Vorlesung Allgemeine Chemie für DBHS
WS 2022/23

Dr. Lars Birlenbach
Physikalische Chemie 1 (PC1)
Raum AR-F0102
Tel.: 0271 740 2817
eMail: birlenbach@chemie.uni-siegen.de

- Webseite zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter):
- http://www.chemie.uni-siegen.de/pc/lehre/dbhs/

Zugangsdaten:
User: Ludwig
Passwort: Boltzmann

Table 4.3 Rules for Assigning an Oxidation Number (O.N.)

General Rules

1. For an atom in its elemental form (Na, O_2, Cl_2, etc.): O.N. = 0
2. For a monatomic ion: O.N. = ion charge
3. The sum of O.N. values for the atoms in a molecule or formula unit of a compound equals zero. The sum of O.N. values for the atoms in a polyatomic ion equals the ion's charge.

Rules for Specific Atoms or Periodic Table Groups

1. For Group 1A(1):	O.N. = +1 in all compounds
2. For Group 2A(2):	O.N. = +2 in all compounds
3. For hydrogen:	O.N. = +1 in combination with nonmetals
	O.N. = −1 in combination with metals and boron
4. For fluorine:	O.N. = −1 in all compounds
5. For oxygen:	O.N. = −1 in peroxides
	O.N. = −2 in all other compounds (except with F)
6. For Group 7A(17):	O.N. = −1 in combination with metals, nonmetals (except O), and other halogens lower in the group

Example 11-10 Balancing Redox Equations

A useful analytical procedure involves the oxidation of iodide ions to free iodine. The free iodine is then titrated with a standard solution of sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$. Iodine oxidizes $S_2O_3^{2-}$ ions to tetrathionate ions, $S_4O_6^{2-}$, and is reduced to I^- ions. Write the balanced net ionic equation for this reaction.

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

$I_2 \longrightarrow I^-$ (red. half-reaction)

$I_2 \longrightarrow 2I^-$

$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$ (balanced red. half-reaction)

$S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-}$ (ox. half-reaction)

$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-}$

$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ (balanced ox. half-reaction)

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$I_2(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

Wasserstoff und Sauerstoff ausgleichen

In acidic solution: We add only H^+ or H_3O^+ (*not* OH^- in acidic solution).
In basic solution: We add only OH^- or H_2O (*not* H^+ in basic solution).

The following chart shows how to balance hydrogen and oxygen.

In *acidic* or *neutral* solution:	In *basic* solution:
To balance O	To balance O
For *each* O needed, add *one* H_2O	For *each* O needed, add *one* H_2O
and ↓ then	and ↓ then
To balance H	To balance H
For *each* H needed, add *one* H^+	For *each* H needed, add *one* H_2O to side needing H *and* add *one* OH^- to *other* side (This adds H without changing O)

Example 11-11 Balancing Net Ionic Equations (Acidic Solution)

Permanganate ions oxidize iron(II) to iron(III) in sulfuric acid solution. Permanganate ions are reduced to manganese(II) ions. Write the balanced net ionic equation for this reaction.

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$ (ox. half-reaction)

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$ (balanced ox. half-reaction)

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$$ (red. half-reaction)

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$ (balanced red. half-reaction)

$$5(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-)$$

$$1(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$$

$$5Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 5Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(\ell)$$

Example 11-13 Balancing Redox Equations (Basic Solution)

In basic solution, hypochlorite ions, ClO^-, oxidize chromite ions, CrO_2^-, to chromate ions, CrO_4^{2-}, and are reduced to chloride ions. Write the balanced net ionic equation for this reaction.

$$CrO_2^- + ClO^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + Cl^-$$

$$CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{2-}$$ (ox. half-rxn)

$$CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$$ (balanced ox. half-rxn)

$$ClO^- \longrightarrow Cl^-$$ (red. half-rxn)

$$ClO^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$ (balanced red. half-rxn)

$$2(CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-)$$

$$3(ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-)$$

$$2CrO_2^- + 8OH^- + 3ClO^- + 3H_2O \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3Cl^- + 6OH^-$$

Fingerübungen

- $Na + Cl_2 \longrightarrow$
- $Mg + O_2 \longrightarrow$
- $Ca + HCl \longrightarrow$

