

Nebenfachpraktikum in Anorganischer Chemie

1. Teil: Stoffchemie bei Dr. Sutter, bisher nur Mitschrift zum ausgegebenen Skript
2. Teil: Elektrochemie bei Dr. Limmer, **fast** vollständig überarbeitet

Rot umrandet sind Dinge, die die Dozenten für „gute Klausurfragen“ bzw. Vordiplomsfragen halten

Inhaltsverzeichnis

Nebenfachpraktikum in Anorganischer Chemie	1
Inhaltsverzeichnis	2
Terminübersicht	3
Zeitraum des Praktikums	3
Zeitliche Gliederung des Praktikums	3
Sicherheitsbelehrung	3
Abschlussklausur	3
Vorlesungsskript	3
Stoffchemie bei Dr. Sutter	4
Programm	4
Halogene	4
Vorkommen	4
Eigenschaften	5
Darstellung	5
Überspannung	6
Darstellung von Chlor im Labor	6
Eigenschaften der Halogene	6
Elektronegativität	6
Chalkogene	7
Schwefel	8
5. Hauptgruppe	8
4. Hauptgruppe	9
3. Hauptgruppe	9
1. Hauptgruppe	10
2. Hauptgruppe	11
Elektrochemie bei Dr. Limmer	13
Leitfähigkeit	13
Elektrolyse	13
Woher kommt die Zahl $96500 \text{ C} = 1 \text{ F}$?	13
Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	14
Abhängigkeit der spez. Leitfähigkeit ? von der Konzentration des Elektrolyten	14
Kohlrausch'sches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung	16
Ende der Leitfähigkeitsdiskussion mit drei Beispielen:	17
Die Normalwasserstoffelektrode als Bezugs elektrode	18
Die Nernst'sche Gleichung	19
Wichtige Hinweise zur Nernst'schen Gleichung	20
Galvanische Zellen und Daniell-Elemente	21
Bezugselektroden zweiter Art	23
Die Ag/AgCl-Elektrode	23
Die Glaselektrode	23
Wasserzersetzungsspannung	24
Vier Elektrolysebeispiele	25

Terminübersicht

Zeitraum des Praktikums

Mittwoch, 25. Februar 2004 – Mittwoch, 17.03.2004 (das Praktikum wurde um eine Woche, also auf drei Wochen verkürzt)

Zeitliche Gliederung des Praktikums

25.02.04 – 01.03.04

09.00 – 12.00 Uhr Vorlesung bei Hr. Sutter, Wiederholung Stoffchemie
13.00 – 16.00 Uhr Vorlesung bei Hr. Limmer, Wiederholung Elektrochemie

02.03.2004 – 16.03.2004

08.30 – 10.00 Uhr Vorlesung bei Hr. Sutter, Vorbesprechung des Praktikumstages
10.00 – 12.00 Uhr Labor
13.00 – 16.30 Uhr Labor

17.03.2004

Abgabe Praktikumsplatz im Laufe des Vormittags, Bezahlen der zu Bruch gegangenen Geräte

Sicherheitsbelehrung

01.03.2004 durch Dr. Dücker-Benfer

Abschlussklausur

Montag, 29.03.2004, 14.00 Uhr s.t., Wiederholungsmöglichkeit 4 Wochen später

Zum Praktikum mitzubringen:

- Laborkittel
- Haargummi
- Feste Schuhe
- Entbehrliche Hose
- Nachweis über Laborhaftpflichtversicherung; Möglichkeit zum Erwerb der Versicherung am ersten Labortag für 6 € beim Assistenten

Vorlesungsskript

Zum ersten Mal im Internet erhältlich

Adresse: <http://www.anorganik.uni-erlangen.de/ls2/nebenfach/hauptgruppen.zip>

Enthält pdf-Datei, zum Öffnen ist ein Passwort erforderlich: H2S

Stoffchemie bei Dr. Sutter

Diese Wiederholungsvorlesung wird sich hauptsächlich über die Hauptgruppen drehen. Diese werden wir „von hinten“ besprechen, also zunächst die siebte Hauptgruppe, dann die sechste, die fünfte usw. Dabei besprechen wir jeweils nur die Elemente, mit denen wir es im Praktikum zu tun haben. Die achte Hauptgruppe lassen wir aus, da die darin enthaltenen Elemente kaum reagieren.

Programm

- | | |
|-------------------------------------|--------------------|
| ➤ 7. Hauptgruppe: Halogene | F, Cl, Br, I, [At] |
| ➤ 6. Hauptgruppe | O, S, [Se] |
| ➤ 5. Hauptgruppe | N, P, [As, Sb] |
| ➤ 4. Hauptgruppe: Kohlenstoffgruppe | C, Si, Sn, [Pb] |
| ➤ 3. Hauptgruppe: Bor-Gruppe | B, Al |
| ➤ 2. Hauptgruppe: Erdalkalimetalle | Mg, Ca, Ba |
| ➤ 1. Hauptgruppe: Alkalimetalle | Na, K |

In den Augen von Dr. Sutter sind Darstellungen der Elemente sowie bestimmte Verbindungen, wie z.B. die Sauerstoffverbindungen, sehr wichtig und klausurrelevant.

Des Weiteren werden in dieser Vorlesung behandelt:

- Stoffchemie
- Massenwirkungsgesetz
- Löslichkeitsprodukt
- pH-Werte
- Trennung von Ionen
- Ionennachweise

Wichtige, zu lernende Begriffe:

- Elektronenaffinität
- Ionisierungsenergie
- Dissoziationsenergie
- Farbvertiefung
- Passivierung
- Überspannung
- Halogenachweis

Halogene

Die Halogene bilden die siebte Hauptgruppe des Periodensystems:

Fluor	schwach grünlichgelbes Gas
Chlor	grünliches Gas
Brom	dunkelrotbraune Flüssigkeit, Dämpfe braun
Jod	schwarzgraue Blättchen, violetter Dampf

Vorkommen

- **Fluor**

- Flussspat (CaF_2), Südafrika, Russland; in Deutschland: Wölsendorf/Oberpfalz
- Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ bzw. $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, Russland, Nordafrika (Fluorapatit ist ein aus zwei Salzen zusammengesetztes Salz)
 - Kyrolith (Na_3AlF_6), ehemals Grönland, heute großtechnische Darstellung
- **Chlor**
 - Steinsalz (NaCl), Norddeutsche Tiefebene, Bad Reichenhall, Hallein, Hallstatt (Chlor ist durch sein Vorkommen im Salz also fast im Überfluss vorhanden)
 - Meerwasser
- **Brom**
 - Magnesiumbromid (MgBr_2), Totes Meer
 - Meerwasser
- **Jod**
 - Natriumjodat (NaIO_3 , „Abfallprodukt“ bei der Salpeterherstellung), im Chilesalpeter: Atacama, Chile
 - Asche von Meeralgen, Tang etc, Japan
 - Meerwasser

Eigenschaften

Elektronenaffinität entspricht Energiebilanz

Elektronenaffinität

Energie wird frei → Elektronenaffinität negativ

Energie wird verbraucht → Elektronenaffinität positiv

1 eV = ... x Avogadro-Konstante → bezieht sich auf ein Mol

Trend der Elektronenaffinität

Cl hat höchste Elektronenaffinität, da bei F Kernladung (+) von e^- zu sehr „abgeschirmt“ wird

Weiter Trends

Bei Dissoziationsenergie wieder Unregelmäßigkeit bei Cl

Dissoziationsenergie

F sehr klein → frei Elektronenpaare sind so nahe beieinander, dass sie sich gegenseitig behindern -> leicht zu trennen (darum HF explosiv!)

