozesse, die unter Wärmeabgabe ablaufen, ebenfalls die Entropie ist – Wärme hat eine höhere Entropie als als innere Energie (oder Enthalpie) gespeicherte Energie.

2 Gleichgewichtsreaktionen und Massenwirkungsgesetz

Es gibt Reaktionen, die nicht vollständig in eine Richtung ablaufen, obwohl noch alle Edukte vorhanden sind.⁶ Ein Beispiel ist die Bildung von Ethylacetat aus Essigsäure und Ethanol im wässrigen Medium:



Versetzt man umgekehrt Ethylacetat mit einer wässrigen Säure, so läuft die Umkehrreaktion ab:



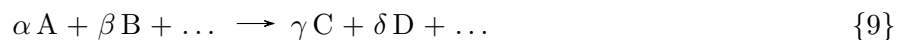
Beide Reaktionen werden deshalb in einer Gleichung als Gleichgewichtsreaktion zusammengefasst:



Bei der quantitativen Untersuchung dieses Gleichgewichts bei immer gleicher Temperatur stellt sich heraus, dass bei Überschuss an Essigsäure und Ethanol solange Reaktion 6, bei Überschuss an Ethylacetat und Wasser solange Reaktion 7 abläuft, bis der folgende Zusammenhang erfüllt ist:

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{HOCH}_2\text{CH}_3)} = 4 \quad (9)$$

Allgemein findet sich für die Reaktion



eine temperaturabhängige Konstante K , sodass im Gleichgewichtszustand die folgende Gleichung gilt:

$$K = Q$$
$$K = \left\{ \frac{c_{\text{C}}^{\gamma} \cdot c_{\text{D}}^{\delta} \cdot \dots}{c_{\text{A}}^{\alpha} \cdot c_{\text{B}}^{\beta} \cdot \dots} \right\} \quad (10)$$

Der Term $Q = \left\{ \frac{c_{\text{C}}^{\gamma} \cdot c_{\text{D}}^{\delta} \cdot \dots}{c_{\text{A}}^{\alpha} \cdot c_{\text{B}}^{\beta} \cdot \dots} \right\}$ wird als Massenwirkungsterm bezeichnet und kann allgemein für beliebige Konzentrationsverhältnisse angegeben werden. Im Gleichgewicht ist er gleich der Gleichgewichtskonstanten K .

Gleichung 10 ist das Massenwirkungsgesetz und gilt streng genommen nicht für die Konzentrationen selbst, sondern für die effektiven Konzentrationen (Aktivitäten) der Stoffe. Da die Aktivitäten jedoch von sehr vielen Faktoren (Lösungsmittel, Größe und Form der Ionen, Konzentrationen und Aktivitäten von Fremdionen...) abhängen, die alle experimentell bestimmt werden müssten, wird meist vereinfachend mit den Konzentrationen gerechnet. Man sollte sich jedoch der Tatsache bewusst sein, dass es sich hierbei um eine sehr grobe Näherung handelt, die bereits bei Konzentrationen von $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ zu Fehlern von 10% und mehr führen kann. Für höhere Konzentrationen kann mit dieser Näherung meist nur noch die Größenordnung abgeschätzt werden.

Die Konstante K ist einheitenlos. Dies rührt daher, dass nicht die Konzentrationen selbst in die Gleichung eingesetzt werden, sondern ihr Verhältnis zur Standardkonzentration $c^{\circ} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. In der Praxis bedeutet das einfach, dass die Einheit $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ weggelassen wird. Diese Tatsache wird durch die geschweiften Klammern verdeutlicht.

Für Gase lässt sich die Gleichgewichtskonstante analog aus den Partialdrücken berechnen:

$$K = \left\{ \frac{p_{\text{C}}^{\gamma} \cdot p_{\text{D}}^{\delta} \cdot \dots}{p_{\text{A}}^{\alpha} \cdot p_{\text{B}}^{\beta} \cdot \dots} \right\} \quad (11)$$

⁶Streng genommen trifft dies für alle chemischen Reaktionen zu. Liegt das Gleichgewicht jedoch weit genug auf einer Seite, so kann vereinfachend von vollständigem Umsatz ausgegangen werden.

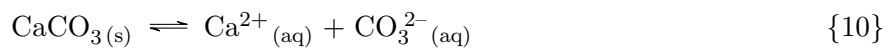
Auch für Gase müsste theoretisch mit den Aktivitäten gerechnet werden. Der Fehler, der beim Rechnen mit den Partialdrücken gemacht wird, ist jedoch sehr gering, solange sich die Gase annähernd ideal verhalten. Auch in Gleichung 11 werden nicht die Partialdrücke selbst eingesetzt, sondern ihr Verhältnis zum Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa).

Befinden sich bei einer chemischen Reaktion einige der Reaktanden in flüssiger, die anderen in gasförmiger Phase, so geht für die in der flüssigen Phase das Verhältnis ihrer Konzentration zur Standardkonzentration, für die in der gasförmigen Phase das Verhältnis ihres Partialdruckes zum Standarddruck in die Konstante K ein.⁷

Aufgabe 6 Berechnen Sie, welcher Anteil von Ethanol und Essigsäure umgesetzt wird, wenn 1 mol Ethanol und 1 mol Essigsäure miteinander reagieren bis sich das Gleichgewicht, das durch das Massenwirkungsgesetz in Gleichung 9 beschrieben wird, eingestellt hat. Gehen Sie davon aus, dass sich alle Reaktanden in einer Phase aufhalten.

2.1 Löslichkeitsprodukt

Lösungsprozesse von Salzen in Wasser sind ebenfalls Gleichgewichtsreaktionen, bei denen allerdings die feste Phase praktisch keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hat. So ist beispielsweise für die Reaktion



die Gleichgewichtskonstante $K_L = \{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})\} = 10^{-7.71} = 1.95 \cdot 10^{-8}$. Diese Gleichgewichtskonstante wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet. Analog zum Massenwirkungsterm kann hier das Ionenprodukt Q_L (oft auch als IP bezeichnet) angegeben werden. Ist $Q_L < K_L$, so geht solange Salz in Lösung bis entweder der Zustand $Q_L = K_L$ erreicht ist oder kein festes Salz mehr übrig ist. Ist $Q_L > K_L$, so fällt solange Salz aus bis $Q_L = K_L$ gilt.

Allgemein gilt für die Dissoziation eines Salzes X_xY_y



folgende Gleichung für das Löslichkeitsprodukt:

$$K_L(\text{X}_x\text{Y}_y) = \{c^x(\text{X}^{a+}) \cdot c^y(\text{Y}^{b-})\} \quad (12)$$

Oft wird nicht K_L selbst sondern die Konstante pK_L angegeben, die mit K_L wie folgt zusammenhängt:

$$\begin{aligned} pK_L &= -\lg K_L \\ &= -x \cdot \lg\{c(\text{X}^{a+})\} - y \cdot \lg\{c(\text{Y}^{b-})\} \end{aligned} \quad (13)$$

Aufgabe 7 Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid beträgt $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-9.75} = 1.78 \cdot 10^{-10}$, das von Blei(II)-chlorid beträgt $K_L(\text{PbCl}_2) = 10^{-4.77} = 1.70 \cdot 10^{-5}$.

1. Welche Masse an Silberchlorid löst sich in einem Liter Wasser?
2. Welche Stoffmenge an Silberchlorid löst sich in einem Liter einer $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Kochsalzlösung?
3. Blei(II)-chlorid wird bis zur Sättigung in Wasser gelöst. Wie hoch ist die Blei(II)-, wie hoch die Chlorid-Konzentration? Welcher Massenkonzentration an Blei(II)-ionen entspricht dies?
4. Wie viel Silberchlorid löst sich in einer gesättigten Blei(II)-chloridlösung?

⁷Diese Näherung basiert auf dem RAOULTSchen Gesetz der Dampfdruckerniedrigung und führt bei hohen Konzentrationen und Drücken zu entsprechenden Fehlern.

2.2 Säuren und Basen

Eine Säure ist nach BRØNSTED definiert als ein Stoff, der H^+ -Ionen abzugeben vermag. Eine Base ist ein Stoff, der H^+ -Ionen aufzunehmen vermag. Eine allgemeine Säure-Base-Reaktion hat demnach die Form

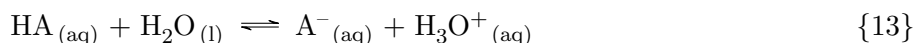


Dabei ist HA die Säure, B die Base. A^- vermag natürlich auch H^+ -Ionen aufzunehmen (wobei wieder HA entsteht). Man bezeichnet A^- deshalb auch als die konjugierte Base zu HA. Analog kann HB^+ das aufgenommene H^+ -Ion wieder abgeben und wird deshalb als konjugierte Säure zu B bezeichnet.

Säure-Base-Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Eine quantitative Beschreibung erfolgt mithilfe der Säure- und der Basekonstante sowie des pH-Wertes.

2.2.1 Säurekonstante

Von besonderem Interesse ist die Reaktion einer Säure mit der Base Wasser:



Diese Reaktion wird beschrieben durch folgende Gleichgewichtskonstante, die für starke Säuren groß, für schwache Säuren klein ist:

$$K = \left\{ \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \right\} \quad (14)$$

Solange die Lösung ausreichend verdünnt ist, ändert sich an der H_2O -Konzentration praktisch nichts, sodass diese mit $c(H_2O) = 55.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ als konstant angenommen werden kann.⁸ Dies führt zur Säurekonstante K_a (englisch „acid constant“) oder K_S (deutsch „Säurekonstante“):

$$K_S = K_a = \left\{ \frac{c(A^-) \cdot c(H^+)}{c(HA)} \right\} \quad (15)$$

Bei Kenntnis der Säurestärke (Säurekonstante K_a) und der Konzentration an Säure kann die Gleichgewichtskonzentration an H^+ -Ionen⁹ berechnet werden. Diese Konzentration ist ein Maß für die Acidität.¹⁰

Wie auch beim Löslichkeitsprodukt wird häufig die logarithmische Konstante pK_a angegeben:

$$\begin{aligned} pK_a &= -\lg K_a \\ &= \lg\{c(HA)\} - \lg\{c(H^+)\} - \lg\{c(A^-)\} \end{aligned} \quad (16)$$

Aufgabe 8 Berechnen Sie die Konzentration an H^+ -Ionen in einer $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Essigsäurelösung ($K_a = 10^{-4.75}$) nach Einstellung des Gleichgewichts. Nehmen Sie dabei an, dass $c(H^+) = c(A^-)$ gilt.

pH-Wert

Der pH-Wert wurde 1909 von SØRENSEN als Maß für die Acidität wässriger Lösungen eingeführt. Er beträgt bei 25°C 7.00 für neutrales Wasser, ist für saure Lösungen kleiner und für basische Lösungen größer als 7. Definiert ist er über die Aktivität der H^+ -Ionen, näherungsweise gilt:

$$pH = -\lg\{c(H^+)\} \quad (17)$$

⁸Wird die Konzentration an Fremdionen so groß, dass die Verringerung der H_2O -Konzentration nicht mehr vernachlässigbar ist, dann muss mit den Aktivitäten der beteiligten Stoffe gerechnet werden, die bisweilen stark von der Konzentration abweicht. Die Annahme der konstanten Wasserkonzentration ist dabei die weniger problematische Näherung.

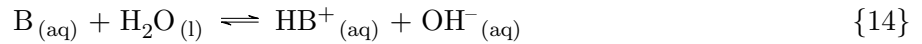
⁹Freie H^+ -Ionen sind thermodynamisch sehr ungünstig und spielen bei chemischen Reaktionen, die bei Temperaturen bis zu einigen tausend Grad ablaufen, keine Rolle. In wässriger Lösung sind H^+ -Ionen immer an Wasser gebunden und liegen in Form von $H^+ \cdot n H_2O$ mit $1 \leq n \leq 6$ vor. Eine in der Didaktik relativ beliebte Schreibweise ist H_3O^+ , die einerseits nicht berücksichtigt, dass andere Ionen wie $H_9O_4^+$ ebenso möglich sind, und andererseits viele Rechnungen unnötig verkompliziert. Die Schreibweise als H^+ oder besser $H^+_{(aq)}$ ist deshalb vorzuziehen.

¹⁰Die Acidität (vom lateinischen *acidum* „Säure“) gibt an, wie sauer eine Lösung ist.

