

Reaktionen mit Protonenübergang - Säuren

- Protonen kleinstes Kation, hohe Ladungsdichte, geringe Größe
→ hohe Reaktivität, nicht frei existent



Säuren nach Arrhenius

geben Protonen ab, dissoziieren, Nachweis über pH-Wert,
bilden mit Metallen Salze



H_2SO_4	Schwefelsäure	HNO_3	Salpetersäure
H_3PO_4	Phosphorsäure	H_4SiO_4	Orthokieselsäure
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	Essigsäure	HF	Flußsäure

Reaktionen mit Protonenübergang - Basen

Basen nach Arrhenius (Laugen, Hydroxide)

geben in wässriger Lösung OH^- - Ionen ab



Nachweis über pH - Wert

KOH	-	Kalilauge
NaOH	-	Natronlauge
NH_4OH	-	Ammoniumhydroxid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	Kalkwasser

Reaktionen mit Protonenübergang - Basicität / Acidität

Basicität bzw. Acidität

Stärke hängt vom Dissoziationsgrad ab

$$\alpha = \frac{c}{c_0}$$

α = Dissoziationsgrad

c = Konzentration des dissoziierten Anteils

c_0 = Ausgangskonzentration

α nimmt mit T und Verdünnung zu

Reaktionen mit Protonenübergang - Säurestärke

Säurestärke und Dissoziationsgrad

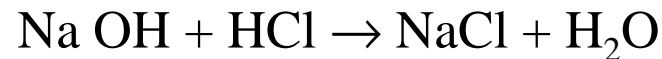
Stärke der Säure	α -Bereich	Beispiel
stark	1...0,2	HNO ₃ 0,82
mittelstark	0,2 ... 0,01	HF 0,02
schwach	0,01 ... 0,001	H ₃ PO ₄ I*)
sehr schwach	$< 10^{-3}$	H ₂ CO ₃ I $6,6 \cdot 10^{-4}$ H ₂ CO ₃ II $7,5 \cdot 10^{-6}$ H ₄ SiO ₄ I $1,5 \cdot 10^{-5}$

*) Dissoziationsstufe bei mehrbasischen Säuren

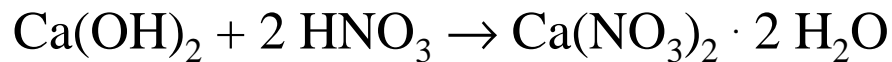
Reaktionen mit Protonenübergang - Neutralisation

Neutralisation

Wesen besteht in der Vereinigung von Protonen und Hydroxylionen zu Wasser unter Salzbildung



Beispiele:



Natürliche globale Emission

emittierter Stoff	emittierte Schadstoffmenge			
	10 ⁶ [t / a] und [%]			
	natürlich		anthropogen	
Kohlendioxid CO ₂	600000	96,5	22000	3,5
Schwefelverbindungen als SO ₄ ²⁻ (SO ₂ ; SO ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S)	400	73,0	150	27,0
Stickoxide als NO ₂	700	93,5	53	6,5
Ammoniak NH ₃	1200	99,4	7	0,6
Distickstoffoxid N ₂ O	145	97,0	4	3,0
Kohlenwasserstoffe (C _n H _m)	2600	97,0	90	3,0

Natürliche und anthropogene Belastung

emittierter Stoff [mg / m ³ Luft]	natürliche Belastung	anthropogene Belastung	
		Industrie	verkehrsreiche Innenstädte
Schwefeldioxid SO ₂	0,0005	0,1	0,2
Schwefelwasserstoff H ₂ S	0,0003	0,005...0,02	0,005...0,01
Stickstoffmonoxid NO	0,0002	0,05	0,1
Stickstoffdioxid NO ₂	0,001...0,005	0,05	0,1
Kohlenwasserstoffe	0,001	0,1	2
C _n H _m ohne Methan			

SO₂ - Hauptschadstoffe

50...60 % Anteil an Acidität des Regens

Immission jahreszeitlich unterschiedlich

z.B. Westberlin	85 / 87
Winter	200 µg SO ₂ / m ³ Luft
Sommer	30 ... 40 µg SO ₂ / m ³ Luft

Industriegebiete, Ballungsgebiete höherer
SO₂ - Konzentration als ländliche Gebiete

SO₂ - Hauptschadstoffe

Innenstadt höhere SO₂ - Konz. als Stadtrand

z.B. Westberlin (Jahresmittel 85/87)