- $K + H_2O \longrightarrow$
- $Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$
- $Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de

Elektrochemie

- elektrisch leitfähige Nichtmetalle: Elektrolyte
  - wässrige Lösungen mit gelösten Ionen
  - Salzschmelzen
  - seltener auch Festkörper mit beweglichen Ionen

- zwei grundsätzlich verschiedene Situationen
  - äußerer Zwang führt zur Reaktion ($\Delta G > 0$), zB Darstellung von Metallen, Gasen, Verbindungen
  - Reaktion läuft freiwillig ab ($\Delta G < 0$), dann kann elektrische Energie abgegriffen werden, zB Akku, Batterie, Brennstoffzelle

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de

Einige Maßeinheiten und Beziehungen der Elektrizitätslehre bzw. Elektrochemie

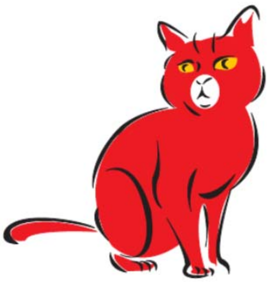
- Potential(-differenz) (Spannung) U : Volt, V
- Ladung q : Coulomb, C
- Ladungstransport (Stromstärke) I : Ampère, A
- Widerstand R : Ohm, Ω
- Leitfähigkeit κ : Siemens, S

- **Beziehungen zwischen den Größen**
- 1 C = 1 A s
- 1 Ω = 1 V / A
- 1 S = 1 Ω^{-1} = 1 A / V
- 1 J = 1 W s = 1 V A s = 1 V C (= 1 N m = 1 kg m^2/s^2)

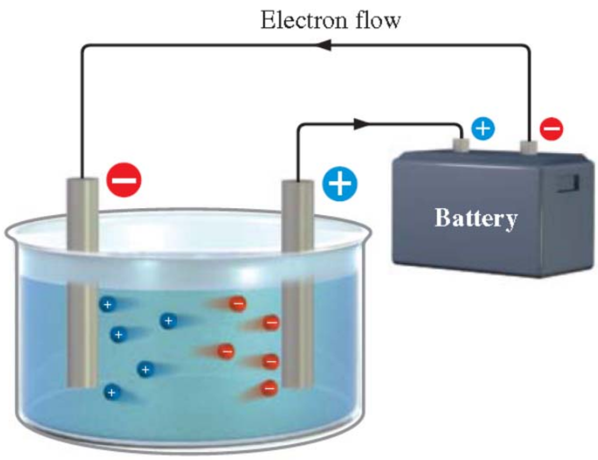
Ohmsches Gesetz $\frac{U}{I} = R$

Namensgebung bei den Elektroden

The **cathode** is defined as the electrode at which *reduction* occurs as electrons are gained by some species. The **anode** is the electrode at which *oxidation* occurs as electrons are lost by some species.



Elektrolyse



Was passiert beim eintauchen eines Metalls (einer Elektrode) in Wasser?

Was passiert beim eintauchen eines Metalls (einer Elektrode) in eine Lösung eines seiner Salze?

Auflösungstendenz: Art des Metalls

Abscheidungstendenz: Konzentration der Metallionen in Lösung

Vergleiche nur bei identischen Bedingungen möglich/sinnvoll: Standardbedingungen definieren:

c = 1 mol/l
p = 1 atm (bei Gasen wichtig)
T = 298, 15K

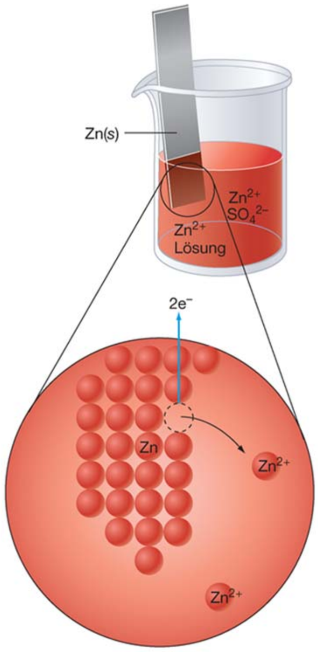
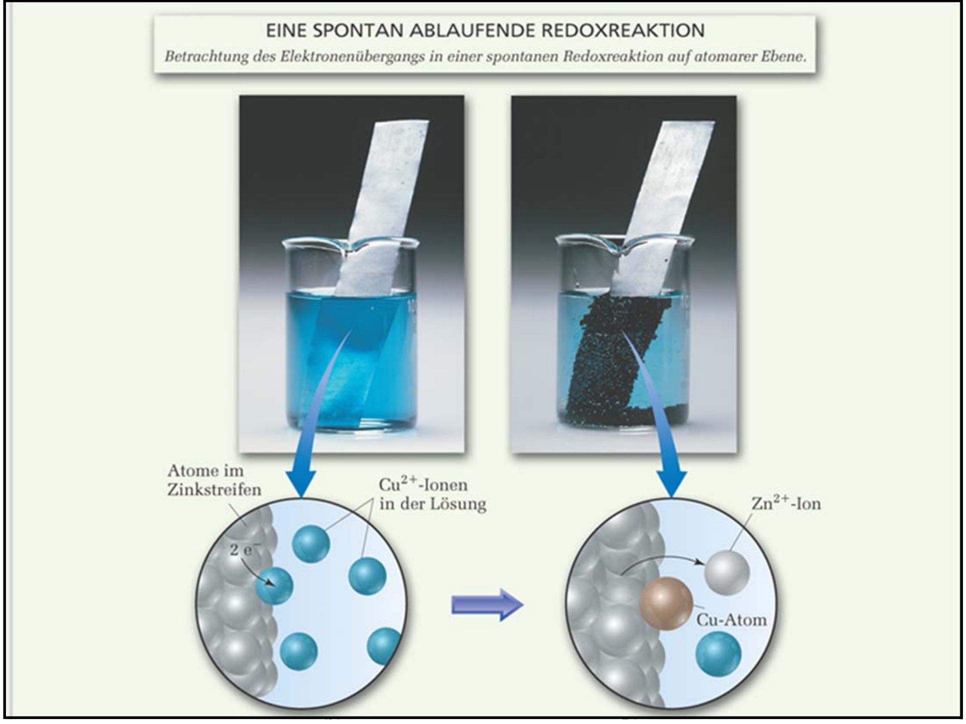


Abbildung aus: Brown-LeMay, Chemie siehe www.pearson-studium.de



Daher räumliche Trennung der Salzlösungen

aber: elektrische Leitfähigkeit
muss gewährleistet sein.

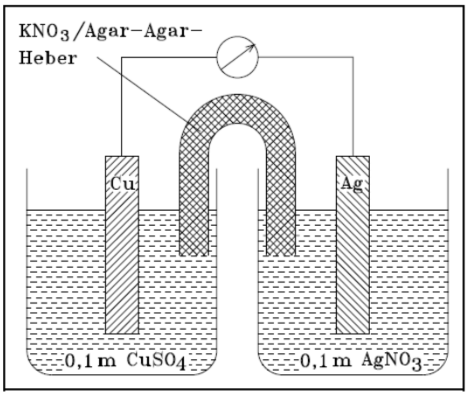
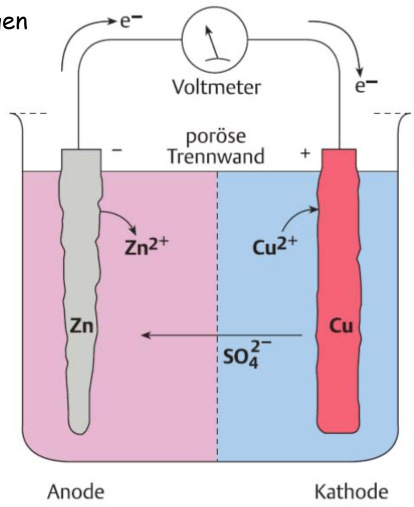


Abb. 126 Zellverbindung mit Heber

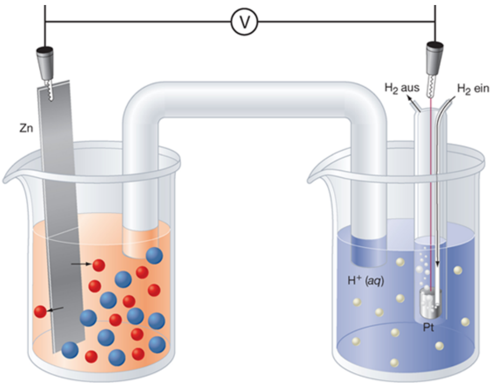


$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ $\qquad$ $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

