

Vorlesung
„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 12

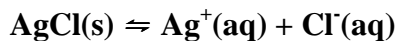
Salze: Das Löslichkeitsprodukt, Fällungsreaktionen, **Redoxchemie II, Elektrochemie:** elektrische Leitung, Elektrolyse, Galvanische Zellen, Elektromotorische Kraft, Elektrodenpotentiale, elektrochemische Spannungsreihe, Nernst'sche Gleichung (Konzentrationsabhängigkeit des Potentials), elektrochemische pH-Messung

Salze

Das Löslichkeitsprodukt

Zwischen schwerlöslichen Salzen und der über ihnen befindlichen Lösung besteht nach einiger Zeit ein Gleichgewicht, auf das das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann

z.B. AgCl



$$\frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{AgCl})} = K$$

$c(\text{AgCl})$ im festen Stoff ist konstant und kann in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden

$$\text{d.h.} \quad c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K \cdot c(\text{AgCl}) = L \quad L = \text{Löslichkeitsprodukt}$$

- L ist temperaturabhängig
- Der Wert des Löslichkeitsprodukts läßt sich aus der Löslichkeit bestimmen.

Rechenbeispiel:

Bei 25°C lösen sich 0,00188g AgCl in einem Liter Wasser. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

- In einem Liter lösen sich:

-

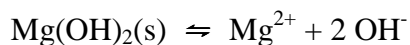
$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{0,00188 \cdot \text{g}}{143 \cdot \text{g/mol}}$$

- Bei der Auflösung von 1 mol AgCl gehen 1 mol Ag⁺ -und 1 mol Cl⁻ - Ionen in Lösung

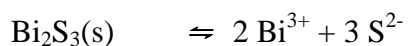
$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = (1,31 \cdot 10^{-5})^2 = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2}$$

Bei Salzen mit mehr als zwei Ionen pro Formeleinheit müssen die Konzentrationen potenziert werden.



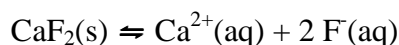
$$L = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$$



$$L = c^2(\text{Bi}^{3+}) \cdot c^3(\text{S}^{2-})$$

Rechenbeispiel:

Für CaF₂ ist L= 3,9 · 10⁻¹¹ mol³/l³ bei 25°C. Wie groß sind die Konzentrationen der Ca²⁺-und der F⁻ -Ionen in der gesättigten Lösung? Wieviel Gramm CaF₂ lösen sich in 100 ml Wasser bei 25°C?



$$c(\text{F}^-) = 2 c(\text{Ca}^{2+})$$

$$L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2^2 c^2(\text{Ca}^{2+})$$

$$= 4c^3(\text{Ca}^{2+}) = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \mathbf{2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c(\text{F}^-) = \mathbf{4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Es gehen 2,1 · 10⁻⁴ mol · l⁻¹ CaF₂ in Lösung.

$$n(\text{CaF}_2) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$m(\text{CaF}_2) = n(\text{CaF}_2) \cdot M(\text{CaF}_2)$$

$$= 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 78 \text{ g/mol}$$

$$= 16 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

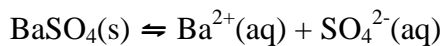
$$= \mathbf{1,6 \text{ mg/100 ml}}$$

Fällungsreaktionen

L = Löslichkeitsprodukt

Ionenprodukt = Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung

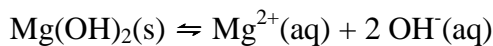
- Im **Gleichgewichtszustand** ist das **Ionenprodukt gleich dem Löslichkeitsprodukt** (gesättigte Lösung)
- Ionenprodukt < L, d.h. die Lösung ist nicht gesättigt, weitere Substanz kann gelöst werden, bis der Wert von L erreicht wird.
- Ionenprodukt > L, d.h. das Löslichkeitsprodukt ist „überschritten“. Es kommt zur Fällung, bis der Wert von L erreicht wird.
- **Gleichionige Zusätze beeinflussen Löslichkeitsgleichgewichte.**