Farbvertiefung: Gute Klausurfrage

Darstellung

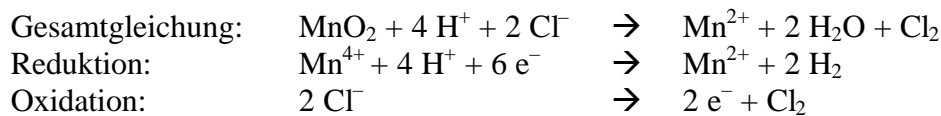
- **Fluor**
 - Mit chemischen Mitteln nicht möglich (F ist schon das stärkste Oxidationsmittel, womit also oxidieren?)
 - Elektrochemisch möglich
 - Wichtig: Wasserausschluss
 - $\text{HF} + \text{Strom} \rightarrow \text{Fluor}$ (nur wenig KF), Lösung
 - $\text{KHF}_2 + \text{Strom} \rightarrow \text{F}_2 + \text{H}_2$ (viel KF), Salzsammelze
 - Trennung von Reaktionsräumen wichtig! (gute Frage)
 - Für Klausur: RedOx-Gleichungen getrennt können
- **Chlor**

- **Phosgen = $\text{COCl}_2 \rightarrow$ kein Phosphor drin** (häufige Vordiplomsfrage)
- 3 Verfahren zur Darstellung, nur 2 wichtig:
 - Amalgamverfahren: Na-Amalgam in separater Zelle + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$
 - Diaphragmaverfahren: Nachteil: solange Asbest verwendet wurde: Entsorgung
- Natriumhypochlorit: Disproportionierung von Chlor
- **Gute Klausurfragen: Beispiele für Syn- und Disproportionierungen**

Überspannung

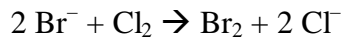
Je nach Elektrodenwahl verschiedene Elektrolyseprodukte wegen Überspannung – näheres siehe Elektrochemie

Darstellung von Chlor im Labor



Brom

Cl_2 stärkeres Oxidationsmittel als Br $\rightarrow 2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$



Entweichen von braunen Dämpfen \rightarrow Bromnachweis

Jod

Eigenschaften der Halogene

Elektronenaffinität ist messbar in eV

Elektronegativität ist nicht messbar

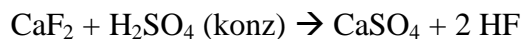
Elektronegativität

H-F: Elektronendichte näher beim Fluor

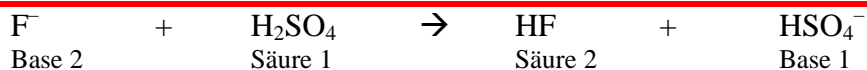
Elektronegative Stoffe ziehen die Bindungselektronen an sich

HF ist eine mittelstarke Säure, schwächste Säure der Halogenreihe

Eine schwache Säure kann man durch eine starke Säure aus ihrem Salz vertreiben:



Wichtige Klausurfrage: Korrespondierende Säuren und Basen



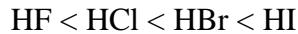
Bezüglich Base 1: Eigentlich „stocksauer“, nur im Verhältnis zu H_2SO_4 kann hier von einer „Base“ gesprochen werden \rightarrow eigentlich eine Säure, aber nicht ganz so stark wie H_2SO_4

Flusssäure ätzt Glas-Frage: SiF_4 entsteht zuerst, dann, wenn noch Fluorid da, SiF_6^{2-} - alles eine Frage der Fluorid-Konzentration

S. 26, 2: Chlor aus Chloralkalielektrolyse

S. 28: verdünnte Schwefelsäure ginge auch, ist nicht oxidierend

S. 29: gute Klausurfrage:



Kurze Bindung, mittelstarke Säure → lange Bindung, sehr starke Säure, gibt Proton leichter ab – physikalisch begründet im Coulomb-Gesetz

„Kopfgruppenelemente“ eigentlich immer außergewöhnlich (s. S. 35), typisch sind meist die 2. Elemente; bei Halogenen: F untypisch, Cl typisch

Grund für die HF-Anomalie: Wasserstoffbrückenbindungen

Andere Halogenwasserstoffe bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen, da ihre Elektronegativität nicht so hoch ist → nicht so polar, außerdem F klein → große Ladung auf kleinem Raum, „aggressiv“

S. 32

Linie im Bild: Elemente, die ca. Elektronegativität von 2 haben

Kein Elektronenzug bei Elektronegativitätsunterschied von ca. 0,5

Extreme Elektronegativitätsunterschiede: Keine Bindung erlaubt! Bilden Salzkristalle

S. 33

Je mehr O, desto stärker:

Säure	Salz	Summenformel	Valenzstrichformel
Hypochlorige Säure	Hypochlorit		
Chlorige Säure	Chlorit	ClO_2^-	
Chlorsäure	Chlorat	ClO_3^-	
Perchlorsäure	Perchlorat	ClO_4^-	

Zu den Valenzstrichformeln: Es handelt sich hierbei um **mesomere Grenzstrukturen**, man kann also nicht sagen, welches O die Ladung trägt (in Wirklichkeit teilen sie sie sich)

Zur Erinnerung:

	Chlorit	OCl^-	
	Chlorid	Cl^-	

Sobald die erste durchgängige Periode durchschritten ist (2. Periode), darf die Oktettregel überschritten werden, z.B. 7-bindiges Chlor

Chalkogene

S ist charakteristisch für die Chalkogene, nicht Kopfelement O

O_2 -Molekül: **Paramagnetisch**, weil eine der beiden Doppelbindungen zwischen den 2 Os aus 2 e^- mit gleichem Spin besteht! **O: $2s^2 2p^4$** Gute Klausurfrage: Elektronenkonfigurationen

Sauerstoff ist hoch reaktiv, weil es ein Diradikal ist

In flüssigen Sauerstoff darf nichts oxidierendes (oder war es oxidierbares? Wohl eher) kommen → Explosion/Brand

S. 37

Zu 2): Gibt's nicht

O_3 -Molekül gewinkelt, da O als Kopfelement an Oktettregel gebunden, geht also leider nicht, einfach 2 Doppelbindungen zu schreiben

S.44

Wie sieht ein Proton in wässriger Lösung meistens aus?

Nicht H_3O^+ , sondern eher H_9O_4^+ ! 1 Proton, umgeben von 4 H_2O

H_2O_2 : starkes Oxidationsmittel, stets bestrebt, weitere Elektronen zu bekommen (Oxidationszahl O: -I)

Gute Klausurfrage: Strukturformeln

Peroxodischwefelsäure: Strukturformel

Wichtig: Wissen, dass Anthrachinonverfahren existiert und wofür es da ist
Unwichtig: Wie's funktioniert

Permanganat ist sehr starkes Oxidationsmittel

Schwefel

Was ist eine Modifikation ? z.B. Ozon-Modifikation von Sauerstoff

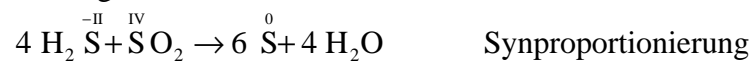
Schwefel neigt zur Kettenbildung (unverzweigt)

α -, β -, γ -Schwefel: verschiedene physikalische Eigenschaften, da verschieden aus „Kronenschwefel“ aufgebaut

plastischer Schwefel: „wie so'n Gummi“ (Sutter)

S_2 in Gasphase

Wichtig: Claus-Prozess



H_2S so giftig wie Blausäure, bei entsprechender Konzentration extrem giftig
Sehr schwache Säure

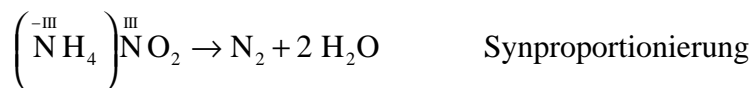
SO_3 : Strukturformel (drei Doppelbindungen, je eine zu 1 O)

Strukturformel: Netz von SO_3

Strukturformel: Kette von SO_3

5. Hauptgruppe

S. 62



Hinweis: Zur Oxidationszahlenbestimmung am besten in Ionen teilen

3) Unterschuss von O_2 , sonst wird mehr oxidiert

Bis heute für Chemiker extrem schwierig, mit N_2 was anzufangen, siehe Haber-Bosch-Verfahren: **sehr** energieaufwändig. Nur Bakterien können das ohne Probleme.



