

Grundwissen: Das chemische Gleichgewicht

Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen:

Chemische Reaktionen sind i.d.R. umkehrbar. Dabei wird die exoenergetische Reaktion als Hinreaktion, die endoenergetische Reaktion als Rückreaktion formuliert.

Chemisches Gleichgewicht:

Im GGW-Zustand einer umkehrbaren, chemischen Reaktion liegen alle Reaktionsteilnehmer, d.h. sowohl Edukte als auch Produkte nebeneinander vor. Man verwendet bei der entsprechenden Reaktionsgleichung den GGW-Pfeil.

Die Stoffmengen bzw. Stoffmengenkonzentrationen der Reaktionsteilnehmer ändern sich nicht mehr. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist „null“.

Das GGW lässt sich von beiden Seiten einstellen.

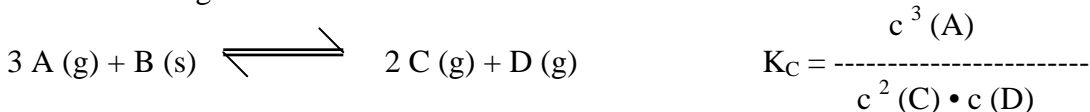
Die Reaktionsrate der Hinreaktion ist gleich der Reaktionsrate der Rückreaktion. Das chemische GGW ist ein dynamisches GGW.

Massenwirkungsgesetz MWG und Gleichgewichtskonstante K_C :

Im GGW-Zustand ist der Quotient aus dem Massenwirkungsprodukt der Konzentrationen der Produkte und aus dem der Edukte für eine bestimmte Temperatur konstant. K_C ist die GGW-Konstante, die aus den GGW-Konzentrationen resultiert.

Die in der Reaktionsgleichung auftretenden Koeffizienten findet man als Exponenten der Werte für die Konzentrationen.

Konzentrationen von Feststoffen werden als konstant angesehen und bleiben im MWG unberücksichtigt.



Verschiebung der Gleichgewichtslage:

Nach dem Prinzip von Le Chatelier führt die Störung eines chemischen GGWs durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu einer Verschiebung des GGWs in die Richtung, die der Störung ausweicht.

Störung:	Verlagerung des GGWs in Richtung
Konzentrationserhöhung: Konzentrationserniedrigung:	des Verbrauchs des zugegebenen Stoffes. der Bildung des aus dem GGW entfernten Stoffes.
Temperaturerhöhung: Temperaturerniedrigung:	der endothermen Reaktion. der exothermen Reaktion.
Druckerhöhung: Druckerniedrigung:	in der die Zahl der Gasteilchen erniedrigt wird. in der die Zahl der Gasteilchen erhöht wird.

Eine Temperaturänderung bewirkt auch eine veränderte GGW-Konstante.

Katalysatoren beschleunigen die GGW-Einstellung, beeinflussen die GGW-Lage jedoch nicht, da sie Hin- und Rückreaktion in gleicher Weise begünstigen.

Richtung chemischer Reaktionen:

Enthalpie H und Reaktionsenthalpie ΔH :

Bei chemischen Reaktionen wird die Energie häufig in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben bzw. aus der Umgebung aufgenommen. Diese Reaktionswärme Q_p entspricht bei konstantem Druck der Reaktionsenthalpie $\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$.

$\Delta H < 0$ exotherme Reaktion

$\Delta H > 0$ endotherme Reaktion

Entropie S und Reaktionsentropie ΔS :

Die Entropie eines Systems ist ein Maß für die Unordnung seiner Teilchen. Die Reaktionsentropie entspricht der Änderung der Ordnung der Teilchen bei einer chemischen Reaktion $\Delta S = S(\text{Produkte}) - S(\text{Edukte})$.

$\Delta S < 0$ Reaktion mit Entropieabnahme

$\Delta S > 0$ Reaktion mit Entropiezunahme

Freie Reaktionsenthalpie ΔG :

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG gibt Auskunft darüber, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht, d.h. über die Richtung chemischer Reaktionen bzw. die Lage des GGWs.

Sie lässt sich mit Hilfe der Gibbs-Helmholz-Gleichung bei gegebener Temperatur aus Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie ermitteln: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$\Delta G < 0$ exergonische Reaktion, läuft bis zur GGW-Einstellung freiwillig ab

$\Delta G > 0$ endergonische Reaktion, läuft nicht freiwillig ab

$\Delta G = 0$ Reaktion befindet sich im GGW

Grundwissen: Protolysegleichgewichte

Protolyse-GGW:

Säure-Base-Reaktionen sind GGW-Reaktionen an denen jeweils zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt sind.

Autoprotolyse:

Säure-Base-Reaktion zwischen gleichartigen Teilchen (z.B. Wasser-, Schwefelsäuremoleküle).