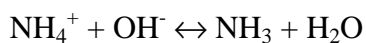
der Zusatz von SO_4^{2-} -Ionen (z.B. durch Na_2SO_4) wird das Gleichgewicht nach links verschoben

$\Rightarrow \text{BaSO}_4$ scheidet sich aus

- Zur Verhinderung von Konzentrationsniederschlägen muß dafür gesorgt werden, daß das Ionenprodukt unter dem Wert für **L** bleibt; d.h., eine Ionenart muß klein gehalten werden.



Durch Zusatz von NH_4^+ - Ionen kann die OH^- - Ionenkonzentration begrenzt werden



Rechenbeispiel:

Kommt es zur Fällung, wenn 10 ml einer Lösung von Silbernitrat, $c(\text{AgNO}_3) = 0,0010 \text{ mol/l}$, mit einer Kochsalzlösung, $c(\text{NaCl}) = 0,0001 \text{ mol/l}$, vermischt wird?

$$L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = (5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}) \cdot (5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l})$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2 > L$$

- Das Ionenprodukt überschreitet den Wert von L, es kommt zur Fällung.

Bei mehreren Ionenarten fallen zunächst die am wenigsten löslichen Verbindungen aus.

\Rightarrow Anwendung bei Fällungsreaktionen

Redoxchemie II, Elektrochemie

Alle chemischen Reaktionen sind strenggenommen elektrischer Natur

⇒ Elektronen sind an allen chemischen Bindungen beteiligt

Redoxprozesse \Leftrightarrow Elektronenübergang

Grundlagen

Elektrisches Potential

Spannung (Druck, mit dem Elektronen durch einen elektrischen Leiter „gedrückt“ werden)

Maßeinheit V (Volt)

Elektrische Ladung

Maßeinheit C (Coulomb)

Stromstärke

Maßeinheit A (Ampere); entspricht dem elektrischen Fluß von 1 C pro Sekunde

Elektrischer Widerstand

setzt sich dem Stromfluß entgegen (Folge von Schwingungen der Metallionen \Rightarrow Temperaturabhängigkeit)

Maßeinheit Ω (Ohm) $1 \Omega = 1 \text{ V/A}$

Leitfähigkeit

Kehrwert des Widerstandes, **Maßeinheit S (Siemens)**

Zusammenhang zwischen den Maßeinheiten

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

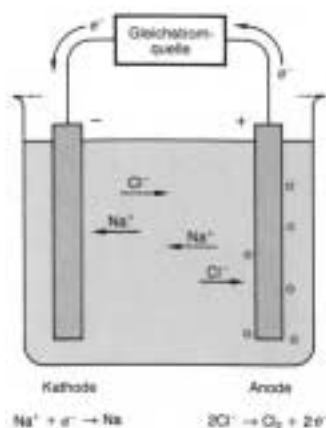
$$1 \Omega = 1 \text{ V/A}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V C}$$

$$1 \text{ S} = 1 / \Omega$$

Elektrische Leitung

- Bei elektrischem Stromfluß durch Elektrolyte wird die Ladung durch **Ionen** übertragen



Beispiel: geschmolzenes NaCl mit inerten Elektroden

Im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode wandern Na^+ - und Cl^- -Ionen zu den jeweils entgegengesetzt geladenen Elektroden

Um den Ladungstransport über die Grenzfläche zwischen **Kathode** und Elektrolyt zu gewährleisten, muß eine Spezies im Elektrolyten **Elektronen übernehmen (reduziert werden)**

an der **Anode** muß eine chemische Spezies **Elektronen abgeben (oxidiert werden)**

Gesamtreaktion: $2 \text{ NaCl (l)} \rightarrow \text{Elektrolyse} \rightarrow 2 \text{ Na(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$

Kathodenprozess: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ (Na^+ wird zu Na reduziert)

Anodenprozess: $2 \text{ Cl}^- \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ e}^-$ (Cl^- wird zu Cl_2 oxidiert)

Der dargestellte Gesamtvorgang wird Elektrolyse genannt.