Volumenverminderung: 4 Moleküle → 2 Moleküle

Gute Frage: Gleichgewichtsverschiebungen durch Änderung von Temperatur, Druck, ...

S. 68

Woher kommen die Edukte?

S. 72

S. 75

„Königswasser“: $\overset{\text{v}}{\text{H}}\overset{\text{v}}{\text{N}}\overset{\text{v}}{\text{O}}_3 + 3 \overset{-\text{I}}{\text{H}}\overset{-\text{I}}{\text{Cl}} \rightarrow \overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{O}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}} + \overset{0}{\text{Cl}}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

4. Hauptgruppe

reine Kohlensäure gibt's nicht, H_2CO_3 löst sich stets fast vollständig in Wasser: $2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
In der „Allgemeinen Meinung“ ist „Kohlensäure“ (z.B. im Sprudel) in Wirklichkeit Kohlendioxid, CO_2

S. 98

K_2CO_3 nennt man „Pottasche“

Bis auf Kalkstein sind fast alle Steine Siliziumverbindungen (Siliziumoxide)

S. 102

- ☐ Si geht gerne O-Verbindungen ein
- ☐ So wichtig wie C für organisches ist Si für anorganisches
- ☐ Gesteinsbildner

3. Hauptgruppe

Gute Klausurfrage: Wann fällt was bei welcher Konzentration aus?

S. 103

Borosilicate: Gesteinsarst

S. 104

Borwasserstoff:

- ☐ Besondere Art Bindung: Verbindende H-Brückenbindungen, um Oktettregel zu erreichen
- ☐ 3 Atomzentren teilen sich 2 e^- (Bild: Siehe Skript)
- ☐ jedes B bildet zwei „halbe“ Bindungen, „fühlt sich quasi wie ein Oktett, obwohl es nur 6 e^- wirklich hat“ (Sutter)
- ☐ zwei Unterschiede zur normalen Wasserstoffbrückenbindung:
 - normale WSBB: Anziehung zwischen pos. und neg. Partialladungen
 - normale WSBB: lineare Bindungen

sehr schwere Frage für Klausur, schwieriger wird's nicht (Sutter)

S. 105

B(OH)₃: einprotonige Säure (s. S. 107)

Dehydratisierung = Erhitzen

S. 106

Nur als Information, nicht zum Lernen

S. 107

Nur 1 Proton

Eine Lewis-Säure = Elektronenpaarakzeptor

Keine Brönsted-Säure (Protonendonator)



B(OCH₃)₃ → brennt intensiv, stark grün → Nachweis für Bor

S. 108

Metaborate mit OH statt O → Metaborsäure

Adamantanstruktur



Borax brennt auch grün → Bornachweis

S.109

Persil = Perborat-Silikat, daher der Name ☺

Valenzstrichformel Perborat und Entstehung

S. 110

Aluminium; **Schmelzpunktniedrigung durch Kryolith**

- mühsam und mit viel Energie aus Oxiden zu gewinnen
- → Fluor wird hauptsächlich hergestellt, um Kryolith zu machen

S. 111

Alles auf der Folie wichtig für Klausur, besonders die Tatsache, dass C eingesetzt wird, um O vom Al „wegzufangen“.

S. 112

Al-Herstellung immer in der Nähe von „Energie im Überfluss“, Kraftwerke, Staudämme etc.

Quecksilbersalz auf Al → Zerstört Al völlig

Thermit-Verfahren: Eisenbahnschienen schweißen

RedOx-Gleichungen Thermitverfahren

Thermitverfahren eignet sich sehr gut, um elementare Metalle darzustellen (MnO₂ → Mn, Cr₂O₃ → Cr, SiO₂ → Si (nicht sehr rein) B₂O₃ → B)

1. Hauptgruppe

2. Hauptgruppe quasi wie erste, daher wird nur 1. Hauptgruppe behandelt

S. 114, 115

Schmelzpunkt: je schwerer das Element, desto leichter schmilzt es

Schmelz- & Siedepunkte nehmen von oben nach unten ab

Oxidationszahl fast immer +I (geben 1 e⁻ ab, um Edelgaskonfiguration zu erreichen)

Li: Gibt auch Li-Glimmer

LiOH „stockalkalisch“ (Sutter), bildet Carbonate

S. 116

Solvay-Verfahren

1. Gleichung falsch:

NH_3 und CO_2 in H_2O einblasen $\rightarrow \text{NH}_4^+(\text{HCO}_3)^-$

$\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

$\text{NH}_4^+(\text{HCO}_3)^-$

NH_4Cl

Danach Erhitzen, denn erst dadurch wird aus Na-hydrogencarbonat Soda

Soda: Na_2CO_3 , wichtig für Glasherstellung

$\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1/2}{\text{O}_2}$; mehr S. 122 („eigentlich bloß gebracht, um mal zu zeigen, dass es so was gibt“ (Sutter))

$-1/2$ in Anführungszeichen, da Durchschnitt, wie es wirklich ist, weiß niemand

S. 118

Li nur so herzustellen, K auch chemisch: NaCl hat bessere, stabilere Gitterstruktur $\rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$

S. 119

Steigende Oxidationszahlen \rightarrow basischer, wie bei Halogenen

Bild s. Skript

Coulomb: je größer der Abstand, desto geringer die Anziehung

Nachweis: spektroskopisch

Schrägbeziehung: bestimmte Elemente haben (fast) die gleichen Eigenschaften, sind aber nicht in der gleichen Hauptgruppe

2. Hauptgruppe

Schmelzpunkt nimmt zwar ab, wird aber nicht mehr so niedrig

Siedepunkt analog

Magnesium hat keine Flammenfärbung

S. 126

Unbenutzt: gelbe Flamme, damit man sieht, dass es an ist

Dunkelblau-Hellblau-Übergang: Metall für Flammenfärbung hier reinhalten

Niemals Siedesteinchen/-kapillare vergessen, wenn über Bunsenbrenner, sonst evtl. Siedeverzug

Spektrum

S. 130

Hitze \rightarrow e^- von innerer Schale auf äußere Schale \rightarrow angeregtes Atom \rightarrow e^- springt zurück \rightarrow Licht

Fraunhofer'sche Linien: Absorption des Lichts durch Stoffe (z.B. in der Luft)

Elektrochemie bei Dr. Limmer

Leitfähigkeit

Bei der elektrischen Leitfähigkeit wird zwischen zwei Arten von Leitern unterschieden:

➤ **Leiter erster Klasse**

Leiter erster Klasse sind sehr gute Leiter. Alle Metalle sowie Graphit gehören dazu. Die Ladungsträger bei Leitern erster Klasse sind die Elektronen, die sich als Elektronengas um die Atomrümpfe des Atomgitters des Metalls verteilen. Der Widerstand steigt bei Leitern erster Klasse mit dem Anstieg der Temperatur, da sich die Atomrümpfe, die positiven Kerne, bei steigender Temperatur immer stärker bewegen und so den Weg der durch das Gitter wandernden Elektronen versperren.