Innenstadt 94 µg SO₂/m³

Randgebiet 53 µg SO₂/m³

Inversionswetterlagen Winter 81/82, Westberlin

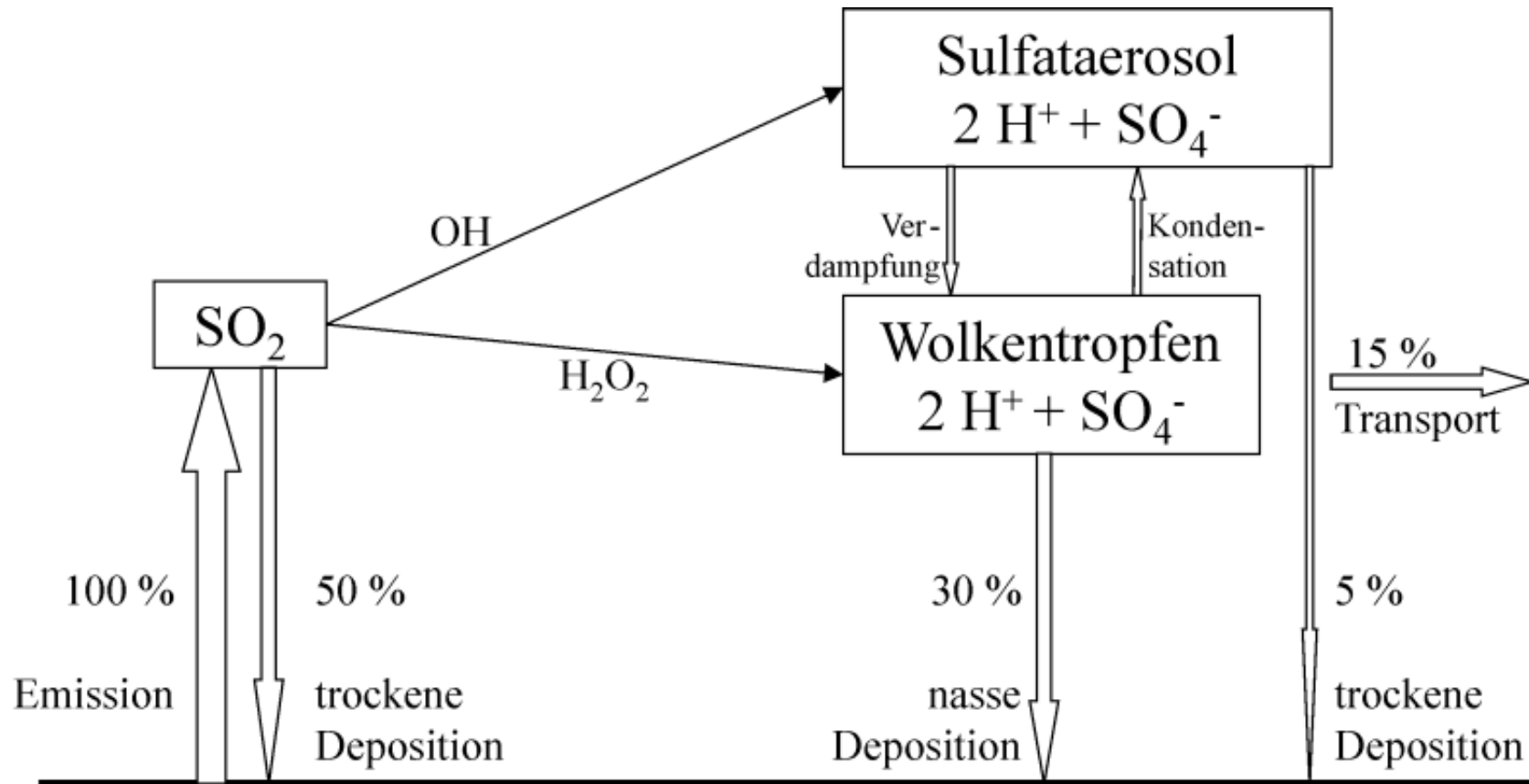
max. 864 µg SO₂/m³ Luft am Tag