Aufgabe 9 Berechnen Sie den pH -Wert einer $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Schwefelsäure. Gehen Sie dabei davon aus, dass jedes Schwefelsäure-Molekül im Mittel ein H^+ -Ion abgibt.

2.2.2 Basekonstante

Analog zur Säurekonstante gibt es eine Basekonstante für die Reaktion einer Base mit der Säure Wasser:



Dabei wird wieder die Näherung $c(H_2O) = 55.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gemacht, sodass eine Basenkonstante K_b (englisch „base constant“) oder K_B (deutsch „Basenkonstante“) folgt:

$$K_B = K_b = \left\{ \frac{c(HB^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)} \right\} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} pK_b &= -\lg K_b & (19) \\ &= \lg\{c(B)\} - \lg\{c(HB^+)\} - \lg\{c(OH^-)\} \end{aligned}$$

pOH -Wert

Analog zum pH -Wert kann der pOH -Wert definiert werden, der die Basizität misst:

$$pOH = -\lg\{c(OH^-)\} \quad (20)$$

2.2.3 Autoprotolyse

Verbindendes Element zwischen Acidität und Basizität einer wässrigen Lösung ist die Autoprotolyse des Wassers:



Bei 25°C gilt für die Autoprotolysekonstante des Wassers K_w :

$$K_w = \{c(H^+) \cdot c(OH^-)\} = 10^{-14.00} \quad (21)$$

$$\lg K_w = \lg\{c(H^+)\} + \lg\{c(OH^-)\} = -14.00$$

$$-\lg K_w = -\lg\{c(H^+)\} - \lg\{c(OH^-)\} = 14.00$$

$$pK_w = pH + pOH = 14.00 \quad (22)$$

Mithilfe von Gleichung 22 lässt sich der pH -Wert einer wässrigen Lösung für den Fall berechnen, dass eine Base darin gelöst ist.

Aus den Gleichungen 15, 18 und 21 folgt (wenn B die zu HA konjugierte Base ist) außerdem:

$$K_w = \left(K_a \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)} \right) \cdot \left(K_b \cdot \frac{c(B)}{c(HB^+)} \right)$$

$$K_w = \left(K_a \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)} \right) \cdot \left(K_b \cdot \frac{c(A^-)}{c(HA)} \right)$$

$$K_w = K_a \cdot K_b \quad (23)$$

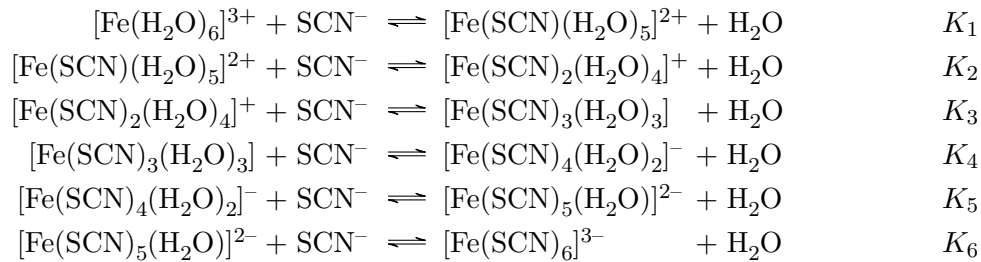
$$pK_w = pK_a + pK_b \quad (24)$$

Aufgabe 10 Ammoniak ist ein mittelstarke Base mit $K_b = 10^{-4.79}$. Berechnen Sie den pH -Wert einer $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Ammoniaklösung unter der Annahme, dass im Gleichgewicht genauso viele NH_4^+ - wie OH^- -Ionen vorliegen.

Aufgabe 11 Blausäure HCN ist eine schwache Säure mit $pK_a = 9.40$. Berechnen Sie die Basekonstante K_b für das Cyanid-Ion CN^- .

2.3 Komplexreaktionen

Die Bildung von Komplexen ist meist keine einstufige, sondern eine mehrstufige Reaktion. Beispielsweise gibt es für die Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat mehrere Gleichgewichtsreaktionen, die parallel ablaufen:



Dabei gilt $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$, was qualitativ so erklärt werden kann, dass die Annäherung eines einfach negativ geladenen Thiocyanat-Ions an den dreifach positiv geladenen Eisen(III)-komplex günstiger ist als die Annäherung eines Thiocyanat-Ions an einen weniger stark positiv geladenen oder gar negativ geladenen Komplex.

Häufig wird für die Reaktion von Fe^{3+} und SCN^- jedoch nur eine Reaktion angegeben:



Für dieses Gleichgewicht gilt

$$K_\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{c(\text{Fe}(\text{SCN})_3)}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{SCN}^-)} \quad (25)$$

wobei hier streng genommen $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ als $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ und Fe^{3+} als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ geschrieben werden müssten. Wasser wird jedoch häufig nicht mitgeschrieben, da es auch mathematisch nicht miteinbezogen wird, denn auch hier wird davon ausgegangen, dass die Konzentration des Wassers sich nicht verändert, was bei starker Verdünnung eine sehr gute Näherung ist. Bei höherer Konzentration spielen, wie bereits gesagt, noch andere Effekte eine Rolle, die ihrerseits zu wesentlich größeren Fehlern führen.

Aufgabe 12 Ammoniak ist sowohl eine BRØNSTED-Base als auch ein guter Ligand für Kupfer(II)-Ionen.

1. Geben Sie an, welches Gleichgewicht sich in einer wässrigen Lösung von Ammoniak einstellt.
2. Welchen Einfluss auf den pH-Wert erwarten Sie, wenn zu der Lösung ein Kupfer(II)-salz hinzugefügt wird. Begründen Sie.

2.4 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Gibbs-Energie

Wie bereits festgestellt, gibt die GIBBS-Energie an, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht. Da bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen Reaktion 6, bei anderen Konzentrationsverhältnissen ihre Rückreaktion (Reaktion 7) spontan abläuft, muss ΔG konzentrationsabhängig sein, und zwar in der Form, dass bei Gleichheit von Massenwirkungsterm Q und Gleichgewichtskonstante K $\Delta G = 0$, bei $Q > K$ $\Delta G > 0$ und bei $Q < K$ $\Delta G < 0$ gilt. Dies lässt sich mit der Logarithmusfunktion erreichen. Der vollständige Zusammenhang ist:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{K} \quad (26)$$

Dabei ist R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur (Temperatur in Kelvin). Unter Standardbedingungen (alle Konzentrationen $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, alle Partialdrücke 1 bar, $T = T^\circ = 298.15 \text{ K}$) gilt $Q = 1$, sodass sich die GIBBS-Energie wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ &= R \cdot T^\circ \cdot \ln \frac{1}{K} \\
 \Delta G^\circ &= -R \cdot T^\circ \cdot \ln K
 \end{aligned} \quad (27)$$

Aufgabe 13 Gegeben sei folgende Isomerisierungsreaktion:



1. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.
2. Eine bestimmte Menge von Y wird in einen Gasbehälter gegeben und gewartet bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Welcher Anteil von Y wird bis zur Einstellung des Gleichgewichts umgewandelt?

3 Einführung in die Redoxchemie

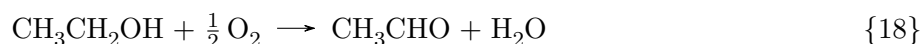
3.1 Definition und Begriffsgeschichte

Der Begriff der Oxidation (veraltet, aber in der populären Literatur noch verbreitet auch „Oxydation“) wurde von Antoine Laurent DE LAVOISIER (1743-1794, französischer Chemiker und Anwalt) geprägt, der darunter eine chemische Reaktion verstand, bei der ein Element Sauerstoff aufnimmt, also etwa die Verbrennung von Kohle {16} oder die Oxidation von Quecksilber mit Sauerstoff {17}:



Eine Reduktion in diesem Sinne ist dann eine Reaktion, bei der Sauerstoff abgegeben wird, beispielsweise die Rückreaktion zu Reaktion 17.

Die ursprüngliche Definition wurde später so erweitert, dass eine Reduktion auch eine Aufnahme von Wasserstoff, eine Oxidation eine Abgabe von Wasserstoff umfasste. Mit dieser Definition konnte beispielsweise die Reaktion von Ethanol zu Acetaldehyd als Oxidation bezeichnet werden:

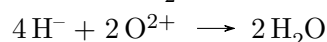
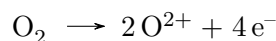
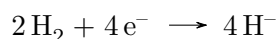


Die heute übliche Form ist noch allgemeiner und bezeichnet als Oxidation die Abgabe von Elektronen und als Reduktion die Aufnahme von Elektronen. Dies ist auch der Grund, aus dem Oxidation und Reduktion nach heutigem Verständnis immer gleichzeitig ablaufen müssen. Die Elektronen, die ein Stoff abgibt, muss ein anderer aufnehmen.¹¹

Eine chemische Reaktion, bei der eine Oxidation und eine Reduktion gleichzeitig ablaufen, bezeichnet man als Redox-Reaktion (in der Didaktik gelegentlich auch Reduktions-Oxidations-Reaktion). Eine solche Reaktion kann formal immer in eine Oxidation und eine Reduktion zerlegt werden, wie beispielsweise die Knallgasreaktion {19}, bei der Wasserstoff oxidiert {20} und Sauerstoff reduziert {21} wird, wobei nur formal Ionen gebildet werden und tatsächlich Wassermoleküle entstehen {22}.



Ohne weitere Kenntnisse könnte man aber auch folgendes (falsches) Schema aufstellen:



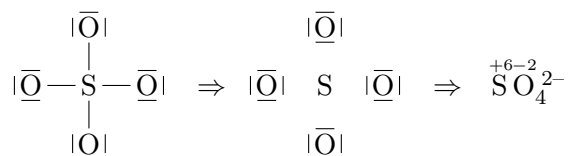
Dieses Schema ist natürlich wenig sinnvoll, da Sauerstoff seine Elektronen im Rahmen einer chemischen Reaktion nicht abgeben wird, während gleichzeitig Wasserstoff bei der Reaktion mit einem Nichtmetall keine Elektronen aufnehmen wird. Um diese Voraussagen auch ohne große Vorkenntnisse treffen zu können, wurden die Oxidationszahlen eingeführt.

¹¹Freie Elektronen sind wie freie Wasserstoffkerne physikalisch zwar durchaus möglich, vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen jedoch sehr ungünstig, sodass sie im Rahmen chemischer Reaktionen nicht vorkommen.

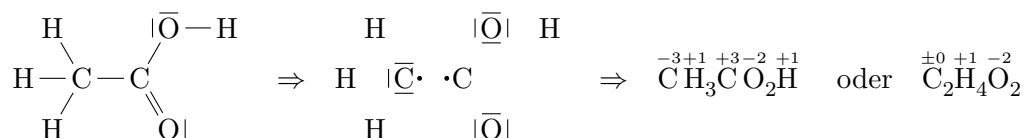
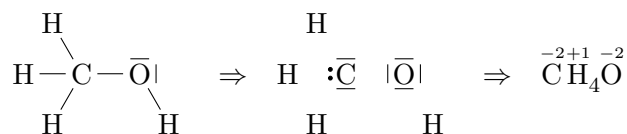
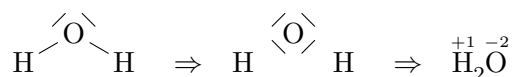
3.2 Oxidationszahlen

Oxidationszahlen sind ein Hilfsmittel zum Verständnis von Redox-Reaktionen. Es handelt sich bei ihnen um fiktive Ladungen, die eine Aussage über den Oxidationszustand eines Atoms in einer Verbindung treffen sollen. Ist der Oxidationszustand eines Atoms vor und nach einer Redoxreaktion bekannt, kann entschieden werden, ob selbiges oxidiert oder reduziert wurde. Wenn seine Oxidationszahl nachher höher ist, so wurde es oxidiert; wenn sie niedriger ist, so wurde es reduziert.