➤ **Leiter zweiter Klasse**

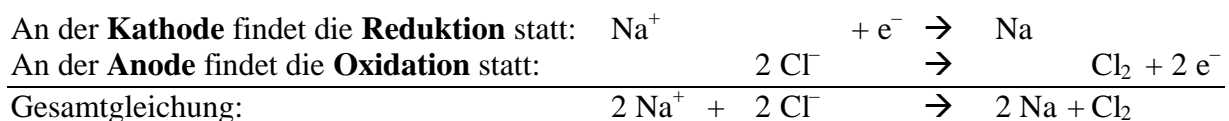
Leiter zweiter Klasse sind weniger gute Leiter, ihre Leitfähigkeit liegt um den Faktor 10-5 niedriger als die der Leiter erster Klasse. Alle Elektrolyte sind Leiter zweiter Klasse – sie haben in der Chemie eine größere Bedeutung als die Metalle und das Graphit. Elektrolyte sind entweder Salzschnmelzen oder Salz-, Basen- oder Säurelösungen. Die Ladungsträger sind hierbei nicht Elektronen, sondern die Ionen, die frei beweglich in der wässrigen Lösung sind. Elektrolyte haben eine um 10-5 schlechtere Leitfähigkeit, weil die Ionen sehr viel größer sind als die Elektronen und sich daher viel schlechter bewegen können. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab, da sich die Ionen bei erhöhter Temperatur besser bewegen können.

	Leiter erster Klasse	Leiter zweiter Klasse
Ladungsträger	Elektronen	Ionen
Widerstand	steigt mit steigender Temperatur	sinkt mit steigender Temperatur
Leitfähigkeit	sinkt mit steigender Temperatur	steigt mit steigender Temperatur

Elektrolyse

Beispiel: Kochsalzschnmelze bei ca. 1000 °C, Gleichspannung wird angelegt

Bild



1. Faraday'sches Gesetz: Die an Elektroden abgeschiedene Stoffmenge ist direkt proportional zur aufgewendeten Strommenge: $m \sim I \cdot t$

96500 C (= A · s) ergeben an Anoden Oxidation und an Kathoden Reduktion eines Äquivalents¹ eines Stoffes.

Woher kommt die Zahl 96500 C = 1 F?

$$1 \text{ mol Elektronen} = 6 \cdot 10^{23} e^- = \underset{\text{Avogadro-Zahl}}{6 \cdot 10^{23}} \cdot \underset{\text{Elementarladung}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}}$$

Bsp. siehe Skript

¹ Ein Äquivalent ist die Stoffmenge in g, die ein Mol Elektronen aufnimmt bzw. abgibt. Bsp. oben: 1 Na⁺-Molekül nimmt ein Elektron auf → 1 Mol Na⁺ nimmt 1 Mol Elektronen auf → 1 Mol Na⁺ = 1 Äquivalent Na⁺; Molmasse eines Na⁺-Ions: 23 u → 23 g Na⁺ = Äquivalent

Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Die Leitfähigkeit ist der Reziprokwert des Widerstands.

$$\text{Leitfähigkeit } L = \frac{1}{R} \quad [L] = \text{O}^{-1} = \text{S (Siemens)}$$

Um die Leitfähigkeit elektrochemisch zu messen, verwendet man eine genormte Messzelle, die aus zwei Platinblechen (Fläche je 1 cm^2 , Abstand = 1 cm) besteht.

$U = R \cdot I \rightarrow$ Der Widerstand R ($[R] = \text{O}$) ist abhängig von der Messanordnung – eine Norm vereinfacht die Rechnung enorm. Weshalb sei im Folgenden dargestellt:

$$R = \frac{(r \cdot d)}{F}$$

mit r = Widerstand der Elektrolytlösung, $[r] = \text{O} \cdot \text{cm}$

d = Abstand der Bleche (Norm: 1 cm) und

F = Fläche eines Blechs (Norm: 1 cm^2)

Der Widerstand hängt somit nur noch vom Widerstand der Elektrolytlösung ab. Dadurch ergibt sich für jede Elektrolytlösung eine **spezifische Leitfähigkeit** r $[r] = \text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\text{spezifische Leitfähigkeit } k = \frac{1}{r}$$

Bei einer genormten Messzelle sind die Zahlenwerte vom Widerstand R und dem spezifischen Widerstand r identisch, nur Dimension ist anders ($[R] = \text{O}$, $[r] = \text{O} \cdot \text{cm}$). Die Leitfähigkeit L und die spezifische Leitfähigkeit k sind ebenfalls bis auf die Dimension identisch ($[L] = \text{O}^{-1}$, $[k] = \text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Spezifische Leitfähigkeiten k von Leitern zweiter Klasse [$\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] (in Lösung!)

H ₂ O ideal	25 °C	$6,4 \cdot 10^{-8}$
Aqua dest.	25 °C	$1 \cdot 10^{-6}$ bis $10 \cdot 10^{-6}$
1 M CH ₃ COOH	18 °C	$1,3 \cdot 10^{-3}$
1 M NaCl	18 °C	$0,74 \cdot 10^{-1}$
1 M H ₂ SO ₄	18 °C	0,336
NaCl-Schmelze	1000 °C	4,17

Bei allen Angaben der obigen Tabelle handelt es sich um Ionenleitung. Sie ist abhängig von:

- **Elektrolyt (z.B. H₂SO₄)**
- **Konzentration (z.B. 1 M)**
- **Temperatur (z.B. 18 °C)**

Spezifische Leitfähigkeiten k von Leitern erster Klasse [$\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

Hg (schlechter Leiter)	0 °C	$1,063 \cdot 10^4$
Cu (guter Leiter)	0 °C	$6,45 \cdot 10^5$

Bei den Angaben der obigen Tabelle handelt es sich um Elektronenleitung.

Abhängigkeit der spez. Leitfähigkeit k von der Konzentration des Elektrolyten

Bild und Erklärung siehe Skript

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit k von der Konzentration c lässt sich folgendermaßen eliminieren:

$$\frac{k}{c} = \Lambda = \text{molare Leitfähigkeit} \quad [?] = \text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aber: spezifische Leitfähigkeit ? bezieht sich auf cm^3
Konzentration von c bezieht sich auf 1000 cm^3 !

$$\rightarrow \Lambda = \frac{k}{c} \cdot 10^3 - \text{das ist „zwar nicht SI-konform, aber Tradition“}$$

Die molare Leitfähigkeit ? ist, da die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration geteilt wird, theoretisch unabhängig von der Konzentration. In der Praxis stellt sich jedoch heraus, dass doch eine Abhängigkeit von der Konzentration c geblieben ist. Die molare Leitfähigkeit ? ist jedoch dennoch nicht sinnlos, da ? in Abhängigkeit von \sqrt{c} einen interessanten Graphen ergibt:

Bild aus Skript

Es scheint zwei Klassen von Elektrolyten zu geben:

- **Fall 1: starke Elektrolyte**
- **Fall 2: schwache Elektrolyte**

Ein **starker Elektrolyt** ist nahezu unabhängig von der Konzentration c (fast) vollständig in Ionen dissoziiert². Beispiel: NaCl.

Ein **schwacher Elektrolyt** ist immer nur zu 1 oder 2 % (untergeordnet) in Ionen dissoziiert. Beispiel: CH_3COOH .