Gegenwart von Feuchte, Sonnenlicht, Staub

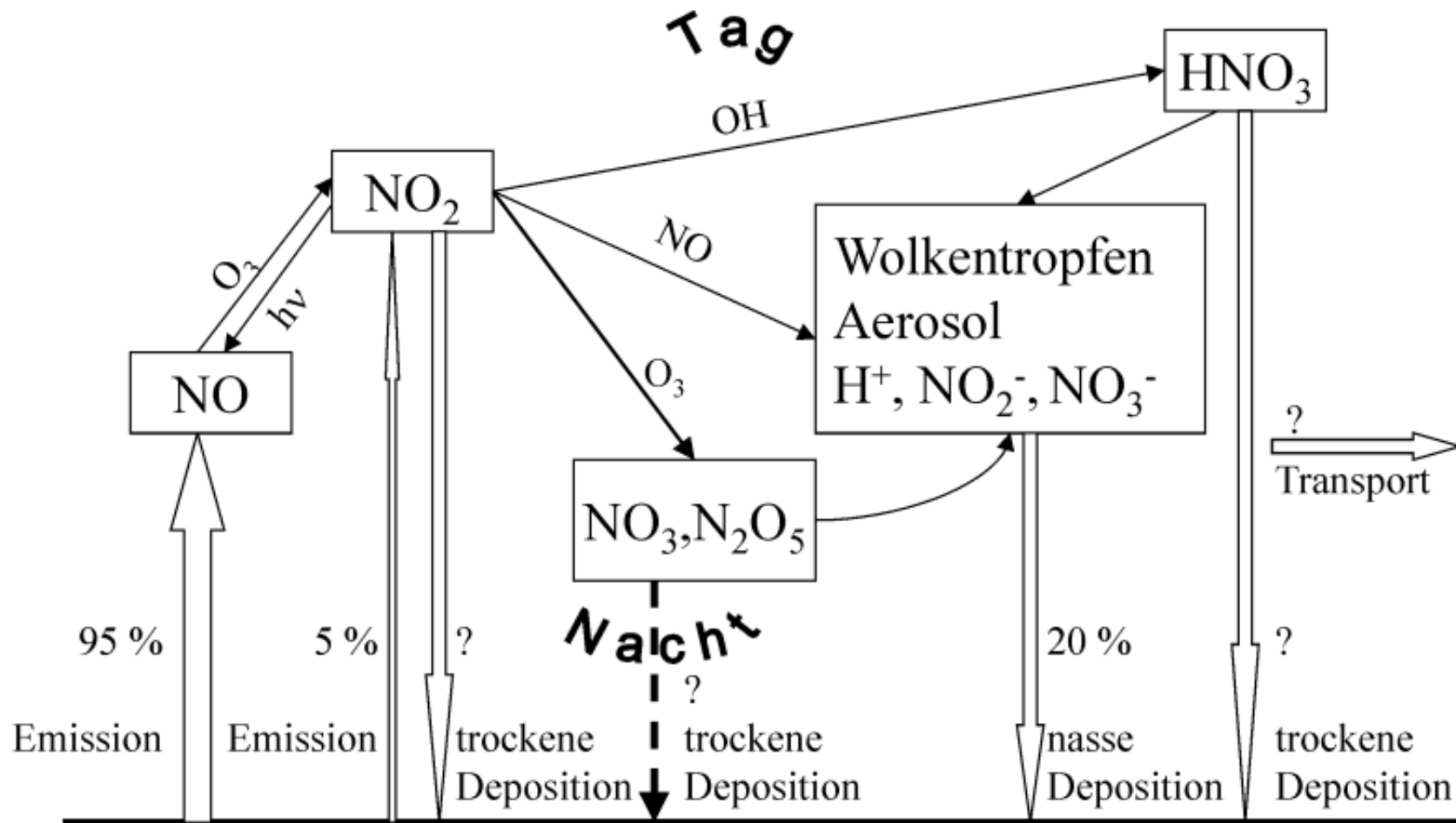
SO₂ SO₃ H₂SO₄ Aerosol

Anteil an Gesamt - SO₂: 7,4 % (Monatsmittel 77/82)