Ionenprodukt des Wassers:

Das Produkt der Konzentrationen von Oxonium- und Hydroxidionen ist in verdünnten wässrigen Lösungen bei 298 K konstant.

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

pH-Wert:

Der mit (-1) multiplizierte Zehnerlogarithmus des Zahlenwertes der Oxoniumionenkonzentration wird als pH-Wert bezeichnet:

$$\text{pH} = (-1) \cdot \log \{ c(\text{H}_3\text{O}^+) \}$$

Analog gilt für den pOH-Wert:

$$\text{pOH} = (-1) \cdot \log \{ c(\text{OH}^-) \}$$

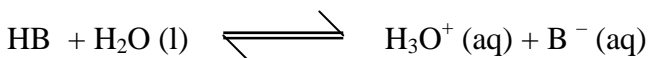
In verdünnten wässrigen Lösungen gilt:

$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Säurestärke: K_S - und $\text{p}K_S$ -Wert

Sehr starke Säuren sind in verdünnten wässrigen Lösungen praktisch vollständig dissoziiert.

Stellt sich ein Protolyse-GGW ein, so gibt die Säure-Konstante K_S Auskunft über die GGW-Lage. Je größer K_S (je kleiner $\text{p}K_S$) desto stärker die Säure.



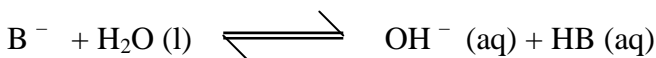
$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$$

$$\text{p}K_S = (-1) \cdot \log \{ K_S \}$$

Basenstärke: K_B - und $\text{p}K_B$ -Wert

Entsprechend dem K_S -Wert gibt der K_B -Wert Auskunft über die GGW-Lage Basenstärke.

Je größer K_B (je kleiner $\text{p}K_B$) desto stärker die Base.



$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

$$\text{p}K_B = (-1) \cdot \log \{ K_B \}$$

Zusammenhang von K_S - und K_B -Wert bzw. $\text{p}K_S$ - und $\text{p}K_B$ -Wert

Je stärker eine Säure desto schwächer ist deren korrespondierende Base und je stärker eine Base, desto schwächer ist ihre korrespondierende Säure.

$$K_S \cdot K_B = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$

Berechnung von pH-Werten:

pH-Wert von Lsg. sehr starker Säuren ($pK_S < 0$) bzw. sehr starker Basen (vollständige Protolyse):

$$\begin{aligned}c^0(\text{HB}) &= c(\text{H}_3\text{O}^+) & c^0(\text{B}^-) &= c(\text{OH}^-) \\ \text{pH} &= (-1) \cdot \log \{ c(\text{H}_3\text{O}^+) \} & \text{pOH} &= (-1) \cdot \log \{ c(\text{OH}^-) \} \\ & & \text{pH} &= 14 - \text{pOH}\end{aligned}$$

pH-Wert von Lösungen starker Säuren bzw. Basen (Protolyse-GGW):

$$c(\text{HB}) = c^0(\text{HB}) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad c(\text{B}^-) = c^0(\text{B}^-) - c(\text{OH}^-)$$

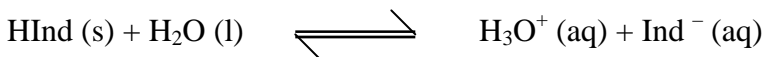
→ MWG aufstellen, Konzentrationen im GGW berechnen, einsetzen, pH-Wert berechnen.

pH-Wert von Lösungen mittelstarker / schwacher Säuren ($pK_S > 4$) bzw. Basen (kaum Protolyse):

$$\begin{aligned}c(\text{HB}) &= c^0(\text{HB}) & c(\text{B}^-) &= c^0(\text{B}^-) \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (pK_S - \log \{ c^0(\text{HB}) \}) & \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \log \{ c^0(\text{B}^-) \})\end{aligned}$$

Säure-Base-Indikatoren:

Indikatoren sind organische Farbstoffe. Die Teilchen der Indikatoren fungieren selbst als schwache Säure bzw. Base. Die Indikatorsäure(HInd)-Lösung besitzt eine andere Farbe als die Lösung der korrespondierenden Indikatorbase (Ind⁻).



Umschlagsbereich: $\text{pH} = \text{pK}_S(\text{HInd}) \pm 1$

Neutralisations-Titrationskurve :

Graphische Darstellung der Änderung des pH-Wertes im Verlauf einer Titration.

Starke Säure / starke Base:	Ä! = N! → pH = 7	1 Wendepunkt	starker pH-Sprung
Schwache Säure / starke Base:	Ä! liegt im Basischen	2 Wendepunkte Pufferbereich	kleiner pH-Sprung
Schwache Base / starke Säure:	Ä! liegt im Sauren	2 Wendepunkte Pufferbereich	kleiner pH-Sprung

Halbtitration :

Der pK_S -Wert schwacher Säuren kann durch Halbtitration bestimmt werden. Am Halbäquivalenzpunkt gilt $\text{pH} = \text{pK}_S$.