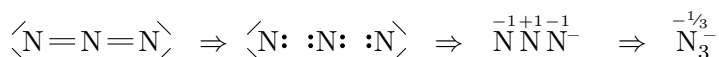
Oxidationszahlen werden bestimmt, indem eine Valenzstrichformel (oder eine LEWIS-Formel) der Verbindung (Molekül oder Ion) gezeichnet wird und die bindenden Elektronen jeweils dem Atom zugerechnet werden, das die höhere Elektronegativität aufweist. Die Atome werden also gedanklich in Ionen zerlegt. Die Ladungen der so erhaltenen Ionen entsprechen der Oxidationszahl des Atoms. Die Oxidationszahl wird über dem betreffenden Atom notiert und üblicherweise als römische Zahl geschrieben, kann jedoch auch als arabische Zahl geschrieben werden.¹² Einige Beispiele:



Schwefel hat als neutrales Atom sechs Valenzelektronen, das fiktive Ion des Schwefels im Sulfat hat keines mehr, was eine Oxidationszahl von $6 - 0 = +6$ ergibt. Sauerstoff hat als neutrales Atom ebenfalls sechs Valenzelektronen, im Sulfat jedoch acht, was eine Oxidationszahl von $6 - 8 = -2$ ergibt.



Im Essigsäure-Molekül haben die beiden Kohlenstoff-Atome unterschiedliche Oxidationszahlen. In solchen Fällen gibt es zwei mögliche Vorgehensweisen: entweder werden beide (alle) Oxidationszahlen angegeben und gegebenenfalls noch wie viele Atome die jeweilige Oxidationszahl tragen, oder es wird der gewichtete Mittelwert der Oxidationszahlen gebildet. Während bei der ersteren Vorgehensweise immer ganzzahlige Oxidationszahlen resultieren, können bei letzterer die Ionenladungen auch gebrochene Werte annehmen, nämlich zum Beispiel im Azid-Ion:



Regeln für die Bestimmung von Oxidationszahlen

In der anorganischen Chemie ist es in der Regel nicht notwendig eine Strukturformel zu zeichnen, um die Oxidationszahlen der beteiligten Atome zu bestimmen (wohingegen in der organischen Chemie Oxidationszahlen selten eine Rolle spielen). Es reicht meistens aus, folgende Regeln zu beachten:

¹²Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfiehlt die Schreibweise mit römischen Zahlen, um der Verwechslung mit Ionenladungen vorzubeugen. Dem steht gegenüber, dass sich mit römischen Zahlen nur positive natürliche Zahlen darstellen lassen, Oxidationszahlen aber auch gebrochen, negativ oder null sein können. Letztlich liegt es im Auge des Betrachters, welche Schreibweise die bessere ist. In diesem Skript werden arabische Zahlen hauptsächlich zwecks besserer Lesbarkeit verwendet.

1. Elemente haben die Oxidationszahl ± 0 .
2. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines Ions (Moleküls) muss die Ladung des Ions (null bei Molekülen) ergeben.
3. Fluor in Verbindungen hat die Oxidationszahl -1 .
4. Alkalimetalle in Verbindungen haben die Oxidationszahl $+1$.
5. Erdalkalimetalle in Verbindungen haben die Oxidationszahl $+2$.
6. Wasserstoff hat in Verbindungen meist die Oxidationszahl $+1$ (in Metallhydriden -1).
7. Sauerstoff hat in Verbindungen normalerweise die Oxidationszahl -2 .
8. Entsprechend der Edelgasregel ist die maximale Oxidationszahl eines Elements seine Haupt- oder Nebengruppennummer, die minimale Oxidationszahl ist acht minus die Hauptgruppennummer.

Aufgabe 14 Entscheiden Sie, ob es sich bei folgenden Reaktionen um Redoxreaktionen handelt. Geben Sie die Oxidationszahlen für Elemente an, bei denen diese sich ändert.

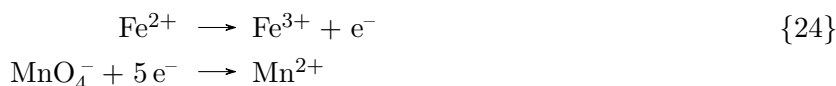
1. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$
3. $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
4. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \uparrow$
5. $\text{CuSO}_4 + 2 \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow$
6. $3 \text{AgNO}_3 + 4 \text{NH}_3 \xrightleftharpoons{\text{sehr langsam}} \text{Ag}_3\text{N} \downarrow + 3 \text{NH}_4\text{NO}_3$
7. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$
8. $4 (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S}_8 \rightarrow 4 (\text{NH}_4)_2\text{S}_3$
9. $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightleftharpoons \text{SiF}_4 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
10. $2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgCl}$
12. $\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + 2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

3.3 Ausgleichen von Redox-Reaktionen

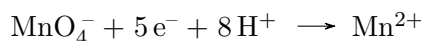
Ein Beispiel für eine schwierig auszugleichende Reaktion ist die Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Eisen(II)-sulfat in schwefelsaurer Lösung:



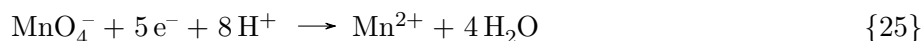
Diese Gleichung ist offensichtlich nicht ausgeglichen und die Stöchiometriefaktoren zu finden ist nicht trivial. Eine Betrachtung der Oxidationszahlen bringt die Erkenntnis, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt, bei der Eisen von der Oxidationsstufe $+II$ zur Stufe $+III$ oxidiert und Mangan von $+VII$ zu $+II$ reduziert wird. Die komplexe Gleichung kann auf diese Weise in zwei einfachere formale Teilgleichungen zerlegt werden:



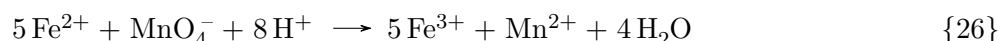
Dabei ist die zweite Gleichung offensichtlich noch nicht vollständig, die linke Seite hat vier Sauerstoffatome und acht negative Ladungen mehr. Kümmern wir uns zunächst um die Ladungen. Ein Ladungsausgleich kann an dieser Stelle mit H^+ -Ionen erreicht werden¹³, woraus folgt:



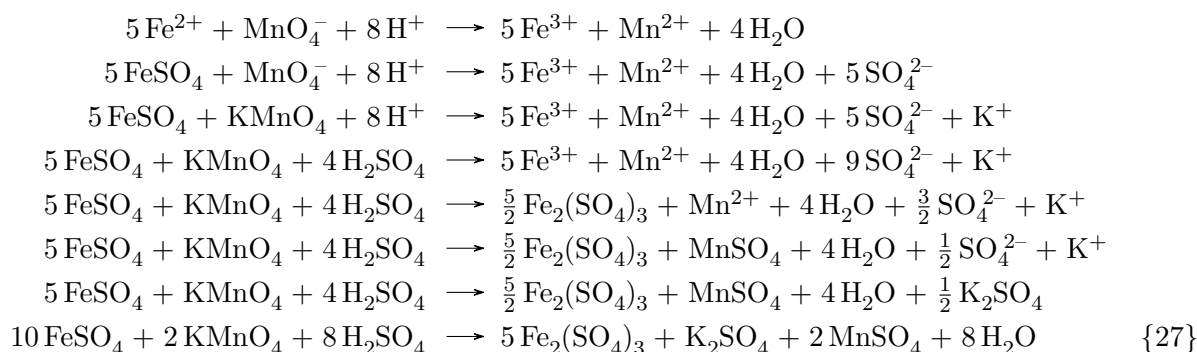
Nun sind die Ladungen ausgeglichen und auf der linken Seite acht Wasserstoff- und vier Sauerstoffatome zu viel. Diesen Mangel auszugleichen, fällt nicht schwer:



Da wir nun je eine Gleichung für die Oxidation (Reaktion 24) und eine für die Reduktion (Reaktion 25) haben, können wir sie nun im richtigen Verhältnis zusammenfügen. Das richtige Verhältnis ergibt sich dabei aus der Anzahl der Elektronen in beiden Gleichungen (freie Elektronen sind ja verboten), also fünfmal Reaktion 24 und einmal Reaktion 25:



Reaktionsgleichung 26 bezeichnet man als Ionengleichung. Sie enthält keine freien Elektronen mehr und erfasst den wesentlichen Teil der Reaktion. Manchmal ist es erforderlich, darüber hinaus auch noch eine Substanzgleichung zu formulieren, in der keine Ionen mehr vorkommen, sondern nur noch neutrale Verbindungen. Dazu werden zunächst die Ionen auf der Eduktseite durch ihre jeweiligen Gegenionen ergänzt. Die Ionen werden außerdem auf der Produktseite hinzugefügt und geeignet kombiniert.



Entstehen bei einer Reaktion mehrere Kat- und Anionen, so kann nicht mehr nur eine Substanzgleichung angegeben werden und es gibt mehrere mögliche Kandidaten für die Substanzgleichung.¹⁴ Aus diesem Grund gibt man sich häufig mit einer Ionengleichung zufrieden. Ionengleichungen haben überdies den Vorteil, dass sie wesentlich übersichtlicher sind.

Aufgabe 15 Gleichen Sie die folgenden Reaktionen aus. Suchen Sie dazu erst die Atome, deren Oxidationszahlen sich ändern und achten Sie auf das entsprechende Verhältnis (die Elektronen, die ein Atom abgibt, muss ein anderes aufnehmen). Dann gleichen Sie die anderen Teile aus. Wenn nötig, teilen Sie die Reaktion vorher formal in Oxidation und Reduktion.

1. $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
2. $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + (\text{CO}_2)_2^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

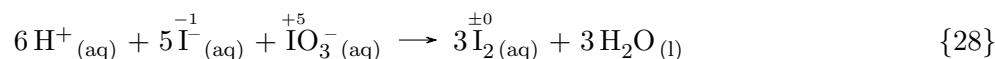
¹³Im sauren Milieu erfolgt der Ladungsausgleich mit H^+ , im basischen mit OH^- , in CO_3^{2-} -Schmelzen mit CO_3^{2-} . Der darauf folgende Stoffausgleich erfolgt in wässrigen Lösungen mit H_2O , in CO_3^{2-} -Schmelzen mit CO_2 .

¹⁴Dies passiert zum Beispiel wenn man statt FeSO_4 FeF_2 oder statt H_2SO_4 H_3PO_4 als Edukt annimmt. Im Fall von H_3PO_4 ergibt sich außerdem das Problem, dass Phosphat mit Eisen ausfallen kann und mit Mangan wie Eisen Komplexe bildet. Außerdem gibt Phosphorsäure meist nicht alle Protonen ab.

5. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$
6. $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2\downarrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

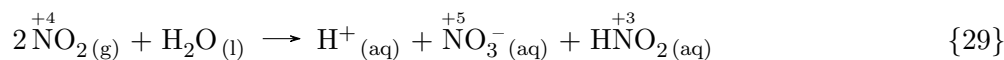
3.4 Disproportionierungs- und Synproportionierungsreaktionen

In saurer Lösung reagiert Iodid mit Iodat zu elementarem Iod:



Eine Reaktion, bei der ein Element wie in Reaktion 28 von zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen zu einem Oxidationszustand übergeht, wird als Synproportionierungs- oder auch Komproportionierungsreaktion bezeichnet.

Das Gegenteil von Synproportionierungsreaktionen sind Disproportionierungsreaktionen, wie etwa die Umkehrung von Reaktion 28 in basischer Umgebung oder die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser:



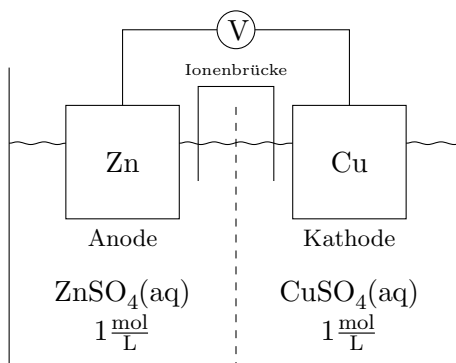
Aufgabe 16 Handelt es sich bei folgenden Reaktionen um Redoxreaktionen? Wenn möglich, geben Sie an, ob eine Disproportionierung oder eine Synproportionierung stattfindet.