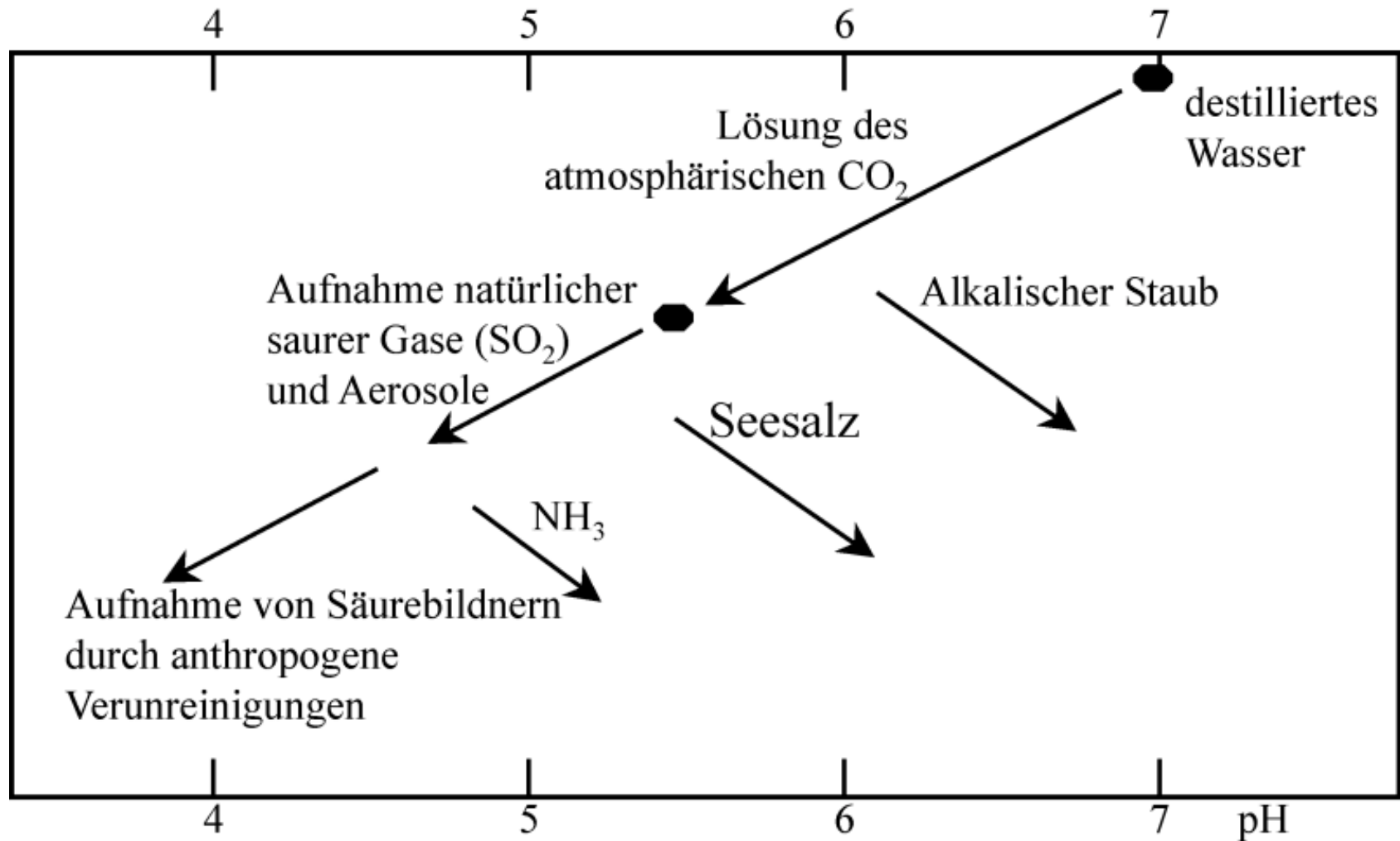
Emission, Transformation und Deposition von SO₂



Emission, Transformation und Deposition von NO_x

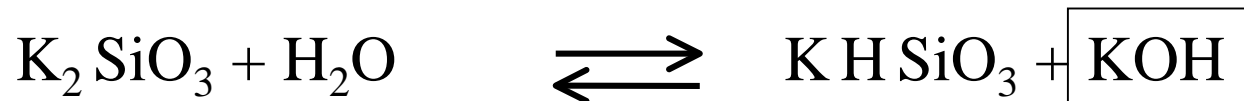
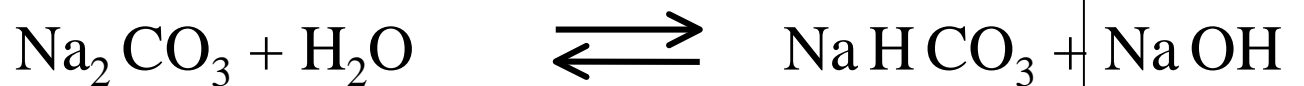