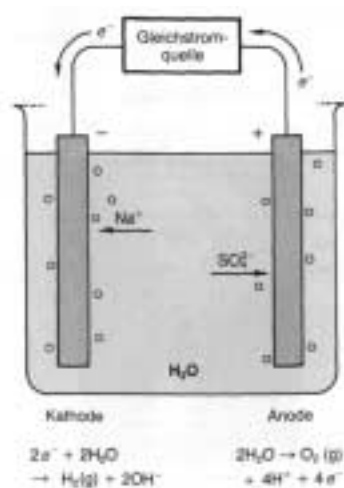
Fluß der Elektronen:

- von Spannungsquelle in die Kathode „gepumpt“
- werden von Na^+ -Ionen übernommen, die von der Kathode angezogen werden
- Cl^- -Anionen bewegen sich in gleichen Mengen zur Anode und geben dort Elektronen ab, die von der Spannungsquelle abgezogen werden.
- Die Elektrolytflüssigkeit bleibt stets neutral.

Konventionen zu Elektrodenprozessen:

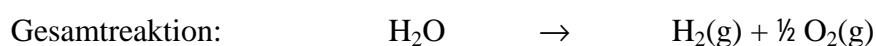
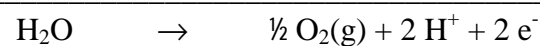
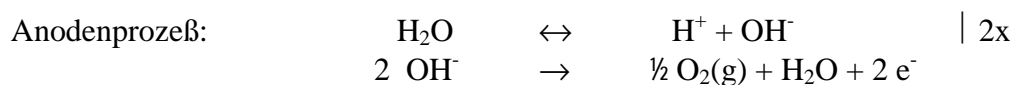
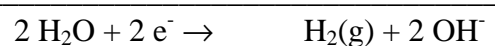
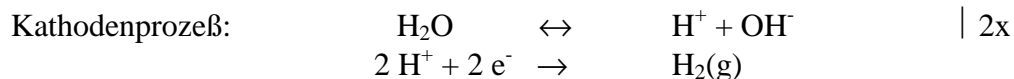
	Kathode	Anode
angezogene Ionen	Kationen	Anionen
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktion	Reduktion	Oxidation
Pole		
- bei Elektrolyse	-	+
- bei galvanischer Zelle	+	-

Elektrolyse in wäßrigen Lösungen



Beispiel: Elektrolyse wässriger Na_2SO_4 -Lösung

- Na^+ -Ionen wandern zur Kathode.
- SO_4^{2-} -Ionen wandern zur Anode.
- Dort werden aber H^+ - und OH^- -Ionen entladen, die aus der Eigendissoziation des Wassers vorliegen.
- Es entstehen H_2 (an der Kathode) und O_2 (an der Anode).



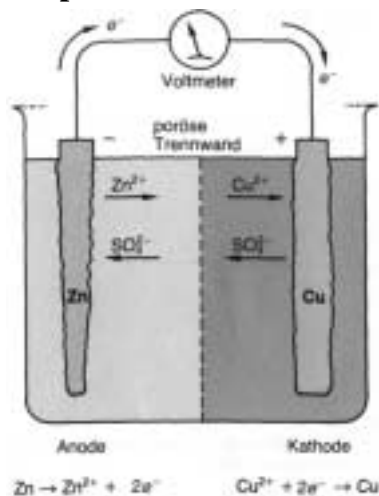
Bei der Elektrolyse anderer Salze können auch **andere Produkte** entstehen (**in Abhängigkeit von den Elektrodenpotentialen**, siehe dort):