Abb. 22.5 Aufbau des Daniell-Elements.

aus: Mortimer, Chemie, Thieme Verlag

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 25



Bestimmung des Standard-elektrodenpotentials:
Messung der elektrischen Spannung bei Standardbedingungen gegen eine Wasserstoffelektrode

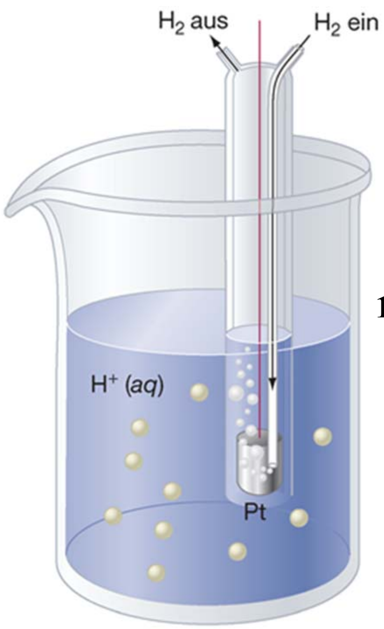
$E^0 = -0.76$ V $E^0 = 0$ V

EMK: $\Delta E = 0.76$ V

Abbildung aus: Brown-LeMay, Chemie
siehe www.pearson-studium.de

Wasserstoffelektrode
oder
Wasserstoffhalbzelle

angegeben sind die Standardbedingungen



H_2
1atm

1 molare H^+ Lösung

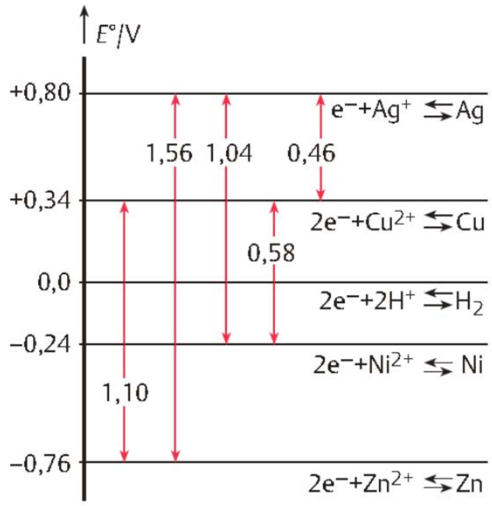
25 °C

$E^0 = 0$ V

Abbildung aus: Brown-LeMay, Chemie
siehe www.pearson-studium.de

Einige Halbzellenspannungen (Standardpotentiale) gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode

Halbzelle	$E°/V$		Halbzelle	$E°/V$
Li^+/Li	−3,045		Mn^{2+}/Mn	−1,18
Rb^+/Rb	−2,925		Zn^{2+}/Zn	−0,7628
K^+/K	−2,924		Fe^{2+}/Fe	−0,44
Cs^+	−2,923		Sn^{2+}/Sn	−0,1364
Ba^{2+}/Ba	−2,90		Pb^{2+}/Pb	−0,1263
Sr^{2+}/Sr	−2,89		Fe^{3+}/Fe	−0,036
Ca^{2+}/Ca	−2,87		H^+/H_2	0,0000
Na^+/Na	−2,7109		Cu^{2+}/Cu	0,3402
Mg^{2+}/Mg	−2,375		Ag^+/Ag	0,7996
Al^{3+}/Al in 0,1 m NaOH	−1,66		Au^{3+}/Au	1,42



Stöchiometrie in der Elektrochemie

Beziehung zwischen Ladungsmenge und Stoffmenge?