Der **Dissoziationsgrad a** gibt den Umfang der Dissoziation an:

a = 1 bedeutet, dass alles, was gelöst ist, dissoziiert ist

a = 0 bedeutet, dass nichts dessen, was gelöst ist, dissoziiert ist

a stellt folglich die dissoziiert gelösten Teilchen in Abhängigkeit von allen gelösten Teilchen dar.

Für starke Elektrolyte gilt:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \sqrt{c}$$

?₀ ist die molare Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung ($c \rightarrow 0$). Dieser Wert ist natürlich nicht exponentiell messbar, da ja bei unendlicher Verdünnung kein Elektrolyt mehr da ist.

Für schwache Elektrolyte gilt:

$$\Lambda = a \cdot \Lambda_0$$

?₀ ist theoretisch berechenbar, aber nicht extrapolierbar (siehe Diagramm – die Steigung des Graphen in Richtung der y-Achse geht gegen unendlich, weswegen der Wert nicht extrapolierbar ist).

Kohlrausch hat vor ca. 120 Jahren die ?₀-Werte von ausschließlich starken Elektrolyten durch Extrapolation der Geraden ermittelt:

?₀-Werte starker Elektrolyte

NaCl	18 °C	108,9	NaNO ₃	18 °C	105,3
LiCl		- 98,9	LiNO ₃		- 95,2
		10,0			10,1
KCl	18 °C	129,9	KNO ₃	18 °C	126,4
NaCl		- 108,9	NaNO ₃		- 105,3
		21,0			21,1
LiCl	18 °C	98,9	KCl	18 °C	129,9

² Wichtiger Unterschied: Gelöst heißt nicht dissoziiert! Gelöst sein können auch Moleküle, die nicht in Ionen dissoziiert sind. Bsp.: AgCl ist zwar eventuell gelöst (schwimmt also als Molekül in Lösung), aber erst als Ag^+ und Cl^- ist es dissoziiert

LiNO ₃		$-\frac{95,2}{3,7}$	KNO ₃		$-\frac{126,4}{3,5}$
-------------------	--	---------------------	------------------	--	----------------------

Diese Ergebnisse sind nur erklärbar, wenn jedes Ion eine individuelle, stets konstante Leitfähigkeit hat – die Teilleitfähigkeit ?.

Kohlrausch'sches Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Für den Fall der unendlichen Verdünnung wandern die Anionen und die Kationen unabhängig voneinander. Jedem einzelnen Kation und Anion ist dann ein bestimmter Beitrag zur molaren Leitfähigkeit Λ_0 anzurechnen.

$$\Lambda_0 = I_0^+ + I_0^-$$

$$\Lambda_{0_{\text{NaCl}}} = I_{0_{\text{Na}^+}} + I_{0_{\text{Cl}^-}}$$

Dies ermöglicht die Berechnung des Λ_0 -Werts von schwachen Elektrolyten:

$$\Lambda_{0_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = I_{0_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} + I_{0_{\text{H}^+}}$$

Heute sind diese Werte ohne weiteres in Tabellen nachschlagbar, früher musste man sie sich herleiten, im Falle der Essigsäure z.B. mit Hilfe von Natriumacetat (starkes Salz)

$$I_{0_{\text{Na}^+\text{Ac}^-}} + I_{0_{\text{H}^+\text{Cl}^-}} = I_{0_{\text{Na}^+\text{Cl}^-}}$$

$$I_{0_{\text{Na}^+}} + I_{0_{\text{Ac}^-}} + I_{0_{\text{H}^+}} + I_{0_{\text{Cl}^-}} - I_{0_{\text{Na}^+}} - I_{0_{\text{Cl}^-}} = \Lambda_{0_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$= I_{0_{\text{Ac}^-}} + I_{0_{\text{H}^+}} = \Lambda_{0_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Teil leitfähigkeitsbeträge Λ_0 für 25 °C (selbstverständlich alles hydratisiert)

H ⁺	350	OH ⁻	198
Li ⁺	38,7	Cl ⁻	76,3
Na ⁺	50,1	Ac ⁻ (CH ₃ COO ⁻)	40,9
K ⁺	73,5	NO ₃ ⁻	71,4

Bei Elektrolyten gilt die Faustregel: Pro 1 °C Temperaturzunahme steigert sich die Leitfähigkeit um 2 – 3 %.

In wässrigen Lösungen überragen die lösungsmittleigenen Ionen (bei Wasser: H⁺ und OH⁻) die anderen Ionen in Bezug auf die Leitfähigkeit um ein Vielfaches.

Erwartung: Je kleiner das Teilchen, desto leichter kommt es durch das Medium → K⁺ (Atomradius 2,77 Å) sollte also schlechter leiten als Li⁺ (Atomradius 2,05 Å)

Realität: Es ist umgekehrt! K⁺ leitet besser als Li⁺, da alle leitenden Teilchen in wässriger Lösung hydratisiert sind und mit ihrer Hydrathülle wandern. K⁺ ist hydratisiert viel kleiner als Li⁺, da Li⁺ eine höhere Ladungsdichte als K⁺ hat (eine positive Ladung konzentriert sich bei K⁺ auf eine größere „Oberfläche“), und von der Ladungsdichte an der Oberfläche hängt es ab, wie viele Wasserdipolmoleküle wie fest binden. Li⁺ muss sich also richtig anstrengen, durch die Lösung durch zu „schwimmen“.

Lösungsmittleigene Teilchen können aufgrund der Struktur des Wassers „faul liegen bleiben“ und müssen nicht „durch schwimmen“ – urplötzlich ist die Ladung einfach woanders, da bindende und nicht bindende Elektronenpaare mit sehr geringem Aufwand ineinander übergeführt werden können.

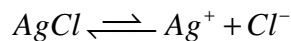
Bild s. Skript

→ Ladungstransport ohne Materietransport

Genau dasselbe gilt für OH⁻.

Ende der Leitfähigkeitsdiskussion mit drei Beispielen:

- 1) Löslichkeitsprodukt von AgCl durch Leitfähigkeitsmessung
AgCl ist zwar sehr schwer löslich, aber ein guter Elektrolyt.



$$\text{Löslichkeitsprodukt } L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Aus einem Buch o.ä. wissen wir: $k_{\text{gesättigte AgCl-Lösung}} = 3,41 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Wichtig: Zuerst muss die spezifische Leitfähigkeit ? des verwendeten Wasser gemessen werden! $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6 \cdot 10^{-6}$

Daraus muss die Differenz gebildet werden, um die spezifische Leitfähigkeit ? von AgCl zu ermitteln:

$$k_{\text{AgCl}} = k_{\text{gesättigte AgCl-Lsg.}} - k_{\text{H}_2\text{O}} = 3,41 \cdot 10^{-6} - 1,6 \cdot 10^{-6} = 1,81 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{Für starke Elektrolyte gilt allgemein: } \Lambda = \frac{k}{c} \cdot 10^3$$

? wird gemessen, c muss ermittelt werden:

Da $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ fast identisch mit κ_{AgCl} , muss die Konzentration c der AgCl ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen wie die Konzentration des H_2O . Diese ist zurückzuführen auf $10^{-7} \text{ M} = [\text{H}^+] \text{ bzw. } [\text{OH}^-] \rightarrow \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$.