1. $3 \text{I}_2 + 6 \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KIO}_3 + 5 \text{KI} + 3 \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{H}_2$
3. $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$
5. $2 \text{MnBr}_2 + 5 \text{Br}_2 + 16 \text{KOH} \rightarrow 2 \text{KMnO}_4 + 14 \text{KBr} + 8 \text{H}_2\text{O}$
6. $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
7. $\text{HCl} + \text{NaH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2$

4 Elektrochemie

4.1 Galvanische Zelle

Wie bereits erläutert, können Oxidations- und Reduktionsreaktionen zeitlich nicht getrennt werden. Wohl möglich ist dagegen eine räumliche Trennung der beiden Teilreaktionen. Dies wird in der galvanischen Zelle verwirklicht:



DANIELL-Element als Beispiel einer galvanischen Zelle

Ein einfaches Beispiel für eine galvanische Zelle ist das DANIELL-Element, das sich durch folgendes Zell-Diagramm beschreiben lässt: $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$. Dieses sagt aus, dass die Zelle aus den folgenden Halbzellen besteht: der in der Abbildung linken Halbzelle aus einer in eine Zinksulfat-Lösung ($c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) eintauchenden Zink-Elektrode, und der rechten aus einer in eine Kupfersulfat-Lösung ($c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) eintauchenden Kupfer-Elektrode. Das Zink- und das Kupferblech sind über einen Draht elektrisch leitend verbunden. Außerdem gibt es eine Ionenbrücke (=Salzbrücke) zwischen den beiden Lösungen, über die nur Sulfat-Ionen ausgetauscht werden können. Unter diesen Voraussetzungen laufen in den beiden Halbzellen folgende Reaktionen ab:



Die Elektronen, die in der Oxidationsreaktion (30) an der Anode (hier die Zink-Elektrode) freiwerden, werden in der Reduktionsreaktion (31) an der Kathode (hier die Kupfer-Elektrode) aufgenommen. Die Elektronen müssen dabei von der linken zur rechten Halbzelle übertragen werden, was über den Draht geschieht. Da durch den Transport der Elektronen ein elektrisches Feld zwischen den beiden Halbzellen aufgebaut wird (entsprechend dem Aufladen eines Kondensators), würde die Reaktion bald zum Erliegen kommen, wenn nicht im Gegenzug Sulfat-Ionen von der rechten zur linken Halbzelle wandern würden. Zwischen den beiden Halbzellen lässt sich unter idealen Bedingungen (Konzentration aller Ionen in beiden Lösungen genau $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $R_{\text{Draht}} = 0\Omega$) eine Spannung von 1.11 V messen. Wiederholt man dieses Experiment mit verschiedenen Kombinationen von Halbzellen, so wird man folgende Spannungen messen:

	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$
$\text{Zn} \text{Zn}^{2+}$	$\pm 0.00\text{ V}$	$+0.35\text{ V}$	$+0.53\text{ V}$	$+1.11\text{ V}$
$\text{Fe} \text{Fe}^{2+}$	-0.35 V	$\pm 0.00\text{ V}$	$+0.18\text{ V}$	$+0.76\text{ V}$
$\text{Ni} \text{Ni}^{2+}$	-0.53 V	-0.18 V	$\pm 0.00\text{ V}$	$+0.58\text{ V}$
$\text{Cu} \text{Cu}^{2+}$	-1.11 V	-0.76 V	-0.58 V	$\pm 0.00\text{ V}$

Es fällt auf, dass die Angabe von drei geeigneten Spannungen (etwa $U_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$, $U_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}$ und $U_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}$) ausreicht, um alle anderen durch einfache Addition beziehungsweise Subtraktion ausrechnen zu können.¹⁵ Es ist deshalb zweckmäßig, statt einer Matrix, in der alle Spannungen angegeben werden, eine Referenzelektrode zu wählen und alle Spannungen gegen diese Elektrode zu messen. Man erhält auf diese Weise eine Liste der Einzelpotentiale aller Halbzellen, die sogenannte elektrochemische Spannungsreihe¹⁶:

Halbzelle	Potential	Halbzelle	Potential
$\text{Li}^+ \text{Li}$	-3.040 V	$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	-0.403 V
$\text{K}^+ \text{K}$	-2.925 V	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0.137 V
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	-2.84 V	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	-0.125 V
$\text{Na}^+ \text{Na}$	-2.713 V	$2\text{H}^+ \text{H}_2$	$\pm 0.000\text{ V}$
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	-2.356 V	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$+0.340\text{ V}$
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	-1.676 V	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$+0.799\text{ V}$
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	-1.180 V	$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$+0.860\text{ V}$
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0.763 V	$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$+0.915\text{ V}$
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	-0.744 V	$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$+1.188\text{ V}$
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0.440 V	$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$+1.498\text{ V}$

Als Referenzelektrode hat man die Standard-Wasserstoff-Elektrode gewählt. Es handelt sich dabei um eine auf 25°C temperierte platinierete Platin-Elektrode, die in eine Salzsäure-Lösung mit $\text{pH} =$

¹⁵Beispiel: $U_{\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = U_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - U_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = (-0.58\text{ V}) - (-0.76\text{ V}) = 0.18\text{ V}$

¹⁶nach Holleman-Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, Seite 224, Standardelektrodenpotentiale (für $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ wässrige Lösungen bei 25°C und $\text{pH} = 0$)

0 eintaucht und von Wasserstoffgas bei einem Druck von 1 bar umspült wird. Zum Vorzeichen ist zu sagen, dass es sich bei Elektroden-Potentialen um Reduktionspotentiale handelt. Das heißt, dass Elemente mit einem Standardpotential über null sich leichter reduzieren lassen als starke einmolare Säuren, solche mit einem Standardpotential unter null sich leichter oxidieren lassen als Wasserstoff.

4.2 Energetische Betrachtung – Nernstsche Gleichung

4.2.1 Herleitung

Überblick

Die Betrachtung der Energie einer Reaktion in einer galvanischen Zelle erfolgt in der Regel unter der Bedingung, dass sich Druck und Temperatur nicht ändern. Die relevante energetische Größe ist deshalb die Gibbs-Enthalpie ΔG . Sie ergibt sich für eine galvanische Zelle aus der übertragenen Ladungsmenge q und der Potentialdifferenz (=Spannung) ΔE :

$$\Delta G = -q \cdot \Delta E \quad (28)$$

Das Minuszeichen rührt hierbei aus der unterschiedlichen Definition der Zellspannung, die die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ($\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode}$) angibt und ein positives Vorzeichen trägt, und der GIBBS-Energie, die für die freiwillig ablaufende Reaktion negativ ist.

Von der Zelle zur Halbzelle

Wir wollen zunächst nur eine Halbzelle betrachten und teilen dafür ΔE und ΔG in ihre beiden Bestandteile. ΔE ist, wie bereits gesagt, die Potentialdifferenz $E_{Kathode} - E_{Anode}$. ΔG ist die Summe der Änderungen der GIBBS-Energien in der Kathode und der Anode. Gibt man beide GIBBS-Energien für die jeweilige Reduktion an¹⁷, kann man ΔG wie folgt als Differenz angeben:

$$(\Delta G_{Kathode}) + (-\Delta G_{Anode}) = -q \cdot (E_{Kathode} - E_{Anode}) \quad (29)$$

Es gilt also für beide Halbzellen:

$$\Delta G = -q \cdot E \quad (30)$$

Betrachtung einer Halbzelle

Die übertragene Ladungsmenge q ergibt sich aus der Elementarladung und der Anzahl der übertragenen Elektronen als $q = e \cdot N_e$, wobei die Anzahl der Elektronen sich aus der Reaktionsgleichung ergibt. Bei der Reaktion von einem Mol Kupfersulfat zu einem Mol Kupfer sind es beispielsweise zwei Mol Elektronen, allgemein sind es $N_e = z \cdot N_A$ (wobei z der Stöchiometriefaktor der Elektronen ist), sodass:

$$\Delta G = -z \cdot e \cdot N_A \cdot E \quad (31)$$

Dabei wird $e \cdot N_A$ zur FARADAY-Konstante $F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ zusammengefasst:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (32)$$

Die Gleichung lässt sich so umstellen, dass ein Ausdruck für das Potential der Halbzelle in Abhängigkeit von der Gibbs-Enthalpie folgt:

$$E = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (33)$$

¹⁷Beide GIBBS-Energie für die Reduktion anzugeben ist sinnvoll, da auch die Elektrodenpotentiale immer für die jeweilige Reduktion angegeben sind. Im DANIELL-Element würde das bedeuten, dass man die GIBBS-Energien $\Delta G_{Kathode} = \Delta G(\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu})$ und $\Delta G_{Anode} = \Delta G(\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn})$ angeben würde. Dadurch, dass an der Anode jedoch die Oxidation abläuft ist die Änderung der GIBBS-Energie in der Anodenhalbzelle tatsächlich $-\Delta G_{Anode}$.

Nun haben wir das Potential E bisher nur für den Fall betrachtet, dass die Konzentrationen der beteiligten Ionen genau $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ betragen (siehe Tabelle oben). Da aber ΔG nach Gleichung 26 von den Konzentrationen der beteiligten Ionen abhängt, kann sich das Potential E konzentrationsabhängig verändern:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{K}}{z \cdot F} \\ E &= \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{K}{Q}}{z \cdot F} \end{aligned} \quad (34)$$

Drückt man das Standardpotential wie in Gleichung 34 aus, so ergibt sich Gleichung 35. $Q^\circ = 1$ ist dabei der Massenwirkungsterm unter Standardbedingungen.

$$\begin{aligned} E^\circ &= \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{K}{Q^\circ}}{z \cdot F} \\ E^\circ &= \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{z \cdot F} \end{aligned} \quad (35)$$

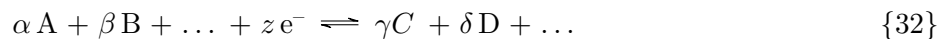
Möchte man das Potential einer Halbzelle berechnen, in der die Konzentrationen der beteiligten Ionen nicht alle $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ sind, kann dies nach Gleichung 34 geschehen. Störend ist hierbei jedoch die Tatsache, dass in dieser Gleichung die Gleichgewichtskonstante vorkommt, die erst nach Gleichung 35 berechnet werden muss. Um diesen Zwischenschritt zu vermeiden, subtrahiert man Gleichung 35 von Gleichung 34:

$$\begin{aligned} E - E^\circ &= \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{K}{Q}}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{z \cdot F} \\ &= \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{K}{Q} - \ln K \right) \\ &= \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{K}{Q} \cdot \frac{1}{K} \right) \\ &= \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{Q} \\ &= -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q \\ E &= E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q \end{aligned} \quad (36)$$

In Gleichung 36 (bekannt als NERNSTsche Gleichung) reicht zur Berechnung eines Halbzellpotentials die Kenntnis des Standardpotentials E° , der Temperatur T , der Anzahl der übertragenen Elektronen (aus der Reaktionsgleichung zu entnehmen) und des Massenwirkungsterms Q , der sich aus den Konzentrationen der beteiligten Ionen ergibt.

4.2.2 Vereinfachungen

Es besteht die Möglichkeit, den Massenwirkungsterm entsprechend der in der Zelle ablaufenden Reaktion in zwei Teile zu zerlegen. Dabei geht man von der allgemeinen Reduktionsgleichung aus:



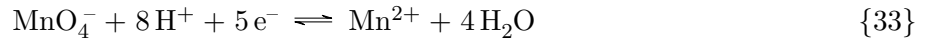
Der Massenwirkungsterm $Q = \frac{c_C^\gamma \cdot c_D^\delta \cdot \dots}{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot \dots}$ lässt sich mit dem Term für die reduzierte Seite $Q_{red} = c_C^\gamma \cdot c_D^\delta \cdot \dots$ und dem Term für die oxidierte Seite $Q_{ox} = c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot \dots$ umschreiben zu $Q = \frac{Q_{red}}{Q_{ox}}$. Die NERNSTsche Gleichung sieht dann wie folgt aus:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{Q_{red}}{Q_{ox}} \\ E &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{Q_{ox}}{Q_{red}} \end{aligned} \quad (37)$$

Für Systeme wie $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ vereinfacht sich dies weiter:¹⁸

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (38)$$

Gleichung 38 ist die Form der NERNSTschen Gleichung, die in den meisten Tafelwerken zu finden ist und auch unter den Formeln für die 3. und 4. Runde der deutschen Auswahl zur Internationalen Chemieolympiade angegeben ist. Sie ist als allgemeine NERNSTsche Gleichung verwendbar, wobei für komplexere Systeme wie



entsprechend berücksichtigt wird, dass nicht nur eine Konzentration, sondern alle Konzentrationen (außer der von Wasser, dessen Konzentration auch hier als konstant angenommen wird) mit ihrer entsprechenden Stöchiometrie in die Gleichung eingehen:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} \quad (39)$$

Gleichung 38 lässt sich darüber hinaus weiter vereinfachen, da R und F Konstanten sind und die Temperatur für viele Zellen annähernd $T = 298.15 \text{ K}$ beträgt:

$$E = E^\circ + \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{z \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 10 \cdot \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (40)$$

Diese Form ist für allgemeine Rechnungen weniger gut geeignet, ermöglicht jedoch aufgrund des dekadischen Logarithmus (anstelle des natürlichen) auch Überschläge im Kopf.