Faraday-Konstante F = 96 485 C/mol (Ladung von einem Mol Elektronen)

$$n = \frac{q}{F}$$

$$m = nM = \frac{q}{zF}M$$

Faraday-Gesetz

m: Masse
q: el. Ladungsmenge
z: Ladungszahl des Ions
F: Faraday-Konstante

Beispiel 22.1

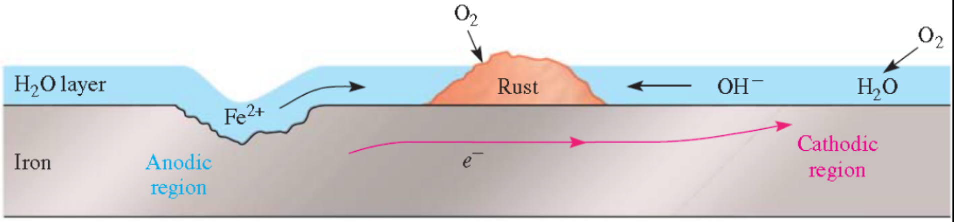
Wie viel Kupfer scheidet sich ab, wenn ein Strom von 0,750 A 10 Minuten lang durch eine wässrige $CuSO_4$-Lösung geleitet wird?

aus: Mortimer, Chemie, Thieme Verlag

Abschluss Elektrochemie

- Korrosion
- Korrosionsschutz

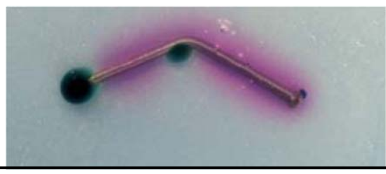
Korrosion von Eisen („rosten“)



$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$$2Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(aq) + xH_2O(\ell) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)$$



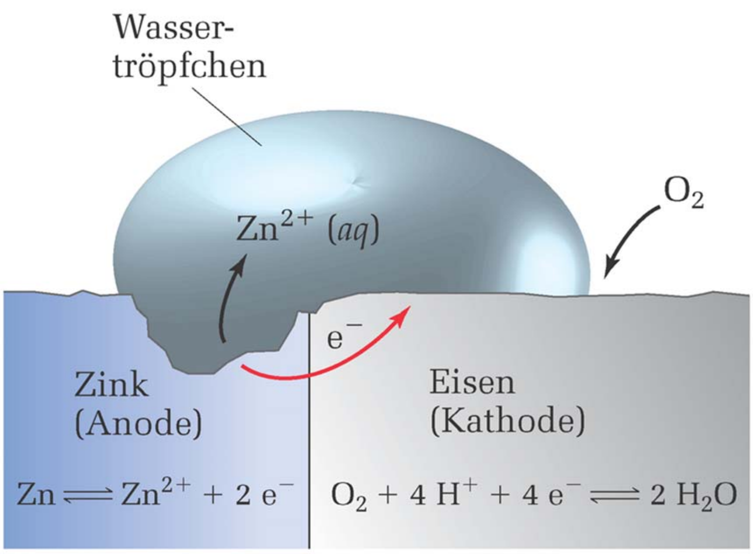
Korrosionsschutz durch Metallüberzüge

Galvanized objects are made of steel that is coated with zinc to protect against corrosion.

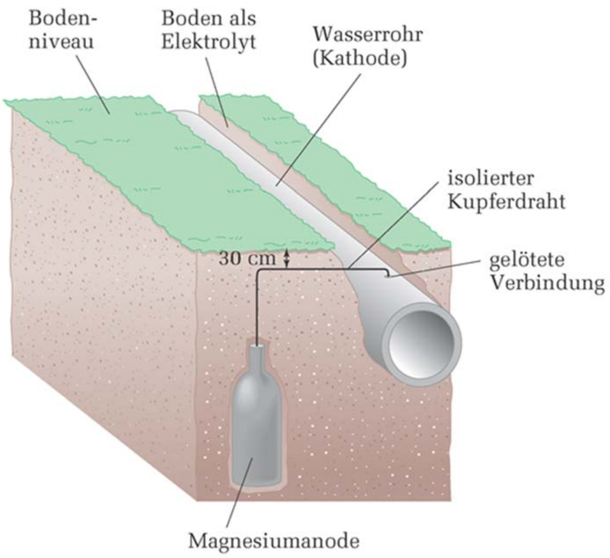
Steel is plated with chromium for appearance as well as protection against corrosion.

Corrosion is an undesirable electrochemical reaction with very serious economic consequences.

Korrosionsschutz durch Verzinkung



Korrosionsschutz durch Opferanoden



Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 36

Opferanoden bei Schiffen: Zinkbarren an Ruder und Schiffsrumpf

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 37