Aus Tabellen: AgCl leitet ungefähr 10^5 mal schlechter $\rightarrow c_{\text{AgCl}}$ muss etwas größer sein als 10^{-7} , um diesen Wert zu erhalten, also ca. $10^{-6} / 10^{-5} \text{ M}$. Bei so schwer löslichen Stoffen wie AgCl kann $c \rightarrow 0$ angenommen werden $\rightarrow ? = ?_0$; diese ist $\kappa_{0\text{Ag}^+} + \kappa_{0\text{Cl}^-}$ (Steigung der Geraden sehr gering, Fehler sehr gering; Konzentration sehr gering)

$$c = \frac{k}{\Lambda_0} \cdot 10^3 = \frac{1,81 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,31 \cdot 10^{-5}$$

Dies ist die Löslichkeit von Ag^+ bzw. Cl^- (da die Ionen im Verhältnis 1:1 vorliegen, ist ihre Konzentration und damit Löslichkeit gleich)

Löslichkeitsprodukt (Löslichkeit von Ag^+ mal Löslichkeit von Cl^-): $c^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$

- 2) Dissoziationskonstante K_S von 0,1 M CH_3COOH durch Leitfähigkeitsmessung
Zunächst wird die spezifische Leitfähigkeit ? von Essigsäure gemessen:

$$k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

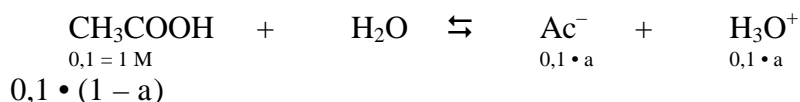
Hier kann man die geringe Leitfähigkeit des Wassers vernachlässigen, da sie um 10^2 kleiner ist.

$$\Lambda_{0\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda_{0\text{Ac}^-} + \Lambda_{0\text{H}^+} = 35 + 315 = 350$$

$$\Lambda = \frac{(k \cdot 10^3)}{c} = \frac{4,6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}{0,1 \text{ M}} = 4,6 \text{ Mol / l}$$

$$\Lambda = a \cdot \Lambda_0 \Rightarrow a = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{4,6}{350} = 0,013$$

$a = 0,013 \rightarrow$ ungefähr 1 % der Essigsäure ist dissoziiert gelöst:



$$K_s = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,1 \cdot a \cdot 0,1 \cdot a}{0,1 \cdot (1-a)} = \frac{0,1 \cdot a^2}{1-a} = \frac{0,1 \cdot 0,013^2}{0,987} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

- 3) Quantitative Bestimmung (Titrierung) von HCl durch Leitfähigkeitsmessung
 Konduktrometrische Titration von HCl mit 0,1 M NaOH (Bild siehe Skript)



Zahl der Ionen ändert sich nicht, sondern die Art ändert sich: Na^+ statt H^+ ; κ_0 -Werte anschauen ergibt: H^+ leitet 7 mal so gut wie Na^+

Messung; Ergebnisse im Diagramm

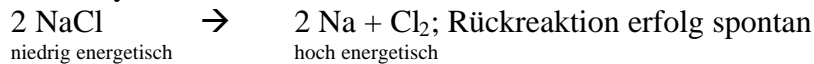
Bild siehe Skript!

Äquivalenzpunkt: Mol zugegebener NaOH $\hat{=}$ Mol HCl; kein HCl mehr da, Na^+ und OH^- wird aber mehr \rightarrow mehr Ionen, bessere Leitfähigkeit

Am Äquivalenzpunkt: 5 ml 0,1 M NaOH, d.h. $0,5 \text{ mM} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ NaOH} = \text{HCl}$

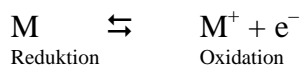
$$0,5 \text{ M} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 36 \text{ g} = 18 \text{ ???}$$

Elektrolyse von Kochsalzschmelze



Bei der Elektrolyse wird Energie aufgewendet, um Stoffe zu trennen, die das freiwillig nicht tun würden

Wie kann man hoch energetische Stoffe in niedrig energetische Stoffe umsetzen und die Energie erhalten? (M = Metall)



Welches Gleichgewicht stellt sich ein?

Welches RedOx-Potential?

Bild siehe Skript

Die Metallionen (M^+) haben zwei Möglichkeiten:

- vom Stab weg in Lösung gehen: $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$, der Stab wird negativ, die Lösung positiv
- aus der Lösung an den Stab gehen: $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}$, der Stab wird positiv, die Lösung negativ

Es tritt immer ein Einzelpotential zwischen Stab und Lösung, zwischen der reduzierten und der oxidierten Form auf. Das Einzelpotential ist niemals messbar, messen kann man nur die Differenz zwischen zwei (Einzel-) Potentialen. Darum hat man ein Bezugspotential festgelegt.

Die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode

Bild siehe Skript

Die Normalwasserstoffelektrode (NWE) besteht aus dem RedOx-System zwischen Wasserstoff und Proton: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$. Sie besteht aus einem 1 cm^2 großen Platinblech, das in eine 1 M H^+ -Lösung eingetaucht ist und mit Wasserstoff mit 1 bar Druck umsprudelt wird. Das Platinblech hat hierbei zwei Funktionen:

- Es leitet die Elektronen von der einen Seite des RedOx-Systems auf die andere: $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$
- Es kann nullwertigen Wasserstoff (H_2) in großen Mengen speichern (Anmerkung: Das kann auch Paladium), so dass Wasserstoff dem RedOx-System ständig zur Verfügung steht.

Diese Elektrode dient immer als Bezugs elektrode. Ihre Spannung wurde willkürlich auf 0 V festgelegt (Erinnerung: Ein Einzelpotential ist niemals messbar, nur die Differenz zwischen Einzelpotentialen). Werden nun die Potentialdifferenzen anderer Stoffe gemessen, wird die gemessene Differenz dem zu messenden Potential zugeschrieben.

Bild siehe Skript

Wie wird aber das Vorzeichen des gemessenen Potentials festgelegt?

Die Laufrichtung der Elektronen bestimmt das Vorzeichen. Laufen die Elektronen von der Normalwasserstoffelektrode weg, ist das Vorzeichen negativ, laufen sie zu ihr hin, ist es positiv.

Bild siehe Skript

Die Laufrichtung der Elektronen gibt noch über eine weitere Tatsache Aufschluss: Laufen die Elektronen von der NWE weg, also zum Metall hin, so dass dieses reduziert wird, handelt es sich um ein **edles Metall** bzw. ein edles (RedOx-) System. Wird das Metall hingegen oxidiert, ist es ein unedles Metall.

Führt man alle Potentiale in einer Tabelle auf, so entsteht die sog. **Spannungsreihe der Metalle**. Sie heißt „Spannungsreihe der Metalle“, obwohl die meisten Systeme keine Metallsysteme sind (Beispiel: Die Normalwasserstoffelektrode). Die Werte der Potentialreihe bewegen sich zwischen -3 und +3 V, wobei die negativen Werte, also die unedlen Systeme, oben stehen. Die reduzierte Form steht immer links, die oxidierte rechts. Diese Potentiale sind nicht immer konstant, sie sind abhängig von bestimmten Größen wie z.B. der Konzentration der RedOx-Teilchen.

$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}^-$	- 2,92 V
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,76 V
$\text{H}^2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	0 V
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0,8 V
$2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	2,85 V

Die RedOx-Systeme mit Potentialwerten von unter null werden leicht oxidiert – das Gleichgewicht der chemischen Gleichungen liegt rechts, je kleiner das Potential ist, desto weiter. Die Systeme mit Werten von über null werden leicht reduziert, das Gleichgewicht ihrer chemischen Gleichungen liegt weit links.