4.2.3 Nernstsche Gleichung für Zellspannungen

Die Berechnung von Zellspannungen ΔE erfolgt ebenfalls nach der NERNSTschen Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{Kathode} - E_{Anode} \\ &= \left(E_{Kathode}^\circ - \frac{R \cdot T}{z_{Kathode} \cdot F} \cdot \ln Q_{Kathode} \right) - \left(E_{Anode}^\circ - \frac{R \cdot T}{z_{Anode} \cdot F} \cdot \ln Q_{Anode} \right) \\ &= E_{Kathode}^\circ - E_{Anode}^\circ - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left(\frac{\ln Q_{Kathode}}{z_{Kathode}} - \frac{\ln Q_{Anode}}{z_{Anode}} \right) \end{aligned}$$

Wir definieren ein neues $z = z_{Kathode} \cdot z_{Anode}$ und klammern es aus:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{Kathode}^\circ - E_{Anode}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot (z_{Anode} \cdot \ln Q_{Kathode} - z_{Kathode} \cdot \ln Q_{Anode}) \\ \Delta E &= E_{Kathode}^\circ - E_{Anode}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{Q_{Kathode}^{z_{Anode}}}{Q_{Anode}^{z_{Kathode}}} \end{aligned}$$

Dabei sieht der Term $\frac{Q_{Kathode}^{z_{Anode}}}{Q_{Anode}^{z_{Kathode}}}$ möglicherweise kompliziert aus, ergibt sich jedoch bei Betrachtung einer gesamten galvanischen Zelle aus zwei Halbzellen ganz natürlich, wenn eine Reaktionsgleichung zugrunde gelegt wird, in der keine freien Elektronen vorkommen und die Gesetze der Erhaltung der Masse und der Ladung eingehalten werden. Wir können den Term deshalb einfach Q (Massenwirkungsterm der ablaufenden Reaktion) nennen:

$$\Delta E = (E_{Kathode}^\circ - E_{Anode}^\circ) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q \quad (41)$$

¹⁸Es wäre beispielsweise $c_{ox} = c(\text{Fe}^{3+})$ und $c_{red} = c(\text{Fe}^{2+})$.

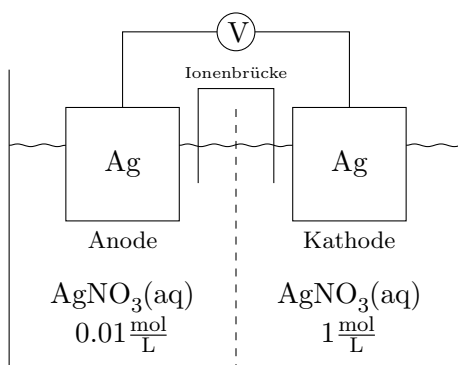
Aufgabe 17 Berechnen Sie die Spannung eines DANIELL-Elements mit $c(\text{Zn}^{2+}) = 2.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Aufgabe 18 Zeigen Sie, dass bei $T = 298.15 \text{ K}$ für $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+})$ die folgende Gleichung für das Potential $E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+})$ gilt:



4.3 Konzentrationsketten

Ein Spezialfall für konzentrationsabhängige Zellspannungen sind die sogenannten Konzentrationsketten. Dies sind galvanische Zellen, deren Halbzellen aus den gleichen Elektroden bestehen, die sich jedoch in der Konzentration der Lösung, in die sie eintauchen, unterscheiden. Beispiel:



Dass hier die linke Elektrode die Anode ist (an ihr also die Oxidation stattfindet) und die rechte die Kathode (an der die Reduktion stattfindet), ergibt sich qualitativ aus der Überlegung, dass die Silbernitratlösung, in die die linke Elektrode taucht, eine geringere Konzentration aufweist als die, in die die rechte taucht. Die ablaufende Reaktion wird natürlich (aufgrund von Entropieeffekten) in Richtung eines Konzentrationsausgleichs wirken, wozu die Konzentration in der linken Halbzelle abnehmen muss, die in der rechten zunehmen muss. Quantitativ können die Potentiale der beiden Halbzellen mit der NERNSTschen Gleichung berechnet werden. Für die rechte Halbzelle ist dies nicht notwendig, da hier die Konzentration $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ beträgt (Standardbedingungen) und somit ihr Potential dem Standardelektrodenpotential von 0.799 V entspricht. Das Potential für die linke Halbzelle ist nach Gleichung 36:

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q$$

Der Massenwirkungsterm ist bei der Berechnung eines Einzelpotentials immer der Massenwirkungsterm der Reduktionsreaktion (auch wenn – wie hier – tatsächlich die Oxidationsreaktion abläuft), also der Term der folgenden Reaktion:

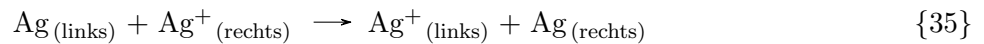


Formal gilt $Q = \frac{c(\text{Ag})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{e}^-)}$, wobei natürlich das feste Silber und die freien Elektronen nicht in Lösung sind und somit wegfallen, sodass $Q = c^{-1}(\text{Ag}^+)$ und das Potential der Halbzelle:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \{c^{-1}(\text{Ag}^+)\} \\ &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \{c(\text{Ag}^+)\} \\ &= E^\circ + \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 0.01 \\ &= 0.681 \text{ V} \end{aligned}$$

Die Spannung der Zelle beträgt also $0.799 \text{ V} - 0.681 \text{ V} = 0.118 \text{ V}$.

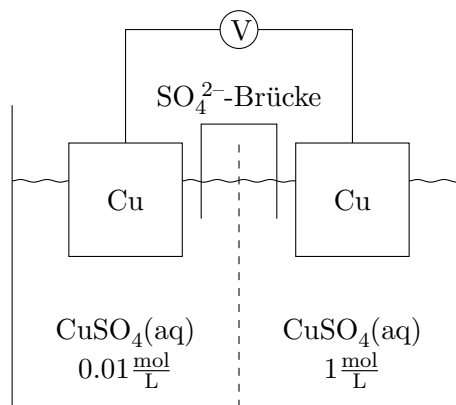
Dies lässt sich natürlich auch direkt mithilfe der NERNSTschen Gleichung (41) berechnen, wobei aus der Reaktionsgleichung



der Massenwirkungsterm $Q = \frac{c(\text{Ag}^+_{(\text{links})})}{c(\text{Ag}^+_{(\text{rechts})})}$ folgt, was in die NERNSTsche Gleichung eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ag}^+_{(\text{links})})}{c(\text{Ag}^+_{(\text{rechts})})} \\ &= 0.000 \text{ V} - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln \frac{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \\ &= 0.118 \text{ V} \end{aligned}$$

Aufgabe 19 Wie hoch ist die Zellspannung in folgendem Konzentrationselement?



4.4 Elektroden zweiter Art

Bei Elektroden zweiter Art handelt es sich um Elektroden, die aus einem Metall bestehen, das mit einem seiner schwerlöslichen Salze beschichtet ist. Die Konzentration des Anions des schwerlöslichen Salzes ist durch einen Elektrolyten zusätzlich erhöht. Beispiele für solche Elektroden sind die Silberchlorid-Silber-Elektrode oder die Kalomel-Elektrode (Quecksilber(I)-chlorid-Quecksilber-Elektrode). Im Fall der Silberchlorid-Silber-Elektrode handelt es sich um eine Silber-Elektrode, die mit Silberchlorid beschichtet ist und in eine Kaliumchlorid-Lösung eintaucht. Silberchlorid ist ein schwerlösliches Salz ($K_L = 10^{-9.75}$), sodass die Silber-Konzentration in der Halbzelle stark verringert ist, was das Potential entsprechend herabsetzt.

Nützlich sind Elektroden zweiter Art als Referenzelektroden, die gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode den Vorteil haben, dass sie kompakt und einfacher zu bauen sind. Ihr Zellpotential verändert sich nicht, solange die Elektrode nicht vollständig aufgelöst wurde oder das schwerlösliche Salz verbraucht ist: Für jedes Elektron, das abgegeben (aufgenommen) wird, wird ein Ag-Atom oxidiert (ein Ag^+ -Ion reduziert). Damit die Ladungsneutralität der Lösung gewahrt bleibt, muss ein Cl^- -Ion über die Salzbrücke aufgenommen (abgegeben) werden. Nun ist das Löslichkeitsprodukt unterschritten (überschritten), sodass ein Ag^+ - und ein Cl^- -Ion in Lösung gehen (sich als Niederschlag abscheiden). Der daraus resultierende Zustand in der Lösung ist vom Zustand davor nicht verschieden, sodass auch das Zellpotential unverändert ist.

Dieses konstante Zellpotential wollen wir nun mithilfe der NERNSTschen Gleichung (43) und des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung 44) berechnen, wobei unter Standardbedingungen die Kalium-

chlorid-Konzentration $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ beträgt¹⁹:

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{\{c(\text{Ag}^+)\}} \quad (43)$$

$$K_L(\text{AgCl}) = \{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)\} \quad (44)$$

Stellt man Gleichung 44 nach $c(\text{Ag}^+)$ um und setzt in Gleichung 43 ein, so ergibt sich:

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \right\} \quad (45)$$

Da unter Standardbedingungen $c(\text{Cl}^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gilt, fällt $c(\text{Cl}^-)$ an dieser Stelle heraus:

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{AgCl}) \quad (46)$$

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V} + \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 10^{-9.75}$$

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = 0.222 \text{ V}$$

Aufgabe 20

1. Das Potential $E^{\circ}(\text{AgI}|\text{Ag})$ beträgt -0.152 V . Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von AgI.
2. Das Löslichkeitsprodukt von Kalomel beträgt $K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = c(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) = 2.33 \cdot 10^{-18}$. Wie hoch ist das Standardpotential der Kalomel-Elektrode, wenn das Potential der Quecksilber(I)-elektrode $E^{\circ}(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = +0.789 \text{ V}$ beträgt?

4.5 Überspannung

Überspannung ist ein kinetisches²⁰ Phänomen, das bei Redoxreaktionen auftreten kann. Es sorgt dafür, dass manche Reaktionen nicht ablaufen, obwohl man dies aufgrund des elektrochemischen Potentiale erwarten würde. Ein Beispiel ist die Reaktion von Eisen mit Wasser:



Die Potentialdifferenz der Reaktion berechnet sich wie folgt:²¹

$$\Delta E = \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} \right) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)}{c^2(\text{H}^+)} \right\} \quad (47)$$

¹⁹Praktisch wird statt der $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Cl⁻-Lösung oft eine $3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ oder gesättigte ($4.65 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) Lösung verwendet, was das Potential nochmals auf 0.194 V oder 0.183 V absenkt.

²⁰Die Kinetik als Teilgebiet der physikalischen Chemie beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

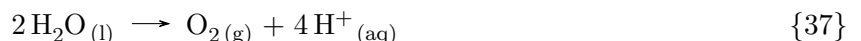
²¹Da Wasserstoff ein Gas ist, geht hier der Druck in den Massenwirkungsterm ein. Eisen geht als Feststoff nicht mit ein.