Faktoren, die den pH-Wert des Regens beeinflussen

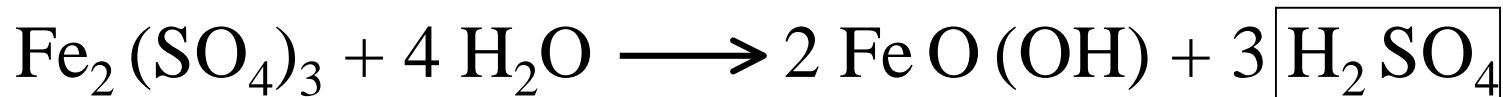


Reaktionen von Salzen mit Wasser

z.B.: starke Base / schwache Säure \longrightarrow alkalische Reaktion



z.B.: schwache Base / starke Säure \longrightarrow saure Reaktion



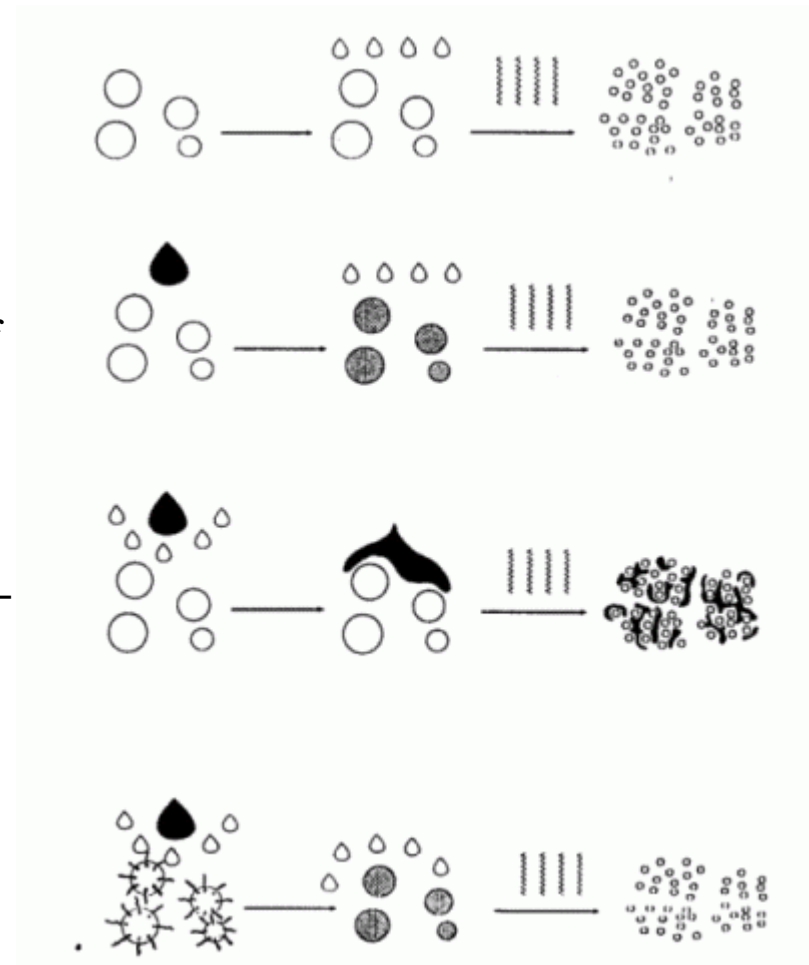
Wirkungsweise der Dispergierung auf chemischem Wege

I. CaO(kugelförmige Agglomerate) reagiert mit Wasser (Tropfen) unter Oberflächenvergrößerung zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$

II. Wird das CaO zuerst mit flüssigem Schadstoff (schwarzer Tropfen) und anschließend mit Wasser behandelt, so wird der Schadstoff homogen dispergiert