Beispiele:	Elektrolyse von NaCl-Lösung:	H ₂ , Cl ₂
	Elektrolyse von CuSO ₄ - Lösung:	Cu, O ₂
	Elektrolyse von CuCl ₂ - Lösung:	Cu, Cl ₂

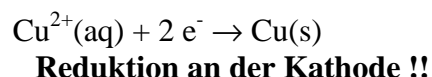
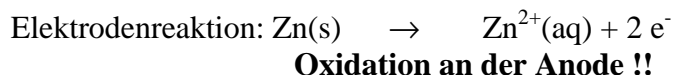
Galvanische Zellen

Eine Elektrolysezelle, die als elektrische Stromquelle dient, wird **galvanische Zelle** genannt.

Beispiel: Daniell-Element



- Bei der Reaktion von Zinkmetall mit Kupfer(II)-Ionen werden spontan Elektronen übertragen.
- Die Reaktion kann in zwei Halbreaktionen zerlegt werden, die auch räumlich getrennt werden können.
- Die Anordnung wird genutzt, um elektrischen Strom zu erzeugen.
- linke Halbzelle: Zinkelektrode in ZnSO₄-Lösung
- rechte Halbzelle: Kupferelektrode in CuSO₄-Lösung
- Verbindung zwischen beiden Halbzellen: poröse Wand, die Ionen durchläßt, aber eine Vermischung der Lösungen verhindert
- beobachteter Effekt: beim Verbinden der beiden Halbzellen mit einem Draht fließt elektrischer Strom von der Zink- zur Kupferelektrode



- Im Draht fließen Elektronen vom Minus- zum Pluspol.
- In der Lösung erfolgt der Stromfluß durch Ionenbewegung.

Die elektromotorische Kraft

Das elektrische Potential einer galvanischen Zelle nennt man elektromotorische Kraft (EMK). Ihre Maßeinheit ist V. Sie hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und von der Temperatur ab.

- Standard-EMK:
 ΔE^0 – bezieht sich auf eine Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen (Temperatur: 25°C)
- Die elektromotorische Kraft ist die maximale Arbeit, die mit einer Zelle geleistet werden kann.

$$\Delta G = - z F \Delta E$$

z = Molzahl der Elektronen
 F = Faraday-Konstante
 ΔE = EMK

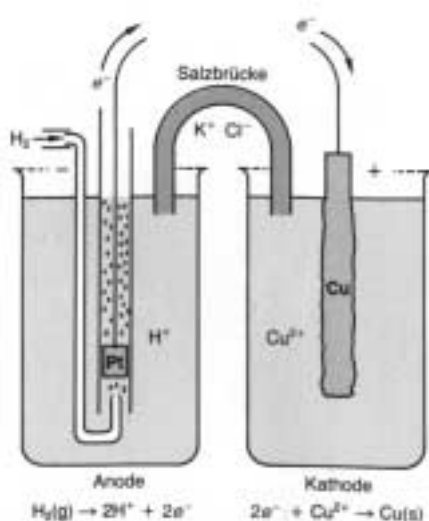
Konsequenz: Ein galvanisches Element kann nur dann elektrische Energie abgeben, wenn ΔE positiv ist.

Elektrodenpotentiale

Andere Interpretationen für die Vorgänge am Zn/Cu-Element:

- Wenn ein Zn-Stab in eine Lösung taucht, gehen Zn^{2+} - Ionen in Lösung, die dazugehörigen Valenzelektronen verbleiben jedoch im Stab.
- Zwischen den positiv geladenen Teilchen in der Lösung und dem negativ geladenem Metallstab baut sich ein Potential auf, das der weiteren Auflösung des Stabes entgegenwirkt.
- Wenn die Zahl der aus dem Stab herausgelösten Zn^{2+} - Ionen und die Zahl der aus der Lösung an den Stab zurückkehrenden Zn-Atome gleich sind, hat sich ein Gleichgewicht eingestellt.
- Die Gleichgewichtslage (und damit das Potential) hängt von der Zn^{2+} - Ionenkonzentration in der Lösung und der Temperatur ab.
- Der **Überschuß von Elektronen** im Zn-Stab bewirkt einen „**Elektronendruck**“, die Elektronen können durch einen angeschlossenen Draht abgeleitet werden.
- Am Cu-Stab laufen prinzipiell die gleichen Vorgänge ab, nur ist Kupfer schwerer oxidierbar (d.h., die Zahl der in Lösung gehenden Ionen ist geringer).
- Bei einer leitenden Verbindung zwischen Cu- und Zn-Zelle fließen Elektronen von der Seite des höheren nach der Seite des niedrigeren „Elektronendrucks“.
- Infolge des vermehrten Elektronenangebotes im Kupferstab scheiden sich Cu^{2+} - Ionen aus der Lösung an ihm ab.
- **Das Potential zwischen Metallstab und Lösung ist ein quantitatives Maß für den „Elektronendruck“ im Metallstab.**
- Absolute Potentiale sind nicht meßbar.
- Zur Messung von „Relativpotentialen“ bedient man sich eine Referenzelektrode, der „**Normal-Wasserstoff-Elektrode**“

Normal-Wasserstoff-Elektrode



- Sie besteht aus Wasserstoff-Gas, das (bei einem Druck von 101,3 kPa) eine Platinelektrode umspült, die in eine Säurelösung mit einer H^+ -Ionenaktivität von $a(H^+) = 1$ eintaucht.
- Zur Messung von Potentialen wird diese Normalelektrode über eine Salzbrücke mit der zu messenden Elektrode verbunden.
- Potential der Normal-Wasserstoff-Elektrode: $E^0 = 0,00$ V (willkürliche Festsetzung)

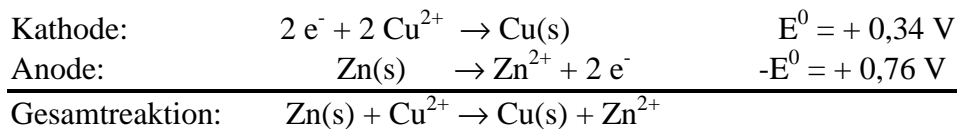
- Das **Potential (elektromotorische Kraft)** einer Elektrode relativ zur Normal-Wasserstoff-Elektrode nennt man **Normalpotential E^0** .
z.B. Normalpotential der Cu^{2+}/Cu -Elektrode ist $E^0 = +0,34\text{V}$
- Das **Vorzeichen des Normalpotentials** zeigt an, daß die Kupferelektrode der **Pluspol** (Kathode!! Beachte den Gegensatz zur Elektrolyse) in Verbindung mit der Normal-Wasserstoff-Elektrode ist.

Die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale bei 25°C)

Halbreaktion		E^0 / V
$e^- + \text{Li}^+$	Li	- 3,045
$e^- + \text{K}^+$	K	- 2,925
$2e^- + \text{Ba}^{2+}$	Ba	- 2,906
$2e^- + \text{Ca}^{2+}$	Ca	- 2,866
$e^- + \text{Na}^+$	Na	- 2,714
$2e^- + \text{Mg}^{2+}$	Mg	- 2,363
$3e^- + \text{Al}^{3+}$	Al	- 1,662
$2e^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	- 0,82806
$2e^- + \text{Zn}^{2+}$	Zn	- 0,7628
$3e^- + \text{Cr}^{3+}$	Cr	- 0,744
$2e^- + \text{Fe}^{2+}$	Fe	- 0,4402
$2e^- + \text{Cd}^{2+}$	Cd	- 0,4029
$2e^- + \text{Ni}^{2+}$	Ni	- 0,250
$2e^- + \text{Sn}^{2+}$	Sn	- 0,136
$2e^- + \text{Pb}^{2+}$	Pb	- 0,126
$2e^- + 2 \text{H}^+$	H_2	0
$2e^- + \text{Cu}^{2+}$	Cu	+ 0,337
$e^- + \text{Cu}^+$	Cu	+ 0,521
$2e^- + \text{I}_2$	2I^-	+ 0,5355
$e^- + \text{Fe}^{3+}$	Fe^{2+}	+ 0,771
$e^- + \text{Ag}^+$	Ag	+ 0,7991
$2e^- + \text{Br}_2$	2Br^-	+ 1,0652
$4e^- + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$	$2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$6e^- + 14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$2e^- + \text{Cl}_2$	2Cl^-	+ 1,3595
$5e^- + 8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$2e^- + \text{F}_2$	2F^-	+ 2,87