Wir wollen nun den pH -Wert berechnen, ab dem Eisen mit Wasser reagiert. Bei diesem pH -Wert wäre $\Delta E > 0$:

$$\begin{aligned} & \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)}{c^2(\text{H}^+)} \right\} > 0 \\ & \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right) > \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)}{c^2(\text{H}^+)} \right\} \\ & \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right) > \ln \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)}{c^2(\text{H}^+)} \right\} \\ & e^{\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right)} > \left\{ \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)}{c^2(\text{H}^+)} \right\} \\ & \{c^2(\text{H}^+)\} > \{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)\} \cdot e^{-\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right)} \\ & 2p\text{H} < -\lg \{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)\} + (\lg e) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ \right) \\ & p\text{H} < -\frac{\lg \{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot p(\text{H}_2)\}}{2} + (\lg e) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ}{2} \\ & p\text{H} < -\frac{\lg \left\{ 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{bar} \right\}}{2} + 0.4343 \cdot \frac{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{K}} \cdot \frac{0.000 \text{V} - (-0.440 \text{V})}{2} \\ & p\text{H} < 7.44 \end{aligned}$$

Thermodynamisch betrachtet müsste Eisen also bereits mit neutralem Wasser reagieren. Die angegebene Berechnung deckt sich natürlich nicht mit der Realität. Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass die Reaktion zum einen bei niedrigen H^+ -Konzentrationen nur sehr langsam abläuft und zum anderen die kinetische Hemmung – die Reaktion müsste zwar vom thermodynamischen Gesichtspunkt ablaufen, tut es aber nicht, da die Aktivierungsenergie so hoch ist, dass sie für die meisten Teilchen nicht erreicht ist. Die Aktivierungsenergie lässt sich allerdings quantitativ in das Potential einrechnen, sodass man im Zusammenhang mit elektrochemischen Betrachtungen auch von der Überspannung spricht – derjenigen Spannung, die zusätzlich benötigt wird, damit die Reaktion abläuft. Bei der Reaktion von Eisen mit Wasser ist dies vor allem die Überspannung von Wasserstoff an Eisen von -0.15V . Berechnet man mit dieser das obige Potential neu, so ergibt sich ein pH -Wert von 4.90.

Aufgabe 21 Für die Reaktion



beträgt das Standardpotential $E^\circ(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{V}$ bei $p\text{H} = 0$. Vergleichen Sie dieses Potential mit dem Standardpotential von Kaliumpermanganat $E^\circ(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) = +1.51$ bei $p\text{H} = 0$ und begründen Sie, warum Kaliumpermanganat aus wässriger Lösung keinen Sauerstoff freisetzt.

4.6 Systeme mit mehreren Oxidationsstufen – Latimer-Diagramme

Es gibt Fälle, in denen ein Element nicht nur in zwei Oxidationsstufen auftreten kann. Beispielsweise sind Eisen(III)-ionen in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel, während elementares Eisen eher reduzierend wirkt. In beiden Fällen werden Eisen(II)-ionen gebildet werden, wobei es sich im ersten Fall (Reaktion 38) um eine Reduktion, im zweiten um eine Oxidation (Umkehrung von Reaktion 39) handelt.



Bekannt sind die beiden Potentiale $E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\circ = +0.76 \text{ V}$ und $E_2 = E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\circ = -0.44 \text{ V}$, gesucht ist das Potential $E_3 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\circ$. Dieses lässt sich relativ einfach aus den beiden bekannten Potentialen berechnen, wobei jedoch ein kleiner Umweg nötig ist, da die Potentiale selbst auch von der Anzahl der übertragenen Elektronen abhängig sind und deshalb nicht einfach addiert werden dürfen. Nach dem Satz von HESS darf jedoch die GIBBS-Energie addiert werden²², die nach Gleichung 32 vom Potential abhängt:

$$\Delta_3 G = \Delta_1 G + \Delta_2 G \quad (48)$$

$$-z_3 \cdot F \cdot E_3 = -z_1 \cdot F \cdot E_1 - z_2 \cdot F \cdot E_2$$

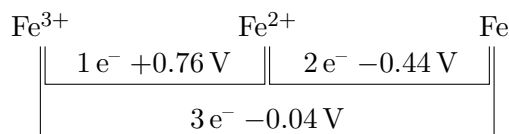
$$z_3 \cdot E_3 = z_1 \cdot E_1 + z_2 \cdot E_2 \quad (49)$$

$$E_3 = \frac{z_1 \cdot E_1 + z_2 \cdot E_2}{z_3}$$

$$E_3 = \frac{1 \cdot (+0.76 \text{ V}) + 2 \cdot (-0.44)}{3}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\circ = E_3 = -0.04 \text{ V}$$

Veranschaulicht werden können solche Systeme mit mehreren Oxidationsstufen in einem LATIMER-Diagramm:



LATIMER-Diagramme (auch als Potentialdiagramme bezeichnet) sind insbesondere hilfreich, um bei Elementen mit mehr als drei Oxidationsstufen den Überblick nicht zu verlieren.

Aufgabe 22 Gegeben seien die Standardpotentiale $E^\circ(\text{CuO}^+|\text{Cu}) = +0.836 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0.340 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^+|\text{Cu}) = +0.520 \text{ V}$.

1. Zeichnen Sie ein LATIMER-Diagramm und berechnen Sie $E^\circ(\text{CuO}^+|\text{Cu}^{2+})$ sowie $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+)$.
2. Disproportioniert Cu^{2+} in wässriger Lösung zu CuO^+ und Cu^+ ? Begründen Sie anhand der Potentiale.
3. Vergleichen Sie das Potential $E^\circ(\text{CuO}^+|\text{Cu}^{2+})$ mit dem Potential $E^\circ(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}$ ($p\text{H} = 0$). Was folgt daraus?
4. Berechnen Sie die GIBBS-Energie (siehe Gleichung 32) für die Disproportionierung von Cu^+ zu Cu^{2+} und Cu in wässriger Lösung. Läuft die Reaktion freiwillig ab?
5. Das Standardpotential $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI})$ beträgt 0.865 V . Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von CuI .

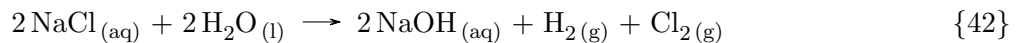
4.7 Elektrolyse

In Umkehrung der galvanischen Zelle, die die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Energie in elektrische Energie umwandeln kann, kann elektrische Energie genutzt werden, um Reaktionen zu erzwingen, die nur unter Energiezufuhr ablaufen können. Ein Beispiel hierfür ist die Elektrolyse von Wasser, die Umkehrung von Reaktion 22:



²²Der Satz von HESS gilt zunächst nur für die Enthalpie, lässt sich aber aus denselben Überlegungen auf die GIBBS-Energie anwenden.

Technisch von größerer Bedeutung ist die Chloralkali-Elektrolyse, bei der Natriumchlorid in wässriger Lösung elektrolysiert wird:



Der Prozess wird vorrangig betrieben, um Natronlauge und Chlorgas herzustellen, aber auch der entstehende relativ reine Wasserstoff wird genutzt.

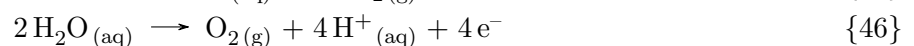
Dass aus wässriger Lösung überhaupt Chlor freigesetzt werden kann, hängt mit Überspannungseffekten zusammen. Folgende Reaktionen könnten theoretisch stattfinden:

An der Kathode



Reaktion 43 hat ein Standardpotential von -2.713 V , Reaktion 44 eines von 0.000 V . Natronlauge ist jedoch stark basisch, sodass das Potential von Wasserstoff auf -0.42 V (bei $\text{pH} = 14$) abgesenkt wird. Dazu kommt eine gewisse Überspannung, die das Potential von Wasserstoff noch einmal um -0.15 V (an einer Eisenkathode) senkt. Beide Effekte zusammen reichen aber nicht, um die Reihenfolge der Potentiale zu ändern. Wasserstoff wird reduziert.

An der Anode



Reaktion 45 hat ein Standardreduktionspotential von $+1.36 \text{ V}$, Reaktion 46 eines von $+1.23 \text{ V}$. Theoretisch müsste also Sauerstoff oxidiert werden. In der Praxis werden bei der Elektrolyse Titan-Elektroden genutzt, an denen Sauerstoff eine Überspannung von etwa $+0.7 \text{ V}$ aufweist, Chlor jedoch nur eine von etwa $+0.1 \text{ V}$, sodass nicht Sauerstoff, sondern Chlor oxidiert wird.

5 Lösungen

Aufgabe 1 Aus Gleichung 1 folgt:

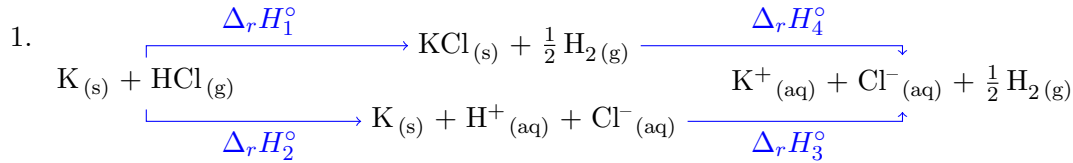
$$\begin{aligned} \frac{V}{n} &= \frac{R \cdot T}{p} \\ V_m &= \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ &= \underline{\underline{24.5 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}} \end{aligned}$$

Aufgabe 2 Nach Einsetzen von $n = \frac{m}{M}$ folgt aus Gleichung 1:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \\ \frac{m}{V} &= \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \\ \rho &= \frac{1 \text{ bar} \cdot (2 \cdot 14.0067 \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 295 \text{ K}} \\ &= \underline{\underline{1142 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} \end{aligned}$$

Aufgabe 3 Die positive Enthalpie bedeutet, dass zur Bildung von Diamant Energie (Wärme) benötigt wird. Demzufolge ist Graphit die thermodynamisch stabilere Modifikation.

Aufgabe 4

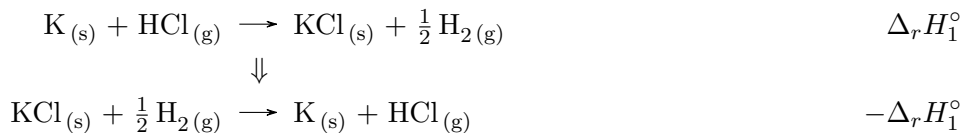


Nach dem Satz von HESS folgt, dass

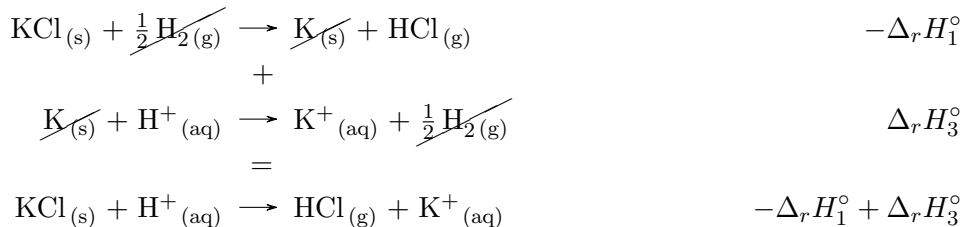
$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_4^\circ &= \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ \\
 \Delta_r H_4^\circ &= \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_1^\circ \\
 &= \left(-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left(-252 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-345 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
 &= \underline{\underline{+18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}
 \end{aligned}$$

Eine andere Herangehensweise ist es, die jeweiligen chemischen Gleichungen wie ein mathematisches Gleichungssystem zu behandeln und dann so linear zu kombinieren, dass die Gleichung herauskommt, deren Enthalpie gesucht ist. Dies sei hier demonstriert:

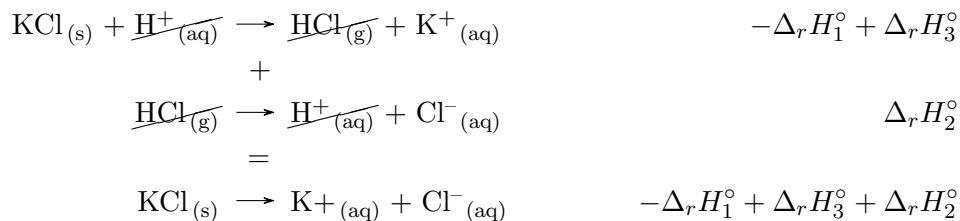
In Reaktion 4 ist das Edukt $\text{KCl}_{(s)}$. Die einzige andere Gleichung, in der $\text{KCl}_{(s)}$ vorkommt, ist Reaktion 1, in der es allerdings als Produkt auftritt. Die Gleichung muss also umgedreht werden:



Die Gleichung hat nun ein $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$, welches in Reaktion 4 nicht vorkommt. Um dieses zu entfernen, addieren wir Reaktion 3, wobei Reaktanden, die auf beiden Seiten auftauchen, sich aufheben:



Um nun das $\text{H}^+_{(aq)}$ auf der linken Seite loszuwerden, addieren wir noch Reaktion 2:



Da es sich hier um ein relativ einfaches Beispiel handelt, gab es in den einzelnen Schritten jeweils nur eine Möglichkeit, den gewünschten Effekt zu erzielen (etwa $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$ eliminieren). Deshalb ist die Produktseite bereits in der gewünschten Form und die nebenher berechnete Enthalpie ist die gesuchte Enthalpie der Reaktion 4. Bis auf die Reihenfolge der Summanden deckt sie sich mit der bereits oben auf anderem Wege berechneten.