Mit Hilfe dieser Daten lassen sich sehr gute **Reaktionsvoraussagen machen**, da für den Fall, dass zwei Systeme miteinander reagieren, das unedlere oxidiert und das edlere reduziert wird.

Die Nernst'sche Gleichung

Die Nernst'sche Gleichung beschreibt das Potential eines RedOx-Systems in Abhängigkeit von der Konzentration der reduzierten und oxidierten Form. Sie lautet:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E = Energie bzw. Potential des Systems

E₀ =

R = allgemeine Gaskonstante, 8,31 J · K⁻¹ · Mol⁻¹

T = Temperatur in Kelvin

Z = Zahl der übergehenden Elektronen

F = 96 500 A · s (bezogen auf ein Mol)

[Ox] = Konzentration der oxidierten Form in Mol · l⁻¹

[Red] = Konzentration der reduzierten Form in Mol · l⁻¹

Um die Gleichung zu vereinfachen, kann man sie umwandeln:

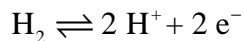
Bei gleich bleibender Temperatur sind R, T, F und der Logarithmus konstant, sie können also durch eine einzige Konstante ersetzt werden. Für 18 °C hat diese Konstante den Wert 0,058, für 25 °C den Wert 0,059. Die Gleichung lautet also nun für 18 °C:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{Z} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Wichtige Hinweise zur Nernst'schen Gleichung

Es gibt einige Ausnahmen bei der Nernst'schen Gleichung, die man beachten muss:

1. Liegen alle Teilchen in der Standardkonzentration von $1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vor bzw. ist die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Form gleich, so ist $E = E_0$, da $\lg 1 = 0$ ist.
2. Handelt es sich beim untersuchten System um ein Gassystem, wie z.B. bei der NWE, so wird nicht die Konzentration des Gases genommen, sondern der **Gasdruck in bar** ($p_{\text{H}_2\text{O}}$). Findet die Reaktion offen an der Atmosphäre statt, ist dieser Druck immer ein bar (normaler Luftdruck).



$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = 0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

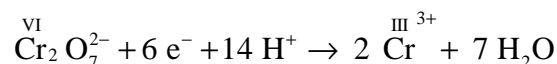
3. Bei metallischen Systemen wissen wir die Konzentration des reduzierten Metallatoms nicht und können sie auch nicht herausfinden, da sie nicht messbar ist. Sie ist aber konstant, solange der Metallstab in Lösung ist, und verlässt der Stab die Lösung, wäre das RedOx-System nicht mehr komplett – er muss also drin bleiben, die Konzentration bleibt folglich immer konstant und ist somit in E_0 enthalten → die Konzentration **[M] wird vernachlässigt**.



$$E = E_0 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{[\text{M}^+]}{[\text{M}]}$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg [\text{M}^+]$$

4. Zuerst muss immer die **richtige RedOx-Gleichung** aufgestellt werden!
Wenn z.B. Reaktionen in verdünnter wässriger Lösung ablaufen, wird die Konzentration des Wassers **[H₂O] vernachlässigt**, da sie konstant ist ($55,5 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$).



$$E = E_0 + \frac{0,058}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Galvanische Zellen und Daniell-Elemente

$\text{Cu} / 1 \text{ M Cu}^{2+} // 10^{-2} \text{ M Zn}^{2+} / \text{Zn}$

Diese Schreibweise bedeutet: Ein Kupferstab in 1 M Cu^{2+} -Lösung und ein Zink-Stab in 10^{-2} M Zn^{2+} -Lösung

Kupfer: $E_0 = +0,34 \text{ V}$

Zink: $E_0 = -0,76 \text{ V}$

$$E_{\text{Cu}} = E_{0_{\text{Cu}}} + \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M-Standard} \Rightarrow$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{0_{\text{Cu}}} = 0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{0_{\text{Zn}}} + \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

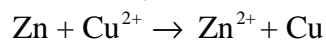
$$E_{\text{Zn}} = E_{0_{\text{Zn}}} + \frac{0,058}{2} \cdot \lg 10^{-2}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,82 \text{ V}$$

Anmerkung: $[\text{Zn}^{2+}]$ ist kleiner als der Standard von 1 M $\rightarrow E < E_0$

Elektromotorische Kraft bzw. Spannung: $|E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}| = 1,16 \text{ V}$

Anhand der E_0 -Werte stellen wir fest: Zink ist unedler als Kupfer \rightarrow es ist eine Gleichung aufstellbar, da Zink oxidiert und Kupfer reduziert wird.



Diese Reaktion läuft ab, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Wie finden wir heraus, wo das Gleichgewicht liegt? Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K!

Metalle wie Kupfer und Zink sind Feststoffe \rightarrow ihre Konzentration in der festen Phase ist immer konstant. Die reduzierten Formen können daher für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K außer Acht gelassen werden.

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Wenn die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen immer kleiner wird, muss auch E_{Cu} kleiner werden.

Wenn die Konzentration der Zn^{2+} -Ionen immer größer wird, muss auch E_{Zn} größer werden.

Die beiden Konzentrationen nähern sich also einander an – der Elektronenfluss (die Spannung) erfolgt so lange, bis sich E_{Cu} und E_{Zn} einander angeglichen haben, also keine Potentialdifferenz mehr besteht. Es hat sich ein Gleichgewicht eingestellt: $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}$$

$$0,34 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$0,34 + 0,76 = \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}] - \frac{0,058}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$1,1 = \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \approx 36$$

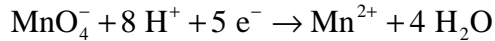
$$K \approx 10^{36}$$

10^{36} ist viel größer als 1 \rightarrow das Gleichgewicht der Reaktion liegt völlig auf der rechten Seite.

Kleine Potentialdifferenzen (wenige Hundertstel Volt) nach Nernst bewirken bereits ein Gleichgewicht auf einer vorhersagbaren Seite.

Bild siehe Skript

Der Stromschlüssel ist wichtig, darin läuft die elektrolytische Leitung, so wird der Stromkreis geschlossen → „Ohne ihn geht gar nix!“ (Limmer)



$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Da die Konzentration der Protonen hoch acht genommen wird, zeigt, dass eine Veränderung des pH-Wertes eine viel stärkere Potentialänderung bewirkt als eine Veränderung der Konzentration der eigentlichen RedOx-Teilchen. Durch pH-Wert-Veränderung kann man solche Systeme also gut einstellen. Um dies zu verdeutlichen, hier drei Potential-Beispielrechnungen mit verschiedenem pH-Wert, bei dem der Einfachheit der Rechnung halber angenommen wird, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, da diese beiden Konzentrationen sich dann aus der Rechnung heraus kürzen.

- Beispiel 1: pH-Wert = 0

$$\text{pH } 0 \rightarrow [\text{H}^+] = 1$$

$$E = E_0 = 1,51 \text{ V}$$

- Beispiel 2: pH-Wert = 4

$$\text{pH } 4 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-4}$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg(10^{-4})^8$$

$$E = 1,13 \text{ V}$$

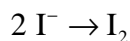
- Beispiel 3: pH-Wert = 7

$$\text{pH } 7 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg(10^{-7})^8$$

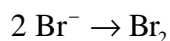
$$E = 0,84 \text{ V}$$

Dank dieses Systems gelingt eine elektrochemisch ganz einfache quantitative Trennung der Ionen I^- , Br^- und Cl^- , wenn sich diese in einer gemeinsamen Lösung befinden. Man kann den pH-Wert der Lösung schrittweise so einstellen, dass jeweils nur eines der Ionen rausoxidiert wird.