Zur Verwendung der Tabelle:

- Das Vorzeichen des Potentials bezieht sich jeweils auf den Reduktionsvorgang (in der Tabelle von links nach rechts).
- Für die Betrachtung des Oxidationsprozesses ist das Vorzeichen umzukehren.
- Aus ihr können Potentiale (EMK) von galvanischen Zellen abgeleitet werden.
z.B. Cu/Zn-Element:



$$EMK = \Delta E^0 = E^0 (\text{Kathode}) + (-E^0 (\text{Anode})) = \mathbf{1,10 V}$$

Die elektrochemische Spannungsreihe kann auch zur Bewertung der Oxidationskraft von Oxidationsmitteln verwendet werden.

- Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert. Je positiver sein Potential ist, desto stärker wirkt ein Reaktand oxidierend.
(stärkste Oxidationsmittel der Tabelle: F_2 , MnO_4^- , Cl_2 , $Cr_2O_7^{2-}$)
- Ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert. Je negativer das dazugehörige Potential ist, desto stärker wirkt es.
(stärkste Reduktionsmittel der Tabelle: Li, K, Ba, Ca, Na)

Aussagen zum Ablauf einer Redoxreaktion

- Eine Redoxreaktion läuft nur ab, wenn die EMK zwischen den Reaktionspartnern positiv; d.h. das Normalpotential, das zum Oxidationsmittel gehört, muß positiver sein als das, das zum Reduktionsmittel gehört.
- **Beispiel:**
Eine Säure der H^+ -Ionen-Aktivität 1 (Normalpotential 0,00 V) kann nur solche Metalle oxidieren, deren Normalpotential negativ ist.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials (Nernst'sche Gleichung)

- Liegen alle beteiligten Stoffe mit der Aktivität 1 vor (Normalbedingungen), ist $\Delta E = \Delta E^0$.
- Eine Möglichkeit zur Berechnung der elektromotorischen Kraft einer beliebigen Zelle, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardbedingungen vorliegen, ist mit der **Nernst'schen Gleichung** gegeben.

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log Q$$

R = Gaskonstante

F = Faraday-Konstante

T = absolute Temperatur

Q = Massenwirkungsausdruck der Reaktion (**Red/Ox**)

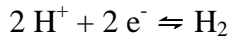
andere Schreibweise: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916}{z} \log Q \cdot V$

Bei einer Schreibweise mit positivem Vorzeichen für den logarithmischen Ausdruck steht Q für den Quotienten **Ox/Red**.

Anwendungen

Elektrochemische pH-Messung

Sind Wasserstoffionen (oder OH⁻-Ionen) an Redoxreaktionen beteiligt, ergibt sich gemäß



eine pH-Abhängigkeit der Redoxreaktion.

Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen kann zur elektrochemischen pH-Messung verwendet werden.