2. Für Reaktion 2 gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) \\ \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) &= \Delta_r H_2^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}) \\ &= \left(-75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 0 \\ &= \underline{\underline{-167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}\end{aligned}$$

In Reaktion 3 sind die Standardbildungsenthalpien für alle Stoffe außer $\text{K}^+_{(\text{aq})}$ als null definiert, deshalb gilt:

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+_{(\text{aq})}) = \underline{\underline{-252 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

Für Reaktion 4 gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_4^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{K}^+_{(\text{aq})}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) - \Delta_f H^\circ(\text{KCl}_{(\text{s})}) \\ \Delta_f H^\circ(\text{KCl}_{(\text{s})}) &= \Delta_f H^\circ(\text{K}^+_{(\text{aq})}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) - \Delta_r H_4^\circ \\ &= \left(-252 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(+18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\ &= \underline{\underline{-437 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}\end{aligned}$$

Aufgabe 5 Die Reaktion läuft spontan ab, sobald:

$$\begin{aligned}\Delta G &< 0 \\ \Delta H - T \cdot \Delta S &< 0 \\ T &> \frac{\Delta H}{\Delta S} \\ T &> \frac{+242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{+44.5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \\ T &> 5438 \text{ K} \\ \vartheta &> \underline{\underline{5165^\circ\text{C}}}\end{aligned}$$

Aufgabe 6 Im Gleichgewicht gilt nach Gleichung 9:

$$\begin{aligned}K &= \frac{c(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{HOCH}_2\text{CH}_3)} \\ &= \frac{\frac{n(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3)}{V} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V}}{\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} \cdot \frac{n(\text{HOCH}_2\text{CH}_3)}{V}} \\ &= \frac{n(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n(\text{HOCH}_2\text{CH}_3)}\end{aligned}$$

Dabei wird eine Stoffmenge von x Ethanol und Essigsäure umgesetzt, sodass nach Einstellung des Gleichgewichts noch $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{HOCH}_2\text{CH}_3) = n_0 - x$ vorhanden sind. Aufgrund der Reaktionsgleichung wird die gleiche Stoffmenge von x an Ester und Wasser gebildet, also ist im Gleichgewicht $n(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = n(\text{H}_2\text{O}) = x$. Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{x^2}{(n_0 - x)^2} \\
 \sqrt{K} &= \frac{x}{n_0 - x} \\
 \sqrt{K} \cdot (n_0 - x) &= x \\
 \sqrt{K} \cdot n_0 - \sqrt{K} \cdot x &= x \\
 \sqrt{K} \cdot n_0 &= x + \sqrt{K} \cdot x \\
 \sqrt{K} \cdot n_0 &= x \cdot (1 + \sqrt{K}) \\
 x &= \frac{\sqrt{K} \cdot n_0}{1 + \sqrt{K}} \\
 &= n_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}} \\
 &= 1 \text{ mol} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{4}}} \\
 &= \underline{\underline{\frac{2}{3} \text{ mol}}}
 \end{aligned}$$

Zwei Drittel des Ethanol und der Essigsäure wurden umgesetzt.

Aufgabe 7

1. Es gilt

$$\begin{aligned}
 m(\text{AgCl}) &= n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl}) \\
 &= c(\text{AgCl}) \cdot V \cdot M(\text{AgCl}) \quad ,
 \end{aligned}$$

wobei das Produkt aus Silber- und die Chlorid-Konzentration durch das Löslichkeitsprodukt gegeben ist und beide Konzentration gleich sind:

$$\begin{aligned}
 K_L(\text{AgCl}) &= \{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)\} \\
 &= \{c^2(\text{AgCl})\} \\
 \{c(\text{AgCl})\} &= \sqrt{K_L(\text{AgCl})} \\
 c(\text{AgCl}) &= \sqrt{K_L(\text{AgCl})} \cdot c^\circ \quad ,
 \end{aligned}$$

sodass

$$\begin{aligned}
 m(\text{AgCl}) &= \sqrt{K_L(\text{AgCl})} \cdot c^\circ \cdot V \cdot M(\text{AgCl}) \\
 &= \sqrt{10^{-9.75}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} \cdot (107.87 + 35.45) \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
 &= \underline{\underline{1.9 \text{ mg}}}
 \end{aligned}$$

2. Da hier bereits ein Überschuss an Chlorid in der Lösung vorhanden ist, wird sich nur sehr wenig Silberchlorid lösen. Deshalb kann die Chlorid-Konzentration als von der geringen Menge an gelöstem Silberchlorid unbeeinflusst und damit konstant angesehen werden. Die Menge an

gelöstem Silberchlorid wird durch die Silber-Konzentration widerspiegelt:

$$\begin{aligned}
 n(\text{AgCl}) &= c(\text{Ag}^+) \cdot V \\
 &= \left\{ \frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \right\} \cdot c^\circ \cdot V \\
 &= \frac{10^{-9.75} \text{ mol}}{0.01 \text{ L}} \cdot 1 \text{ L} \\
 &= \underline{\underline{1.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}}
 \end{aligned}$$

3. In diesem Fall gehen für jedes Blei(II)-ion zwei Chlorid-Ionen in Lösung. Deshalb gilt:

$$c(\text{Cl}^-) = 2 c(\text{Pb}^{2+})$$

Außerdem gilt für das Löslichkeitsprodukt:

$$\begin{aligned}
 K_L(\text{PbCl}_2) &= \{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)\} \\
 &= \{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot [2 c(\text{Pb}^{2+})]^2\} \\
 &= 4 \{c^3(\text{Pb}^{2+})\} \\
 c(\text{Pb}^{2+}) &= \sqrt[3]{\frac{K_L(\text{PbCl}_2)}{4}} \cdot c^\circ \\
 &= \underline{\underline{0.016 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} \\
 c(\text{Cl}^-) &= \underline{\underline{0.032 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}}
 \end{aligned}$$

Die Massenkonzentration an Blei $\beta(\text{Pb}^{2+})$ ergibt sich aus der Stoffmengenkonzentration und der molaren Masse:

$$\begin{aligned}
 \beta(\text{Pb}^{2+}) &= c(\text{Pb}^{2+}) \cdot M(\text{Pb}^{2+}) \\
 &= 0.016 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 207.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
 &= \underline{\underline{3.4 \frac{\text{g}}{\text{L}}}}
 \end{aligned}$$

4. Ein Vergleich der ersten und der dritten Teilaufgabe zeigt, dass sich Blei(II)-chlorid wesentlich besser löst als Silberchlorid. In der zweiten Teilaufgabe wurde außerdem festgestellt, dass sich bei den Chlorid-Konzentrationen, die in einer gesättigten Blei(II)-chloridlösung herrschen, kaum Silberchlorid löst, das zusätzlich gelöste Silber also die Chlorid-Konzentration kaum beeinflusst. Deshalb muss kein kompliziertes Gleichungssystem gelöst werden²³, sondern es kann analog zur zweiten Teilaufgabe mit der in der dritten Teilaufgabe berechneten Chlorid-Konzentration weitergerechnet werden:

$$\begin{aligned}
 c(\text{AgCl}) &= \left\{ \frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \right\} \cdot c^\circ \\
 &= \frac{10^{-9.75} \text{ mol}}{0.032 \text{ L}} \\
 &= \underline{\underline{5.5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}}
 \end{aligned}$$

Die berechnete Silberchlorid-Konzentration rechtfertigt die Näherung²⁴, denn die Silberchlorid-Konzentration ist um acht Größenordnungen kleiner als die Konzentration der Chlorid-Ionen, die vom Blei(II)-chlorid stammen.

²³Das Gleichungssystem aus den beiden Gleichungen für die Löslichkeitsprodukte $K_L(\text{PbCl}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)$ und $K_L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ sowie der Gleichung für die Elektroneutralität $c(\text{Ag}^+) + 2c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{Cl}^-)$ ist schwierig zu lösen.

²⁴Streng genommen sollte eine Näherung nie mit ihrem Ergebnis gerechtfertigt werden. Den Vergleich mit der exakten Lösung überlasse ich jedoch gerne Mathematikern, da der Fehler erst in der siebten oder achten Stelle auftaucht. Diese können wir aber ohnehin nicht angeben, da wir die Löslichkeitsprodukte nicht genau genug kennen.

Aufgabe 8 Es gilt in guter Näherung:

$$\begin{aligned}
 K_a &= \left\{ \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} \right\} \\
 &= \left\{ \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c_0 - c(\text{H}^+)} \right\} \\
 K_a \cdot \{c_0 - c(\text{H}^+)\} &= \{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)\} \\
 0 &= \{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)\} + K_a \cdot \{c(\text{H}^+)\} - K_a \cdot \{c_0\}
 \end{aligned}$$

Lösen der quadratischen Gleichung liefert nur eine physikalisch sinnvolle Lösung:

$$\begin{aligned}
 \{c(\text{H}^+)\} &= -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot \{c_0\}} \\
 &= -\frac{10^{-4.75}}{2} + \sqrt{\frac{(10^{-4.75})^2}{4} + 10^{-4.75} \cdot 0.01} \\
 c(\text{H}^+) &= \underline{\underline{4.13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 9 Wenn jedes Schwefelsäure-Molekül ein H^+ -Ion abgibt, beträgt die H^+ -Konzentration $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Der pH ist dann:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\lg 0.5 \\
 &= \underline{\underline{0.3}}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 10 Nach Gleichung 22 gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$$

Wegen Gleichung 20 folgt daraus

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg\{c(\text{OH}^-)\}$$

Aus Gleichung 18 und der Annahme, dass $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 K_b &= \left\{ \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0 - c(\text{OH}^-)} \right\} \\
 K_b \cdot \{c_0 - c(\text{OH}^-)\} &= \{c^2(\text{OH}^-)\} \\
 0 &= \{c^2(\text{OH}^-)\} + K_b \cdot \{c(\text{OH}^-)\} - K_b \cdot \{c_0\} \\
 \{c(\text{OH}^-)\} &= -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b \cdot \{c_0\}}
 \end{aligned}$$

Eingesetzt in obige Gleichung liefert dies:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_w + \lg \left(-\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b \cdot \{c_0\}} \right) \\
 &= 14.00 + \lg \left(-\frac{10^{-4.79}}{2} + \sqrt{\left(\frac{10^{-4.79}}{2}\right)^2 + 10^{-4.79} \cdot 0.1} \right) \\
 &= \underline{\underline{11.10}}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 11 Nach Gleichung 23 gilt für die Säurekonstante K_a einer Säure und die Basenkonstante K_b ihrer konjugierten Base:

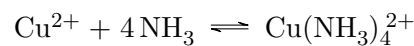
$$\begin{aligned}
 K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\
 &= \frac{K_w}{10^{-pK_a}} \\
 &= \frac{10^{-14}}{10^{-9.40}} \\
 &= 10^{-4.60} \\
 &= \underline{\underline{2.5 \cdot 10^{-5}}}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 12

1. Ammoniak reagiert mit Wasser zu Ammonium und Hydroxid:



2. Hier stellt sich zusätzlich folgendes Gleichgewicht ein:



Dadurch wird die Ammoniak-Konzentration verringert. Das in 1. beschriebene Gleichgewicht stellt sich neu ein, wobei nun im Gleichgewicht weniger OH^- -Ionen vorhanden sind. Die Lösung wird also weniger basisch, der pH-Wert wird kleiner.

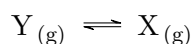
Da Ammoniak jedoch eine schwache Base ist, ist der Effekt ist sehr klein und mit einfachen Methoden (pH-Papier) nicht zu messen.