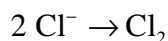
$$E_0 = 0,54$$

pH auf 7 → reicht für Oxidation der Jodide



$$E_0 = 1,05$$

pH auf 4 → reicht für Oxidation der Bromide



$$E_0 = 1,36$$

pH auf 0 → reicht für Oxidation der Chloride

Weiteres Wichtiges zur Nernst'schen Gleichung und Elektrochemie:

NWE hat Nachteile:

- Platin teuer
- 1 M $[H^+]$ → sehr starke Säure
- H_2 aus Stahlflaschen
- Vor-Ort-Messungen nicht möglich, Stahlflasche schwer & verboten
- NWE phantastisch im Labor, aber sonst ...

Handliche Elektroden als Bezug: handlich, klein, billig & KONSTANTES POTENTIAL
→ „Bezugselektroden zweiter Art“, z.B. Ag/AgCl-Elektroden

Bezugselektroden zweiter Art

„Zweiter Art“ bedeutet, dass zwei Feststoffe verwendet werden, z.B. Silber in Silberchloridlösung.

Für Elektroden erster Art wird nur ein Feststoff verwendet, z.B. Zink in Zn^{2+} -Lösung

Die Ag/AgCl-Elektrode

Metalle sind ionenspezifisch – das bedeutet, dass Ag^+ -Elektroden nur mit Silberstäben messbar sind und umgekehrt. Alle Metalle sind folglich metallionenspezifische Elektroden.

Bild siehe Skript

Konz. Cl^- genau festgelegt und konstant

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = L_{p_{AgCl}} = 10^{-10} \text{ (weiß man aus Lehrbuch)}$$

$$[Cl^-] = 1 \text{ M} \Rightarrow [Ag^+] = \frac{L_p}{[Cl^-]} = 10^{-10}$$

Löslichkeitsprodukt muss gelten, weil AgCl schwer löslich ist.

$[Cl^-]$ ist konstant → $[Ag^+] = \text{konstant}$ → alles ist konstant, gute Bezugselektrode

Das am häufigsten in seiner Konzentration bestimmte Teilchen ist das Proton → pH-Messung sehr häufig; man braucht eine Elektrode, deren Potential möglichst einfach vom pH abhängt, z.B. Wasserstoffelektrode:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg [H^+]$$

$$E = -0,058 \cdot \text{pH}$$

Die Glaselektrode

Normale Gläser sind nicht leitend (bis auf ihre Schmelze)

Es gibt aber Spezialgläser, die eine geringe, aber messbare Kationenleitfähigkeit haben; daraus kann man Glaselektroden machen

Bild siehe Skript

Es entstehen Membranpotentiale

Ableitung nur von Elektrolyt, in den Elektrode eintaucht

Elektrode ständig feucht halten → quillt auf, innen & außen Quellschichten (Haber-Haugaard-Schichten), Protonen diffundieren rein → Größe des Membranpotentials hängt nur davon ab, wie viele H^+ in Schicht außen diffundiert sind, also wie der pH-Wert außen ist.

Spannungsdifferenz messbar, direkt proportional zu pH

Bild siehe Skript

Bei der prinzipiellen Messung des Potentialunterschieds fließt kein einzelnes Anion und Elektron – erst, wenn die Zelle arbeitet, fließen Elektronen durch das Metall und Anionen durch den Stromschlüssel.

Wenn die Zelle arbeitet, ändern sich beide Halbzellen soweit, dass ihre Potentiale sich einander annähern.

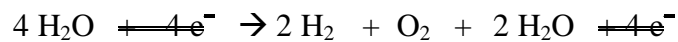
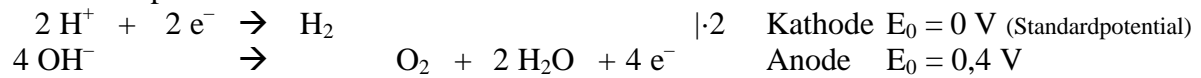
Wasserzersetzungsspannung

Dr. Limmer ist der Meinung, **diesen Rechenweg muss man unbedingt wissen!**

An Anode wird zuerst oxidiert, was am leichtesten zu oxidieren ist: Das Unedelste.

An Kathode wird zuerst reduziert, was am leichtesten zu reduzieren ist: Das Edelste.

Wasser mit pH 7.



Reduktion:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$E = 0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg 10^{-7}$$

$$E = -0,42 \text{ V}$$

Oxidation:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{4} \cdot \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$$

$$E = 0,4 \text{ V} + \frac{0,058}{4} \cdot \lg \frac{1}{(10^{-7})^4}$$

$$E = 0,4 \text{ V} + \frac{0,058}{4} \cdot \lg 10^{-28}$$

$$E = 0,82 \text{ V}$$

$$0,82 \text{ V} - (-0,42 \text{ V}) = 1,24 \text{ V} \quad \text{Dies ist die Potentialdifferenz.}$$

Legt man eine Spannung dieser Größe an, entwickelt sich an der Kathode H_2 , an der Anode O_2 . Daher nennt man diese Spannung von **1,24 V Wasserzersetzungsspannung**.

1,24 V sind aber in der Realität nicht genug, um Wasser zu zersetzen – man muss die Spannung auf mindestens 2 V anheben. Der Grund ist die sog. **Überspannung**³: Alle Nernst-Werte sind nur theoretischer Natur, meist wird mehr Strom benötigt, da irgendein schwieriger Prozess Aktivierungsenergie braucht, bevor er ins Laufen kommt. So muss z.B. für Sauerstoff an Platinelektroden in der Regel 1,5 V mehr Spannung genommen werden als der Nernst-Wert aussagt. H_2 hingegen braucht an Platinelektroden keine Überspannung. Welche Stoffe an welchen Elektroden Überspannung benötigen, kann man nicht voraussagen. Hier zwei Beispiele für Überspannung, die man kennen sollte:

□ Sauerstoffentstehung an Platinelektrode

³ Überspannung: Differenz zwischen dem tatsächlich benötigten Spannungswert und dem Nernst-Wert

❑ Wasserstoffentstehung an Quecksilber- oder Bleikathode

Bemerkung zur Quecksilberkathode: Das ist der Grund, warum beim Amalgamverfahren kein H_2 entsteht!

Bemerkung zur Bleikathode: Das ist der Grund, warum bei der Autobatterie nicht ständig H_2 ausgast!

Laut Limmer sehr häufige Vordiplomsfrage: Elektrolysegleichungen aufstellen, nach den Wertigkeiten ruhig die Prüfer fragen, niemand erwartet, dass man die auswendig weiß

Vier Elektrolysebeispiele

Wässrige ...- Lösung (1 M)	Kationen	An Kathode entsteht	Anionen	An Anode entsteht
$CuCl_2$	Cu^{2+}, H^+	Cu	Cl^-, OH^-	Cl_2 an Platin O_2 theoretisch
$CuSO_4$	Cu^{2+}, H^+	Cu	SO_4^{2-}, OH^-	O_2
$NaCl$	Na^+, H^+	H_2	Cl^-, OH^-	Cl_2
Na_2SO_4	Na^+, H^+	H_2	SO_4^{2-}, OH^-	O_2

Zu Beispiel 2 ($CuSO_4$): Kann man an der Anode SO_4^{2-} oxidieren?

- S kann man nicht oxidieren, der hat mit +VI schon die höchstmögliche Oxidationsstufe
- O kann man zu Peroxodisulfat + $2 e^-$ (S_2O_8) oxidieren; das ist jedoch ein starkes Oxidationsmittel, lässt sich leicht reduzieren, aber nur sehr schwer oxidieren ($E_0 = 2,05 V$)