Säure-Base-Puffer:

Lösungen schwacher Säuren und deren korrespondierender Basen bzw. schwacher Basen und deren korrespondierender Säuren im Stoffmengenverhältnis 1:1, deren pH-Wert sich bei Zugabe begrenzter Mengen von sauren oder basischen Lösungen nur geringfügig ändert.

$$\text{pH} = \text{pK}_S - \lg \left\{ \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \right\}$$

Für äquimolaren Puffer gilt: $\text{pH} = \text{pK}_S$

Pufferkapazität: $\text{pH} = \text{pK}_S \pm 1$

Grundwissen: Redoxgleichgewichte

Korrespondierende Redoxpaare:

Bei einer Redox-Reaktion entsteht aus einem OM das korrespondierende RM, aus einem RM das korrespondierende OM. An einer Redoxreaktion sind somit zwei korrespondierende Redox-Paare beteiligt.

Redoxpotential E und Redox-GGW:

Die Tendenz zur Elektronenabgabe des RM bzw. die Tendenz zur Elektronenaufnahme des OM ist bei verschiedenen korrespondierenden Redoxpaaren unterschiedlich.

Je größer die Tendenz des OM ist Elektronen aufzunehmen und je geringer damit die Tendenz des RM zur Elektronenabgabe ist, desto größer ist das Redoxpotential E des entsprechenden Redoxpaares und desto mehr liegt das Redox-GGW (elektrochemisches GGW) auf der Seite des RM.

Galvanische Zelle:

Eine galvanische Zelle besteht aus zwei leitend miteinander verbundene Halbzellen (HZ), wobei eine HZ von einem Redoxpaar gebildet wird. In galvanischen Zellen laufen Redoxreaktionen freiwillig ab. Chemische Energie kann in elektrische Energie umgewandelt werden, galvanische Zellen können nutzbare elektrische Arbeit verrichten. Die maximale elektrische Arbeit entspricht der freien Reaktionsenthalpie.

Beisp.: Daniell-Element: Redoxpaare: $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$

Leerlaufspannung:

Maximale Spannung U_L (Potentialdifferenz), die zwischen den HZ einer galvanischen Zelle gemessen werden kann: $U_L = E(\text{Akzeptor-HZ}) - E(\text{Donator-HZ})$

Um die maximale Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzelle einer galvanischen Zelle messen zu können ($U_{KI} = U_L$) darf kein Strom ($I = 0$) fließen. Dazu ist ein ausreichend großer Widerstand R_i erforderlich. $U_{KI} = U_L - I \cdot R_i$

Standard-Wasserstoff-HZ:

Das elektrische Potential der Standard-Wasserstoff-HZ als Bezugs-HZ wird gleich Null Volt gesetzt: $E^0(\text{H}_2 / \text{H}_3\text{O}^+) = 0 \text{ V}$

Standardpotential:

Jedem Redoxpaar kann ein charakteristisches Standardpotential E^0 zugeordnet werden. Es entspricht der Potentialdifferenz zwischen der entsprechenden HZ und der Standard-Wasserstoff-HZ unter Standardbedingungen. Die Standardpotentiale von Donator-HZ erhalten ein negatives, die von Akzeptor-HZ ein positives Vorzeichen.

Spannungsreihe:

Bestimmt man von unterschiedlichen Redoxpaaren die Standardpotentiale und ordnet man diese nach ihrer Größe, so erhält man die Spannungsreihe.

Je größer E^0 desto stärker ist das OM und desto schwächer ist das RM des entsprechenden Redoxpaares. Je kleiner E^0 desto stärker ist das RM und desto schwächer ist das OM des entsprechenden Redoxpaares. Die Spannungsreihe ermöglicht somit Aussagen über die GGW-Lage und Angaben über die Richtung der freiwillig ablaufenden Reaktion.

Metalle von Redoxpaaren mit einem negativen Standardpotential werden als unedel bezeichnet.

Die Leerlaufspannung in einer galvanischen Zelle unter Standardbedingungen entspricht der Differenz der Standardpotentiale.

Konzentrationszelle:

Das Redoxpotential ist konzentrationsabhängig. Eine galvanische Zelle, die aus den gleichen Redoxpaaren, aber mit unterschiedlicher Konzentration besteht, wird als Konzentrationszelle bezeichnet.

Die Nernstsche Gleichung:

Die Nernstsche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential eines beliebigen Redoxpaares (E) und den Stoffmengenkonzentrationen (c).