Aufgabe 13

1. Nach Gleichung 27 gilt:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ &= -R \cdot T^\circ \cdot \ln K \\
 K &= e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T^\circ}} \\
 &= e^{-\frac{10.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}} \\
 &= \underline{\underline{1.77 \cdot 10^{-2}}}
 \end{aligned}$$

2. Hier findet folgende Umwandlung statt:



Für diese Reaktion ist die Gleichgewichtskonstante $K' = \frac{1}{K}$, die das Verhältnis von X zu Y im Gleichgewicht angibt:

$$K' = \frac{\chi_X}{\chi_Y}$$

Dabei gilt für die Stoffmengenanteile $\chi_X + \chi_Y = 1 = 100\%$, also $\chi_Y = 1 - \chi_X$:

$$K' = \frac{\chi_X}{1 - \chi_X}$$

$$K' \cdot (1 - \chi_X) = \chi_X$$

$$K' - K' \cdot \chi_X = \chi_X$$

$$K' = \chi_X + K' \cdot \chi_X$$

$$= (1 + K') \cdot \chi_X$$

$$\chi_X = \frac{K'}{1 + K'}$$

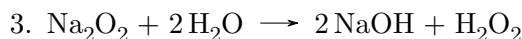
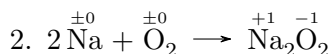
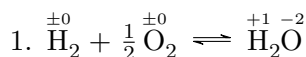
$$= \frac{1}{\frac{1}{K'} + 1}$$

$$= \frac{1}{K + 1}$$

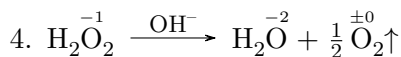
$$= \frac{1}{1.77 \cdot 10^{-2} + 1}$$

$$= \underline{\underline{98.3\%}}$$

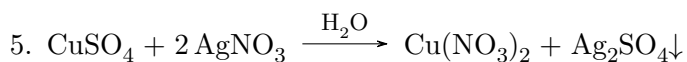
Aufgabe 14 Für Redoxreaktionen sind die relevanten Oxidationszahlen angeben:



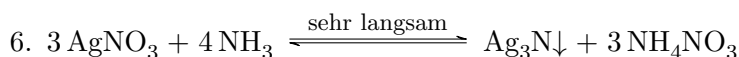
Dies ist eine Säure-Base-Reaktion.



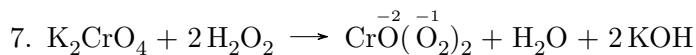
Hierbei handelt es sich um eine Disproportionierung. Derartige Reaktionen werden im folgenden Unterkapitel näher beschrieben.



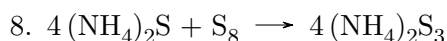
Es handelt sich um eine sogenannte Salz-Metathese (Fällungsreaktion).



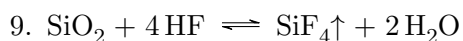
Dies ist eine Säure-Base-Reaktion nach dem LEWIS-Konzept. Das entstehende Silbernitrid kann bei Schlag oder Reibung explodieren. Ammoniakalische Silbernitratlösung ist deshalb immer frisch herzustellen und aufzubrauchen. Die Entsorgung kann durch Fällung mit Salzsäure oder Zementation mit Reduktionsmitteln geschehen.



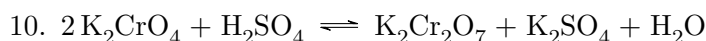
Es handelt sich hierbei um eine Komplexreaktion, CrO_5 – oder besser $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ – ist ein Chrom(VI)-Komplex mit einem Oxid- und zwei Peroxid-Liganden.



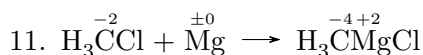
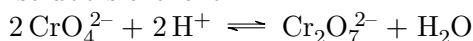
Streng genommen handelt es sich um eine Redoxreaktion, da im Trisulfid-Anion S_3^{2-} eine Kette von drei Schwefelatomen vorliegt, von denen das mittlere die Oxidationszahl ± 0 , die beiden äußeren die Oxidationszahl -1 haben. Die Reaktion lässt sich allerdings auch als Lösungsvorgang von Schwefel in Ammoniumsulfid verstehen. Beim Ansäuern fällt Schwefel wieder aus.



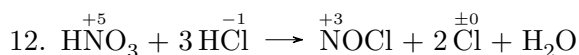
Hierbei handelt es sich um den Ätzvorgang von Glas durch Flusssäure, eine Säure-Base-Reaktion im weiteren Sinne.



Das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht ist eine Säure-Base-Reaktion. Folgende Ionen-Gleichung ist übersichtlicher:

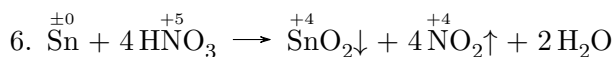
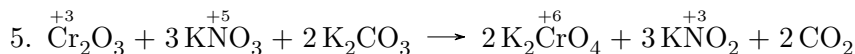
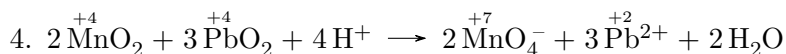
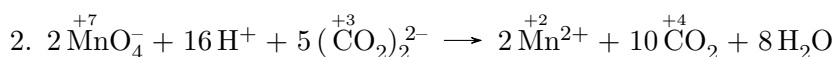
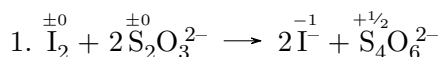


Diese Reaktion hat vor allem Bedeutung in der organischen Chemie. Wichtiger als die Oxidationszahl ist hier die Polarisierung. Kohlenstoff wird durch Einschleiben eines elektropositiven Metall-Atoms vom positivierten in den negativierten Zustand umgepolt, sodass nun elektrophile Reagenzien daran angreifen können. Dies kann beispielsweise zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen genutzt werden.

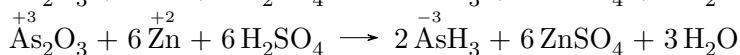
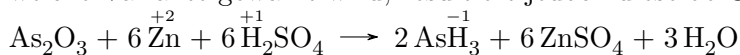


Diese Reaktion läuft ab, wenn Königswasser hergestellt wird. Das Chlor liegt im Zeitpunkt seiner Entstehung atomar vor. Dies wird bisweilen durch die Schreibweise $\text{Cl}_{(\text{nasc})}$ (*in statu nascendi*, „im Zustand der Geburt“) verdeutlicht. Atomares Chlor ist sehr aggressiv.

Aufgabe 15



7. Hier handelt es sich um einen Grenzfall. Für die Oxidationszahlen gibt es zwei Varianten. Egal welche Variante gewählt wird, resultiert jedoch dieselbe Gleichung.



Aufgabe 16

1. Ja, Disproportionierung.

2. Nein.

3. Ja, Synproportionierung.

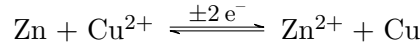
4. Ja.

5. Ja.

6. Nein.

7. Ja, Synproportionierung. Die Reaktion ist allerdings vordergründig eine Säure-Base-Reaktion.

Aufgabe 17 Für das DANIELL-Element ist die Reaktionsgleichung:



Der Massenwirkungsterm wäre hier $Q = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{Cu})}{c(\text{Zn}) \cdot c(\text{Cu}^{2+})}$, wenn sich die Zink- und Kupfer-Atome in Lösung befinden würden. Da sie jedoch als Feststoffe an der Reaktion beteiligt sind, kann für sie keine Konzentration angegeben werden. Ihre Aktivität wird deshalb in das Standardpotential eingerechnet und kann ignoriert werden, solange die Metalle überhaupt anwesend sind. Q vereinfacht sich deshalb zu $\frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$, sodass Gleichung 41 im konkreten Fall wie folgt aussieht:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ \right) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} \\ &= 1.11 \text{ V} - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln \frac{2.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \\ &= \underline{\underline{1.05 \text{ V}}} \end{aligned}$$

Aufgabe 18 Wie in Gleichung 39 gezeigt, gilt:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} \\ &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\} \\ &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot \left(\lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} + \lg \{c^8(\text{H}^+)\} \right) \\ &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot \left(\lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} + 8 \lg \{c(\text{H}^+)\} \right) \\ &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot \left(\lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} - 8 \text{pH} \right) \end{aligned}$$

Mit $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+})$ wird der Quotient im Logarithmus 1, der Logarithmus 0:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot (0 - 8 \text{pH}) \\ &= E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 10 \cdot 8 \text{pH} \\ &= E^\circ - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{5 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 10 \cdot 8 \text{pH} \\ E &= E^\circ - 0.095 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad , \end{aligned}$$

was zu beweisen war.

Aufgabe 19 Aus der Reaktionsgleichung



folgt der Massenwirkungsterm $Q = \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})}$. Nach Gleichung 41 gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_{\text{Kathode}}^\circ - E_{\text{Anode}}^\circ) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})} \\ &= -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})} \\ &= -\frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \\ &= \underline{\underline{0.059 \text{ V}}} \end{aligned}$$

Aufgabe 20

1. Gleichung 46 lässt sich auch hier anwenden:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{AgI}|\text{Ag}}^\circ &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{AgI}) \\
 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{AgI}) &= E_{\text{AgI}|\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ \\
 \ln K_L(\text{AgI}) &= \left(E_{\text{AgI}|\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ \right) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \\
 K_L(\text{AgI}) &= e^{\left(E_{\text{AgI}|\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\circ \right) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T}} \\
 &= e^{(-0.152 \text{ V} - 0.799 \text{ V}) \cdot \frac{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}} \\
 &= \underline{\underline{8.39 \cdot 10^{-17}}}
 \end{aligned}$$

2. Es gilt:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\circ = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{\{c(\text{Hg}_2^{2+})\}}$$

Aus der angegebenen Formel für das Löslichkeitsprodukt folgt:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\circ = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[c^\circ(\text{Cl}^-)]^2} \right\}$$

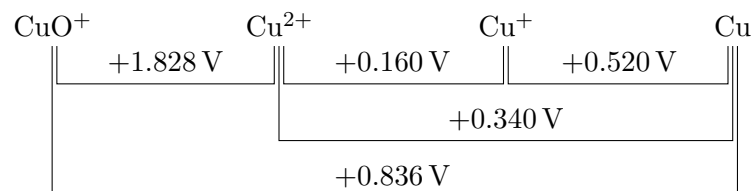
Dabei ist $c^\circ(\text{Cl}^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, sodass:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\circ &= E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \\
 &= +0.789 \text{ V} - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln (2.33 \cdot 10^{-18}) \\
 &= \underline{\underline{+0.267 \text{ V}}}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 21 Das Potential des Systems $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$ ist höher. Thermodynamisch gesehen müsste Permanganat Wasser oxidieren. Aufgrund der hohen Überspannung von Sauerstoff geschieht dies jedoch nicht.

Aufgabe 22

1. LATIMER-Diagramm:



2. Nein, dazu müsste das Potential für das zu oxidierende System $E^\circ(\text{CuO}^+|\text{Cu}^{2+})$ kleiner sein als für das zu reduzierende System $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+)$.

3. Das System $\text{CuO}^+|\text{Cu}^{2+}$ hat ein höheres Potential. Somit kann CuO^+ Wasser oxidieren.

4. Die Reaktion läuft freiwillig ab, da die GIBBS-Energie negativ ist:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -z \cdot F \cdot \Delta E \\ &= -2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \left((+0.520 \text{ V}) - (+0.160 \text{ V}) \right) \\ &= \underline{\underline{-69.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}\end{aligned}$$

5. Nach Gleichung 36 gilt:

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{c(\text{Cu}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})} \right\}$$

Dabei ist die Cu^+ -Konzentration über das Löslichkeitsprodukt $K_L = c(\text{Cu}^+) \cdot c(\text{I}^-)$ gegeben:

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left\{ \frac{K_L(\text{CuI})}{c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Cu}^{2+})} \right\}$$

Unter Standardbedingungen gilt $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{I}^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\begin{aligned}E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - \frac{R \cdot T^\circ}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{CuI}) \\ \frac{R \cdot T^\circ}{z \cdot F} \cdot \ln K_L(\text{CuI}) &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) \\ \ln K_L(\text{CuI}) &= \left(E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) \right) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T^\circ} \\ K_L(\text{CuI}) &= e^{\left(E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}) \right) \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T^\circ}} \\ &= e^{(0.160 \text{ V} - 0.865 \text{ V}) \cdot \frac{1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}}} \\ &= \underline{\underline{1.2 \cdot 10^{-12}}}\end{aligned}$$