Dazu sind notwendig:

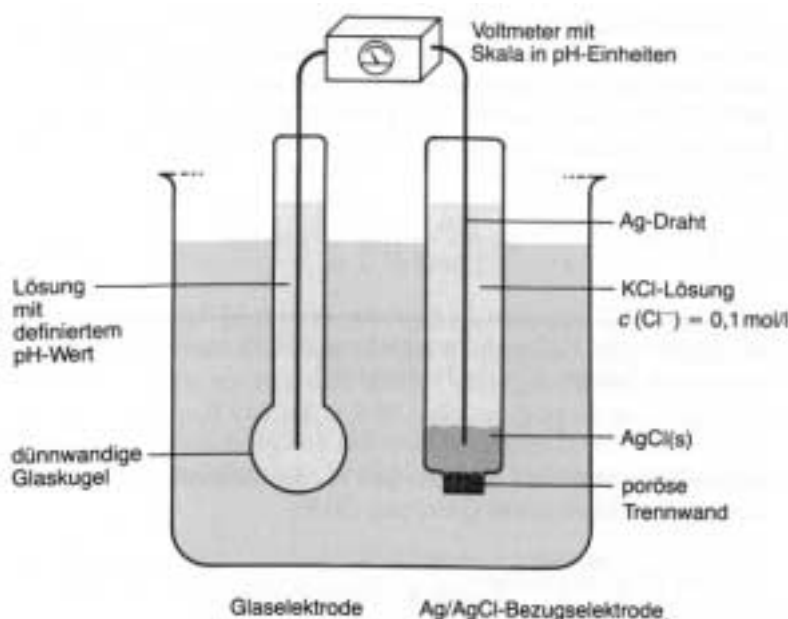
- 1 Bezugselektrode muß pH-unabhängig sein
- 1 Elektrode muß pH-abhängig sein

Bezugselektrode: Ag/AgCl-Elektrode

- Ag-Draht in einer KCl-Lösung über festem AgCl
- Ein konstantes Potential wird über das Löslichkeitsprodukt von AgCl und eine definierte Cl⁻-Konzentration gesichert.

pH-abhängige Elektrode: Glaselektrode

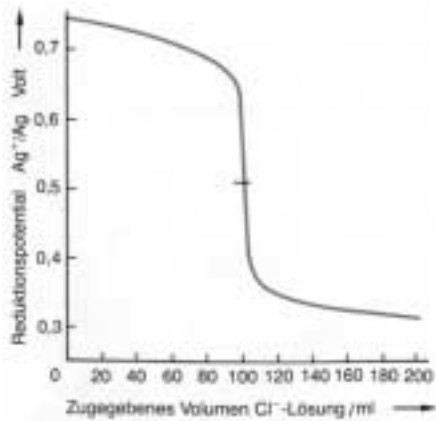
- dünnwandige Glaskugel, in der sich eine Pufferlösung mit einem bestimmten pH-Wert befindet
- In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung diffundieren H⁺-Ionen in die innere Oberflächenschicht der Glasmembran ein.
- Beim Eintauchen der Elektrode in die Meßlösung diffundieren aus dieser Lösung H⁺-Ionen in die äußere Schicht der Glasmembran.
- Dadurch baut sich zwischen beiden Seiten der Glasmembran eine pH-abhängige Potentialdifferenz auf.



Potentiometrische Titration

- Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer Säure-Base-Titration dient eine elektrochemische Potentialmessung.
- Mit einer geeigneten Elektrode kann man auch die Konzentration anderer Ionen bestimmen.

z.B. Titration einer Ag^+ -Ionen enthaltenden Lösung mit einer Cl^- -Ionenlösung



- Die Ag^+ -Lösung enthalte 10,0 mmol Ag^+ -Ionen in 100 ml Lösung.
 - Allmählich wird Cl^- -Lösung aus einer Bürette zugetropft ($c(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$).
 - In dem Maße, in dem AgCl ausfällt, verringert sich die Ag^+ -Konzentration und damit das Potential an der Elektrode.
 - Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn die gleichen Menge Cl^- -Ionen zugegeben ist
 - d.h. $\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$
- Die Konzentration der Ag^+ -Ionen ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von AgCl .
 - Mit überschüssigem Cl^- nimmt die Konzentration weiter ab.