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right\}$$

E⁰: Standardpotential des Redoxpaares
z: Anzahl der übertragenen Elektronen

Für die Konzentration von Feststoffen bzw. Gasen geht in die Nernstsche Gleichung der Wert 1 ein. Die Konzentration von Wasser ist bereits in die Konstante E⁰ einbezogen.

pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials:

Treten im Redox-GGW Oxonium- bzw. Hydroxidionen auf, so ist das Redoxpotential des entsprechenden Redoxpaares pH-abhängig.

pH-Messung:

Mit Hilfe einer Wasserstoff-Konzentrationszelle wobei eine HZ die Standard-Wasserstoff-HZ ist lässt sich aus der Leerlaufspannung der pH-Wert der anderen HZ ermitteln: $\text{pH} = U_L / 0,059 \text{ V}$

Elektrolyse:

Elektrolyse ist die Umkehrung der in einer galvanischen Zelle freiwillig ablaufenden Redoxvorgänge durch Anlegen einer Spannung.

Galvanische Polarisation:

Durch die Elektrolyse verändern sich die Elektroden an ihrer Oberfläche. Unterbricht man die Elektrolyse nach einiger Zeit, kann man zwischen den beiden HZ eine Potentialdifferenz messen, d.h. es ist eine galvanische Zelle entstanden.

Zersetzungsspannung:

Die Mindestspannung, bei der Stromfluss und Stoffabscheidung merklich einsetzen, wird als Zersetzungsspannung U_z bezeichnet. Sie muss mindestens so groß sein wie die Leerlaufspannung U_L der entsprechenden galvanischen Zelle.

Überspannung $U_{\ddot{u}}$ und Überpotential $E_{\ddot{u}}$:

Die Differenz zwischen der aus den Redoxpotentialen theoretisch ermittelten Zersetzungsspannung und der tatsächlich gemessenen Spannung nennt man Überspannung: $U_z = U_L + U_{\ddot{u}}$

Da die Spannung eine Potentialdifferenz ist, stellt die Überspannung eine Differenz aus Überpotentialen dar. Den einzelnen Beitrag eines Redoxpaares zur Überspannung bezeichnet man als Überpotential $E_{\ddot{u}}$.

Abscheidungspotential E_a :

Entladung der einzelnen Ionen erfolgt, sobald das Abscheidungspotential E_a erreicht ist: $E_a = E + E_{\ddot{u}}$

Reihenfolge der Ionenentladung:

Es werden erst die Ionen entladen, für die die geringste Zersetzungsspannung erforderlich ist.

→ Es werden zunächst diejenigen Kationen mit dem höchsten Abscheidungspotential entladen.

→ Es werden zunächst diejenigen Anionen mit dem niedrigsten Abscheidungspotential entladen.

Faradaysches Gesetz:

Die Stoffmenge n der elektrolytisch abgeschiedenen Stoffportion ist der durch den Leiter geflossenen Ladungsmenge Q proportional.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Brennstoffzelle:

Galvanische Zellen, die die innere Energie des kontinuierlich zugeführten Brennstoffes und Sauerstoff direkt in elektrische Energie umwandeln, werden als Brennstoffzellen bezeichnet.

In der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle erfolgt eine kontrollierte Knallgasreaktion.

Leclanche-Element:

Zink-Mangandioxid-Zelle mit Ammoniumchloridlösung als Elektrolyten. Mobile, netzunabhängige Spannungsquelle, die nur einmal entladbar ist (Primärzelle bzw. Batterie).

Bleiakku:

Bleiakku ist im geladenen Zustand eine Blei-Bleioxid-Zelle mit konz. Schwefelsäurelösung als Elektrolyten. Wiederaufladbare, mobile, netzunabhängige Spannungsquelle (Sekundärzelle bzw. Akkumulator).

Metallkorrosion:

Zerstörung von metallischen Werkstoffen durch Reaktion mit Stoffen aus ihrer Umgebung.

Oxoniumionen → Säurekorrosion

Sauerstoffmoleküle → Sauerstoffkorrosion

Die Metallkorrosion wird durch saure Lösungen, Feuchtigkeit, Sauerstoff und Salzlösungen gefördert.

Beisp.: Korrosion von Eisen: Rosten

Kontaktkorrosion:

Kontakt zweier unterschiedlicher Metalle in einer Elektrolytlösung.

Es findet eine räumliche Trennung der Teilreaktionen statt. Somit kommt es nicht zur Behinderung durch eine gebildete elektrochemische Doppelschicht.

Der Kontakt mit einem edleren Metall beschleunigt die Korrosion des unedleren Metalls.

Korrosionsschutz:

Legierungen, metallische oder nichtmetallische Überzüge, Inhibitoren und kathodischer Korrosionsschutz verhindern die rasche Zerstörung metallischer Werkstoffe.