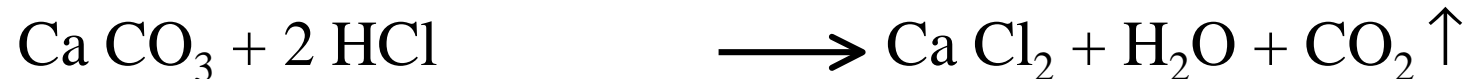
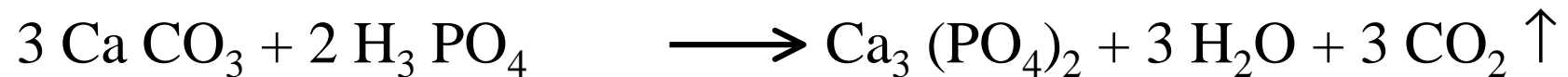
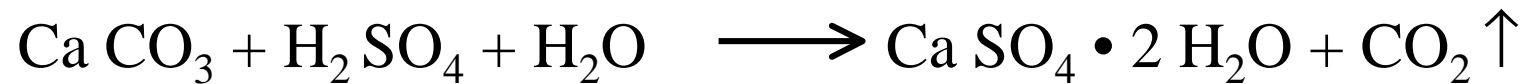
III. Hydrophiles CaO reagiert, wenn ein Gemisch aus Wasser und flüssigem Schadstoff vorliegt, unverzüglich mit Wasser; der Schadstoff wird nicht aufgenommen und deshalb auch nicht dispergiert

IV. Hydrophobes CaO nimmt unter denselben Bedingungen zuerst den Schadstoff auf und reagiert danach mit Wasser unter Bildung einer feindispersen Feststoffzubereitung



Verdrängungsreaktionen

Starke Säure verdrängt schwache Säure aus ihrem Salz, z.B.:



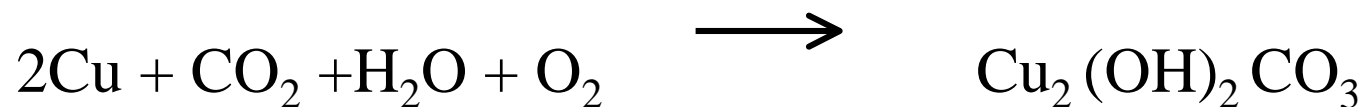
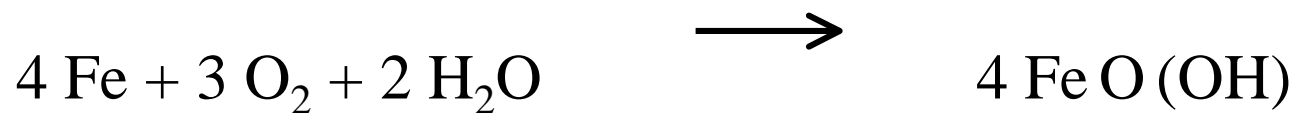
Das Prinzip wird zur chemischen Reinigung von mineralischen Oberflächen genutzt.

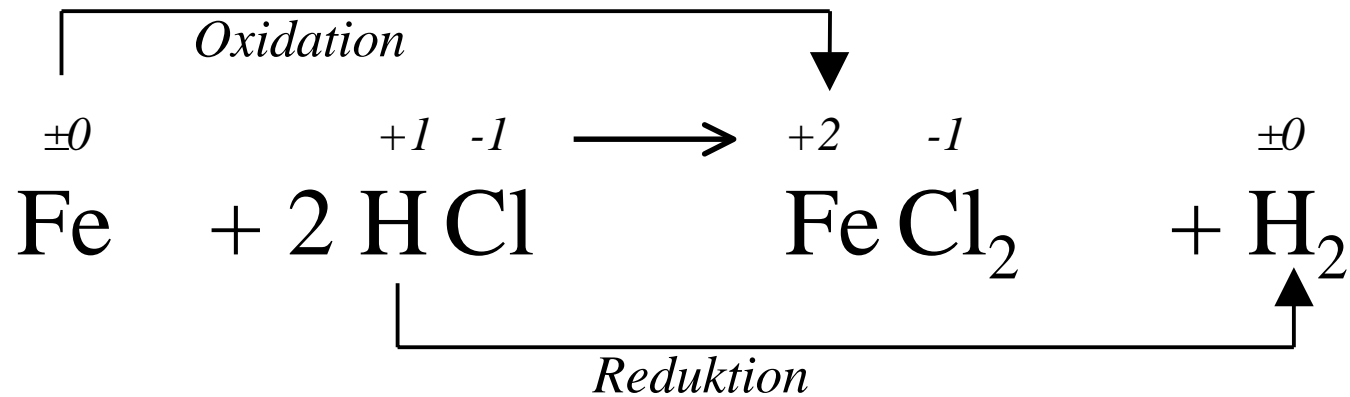
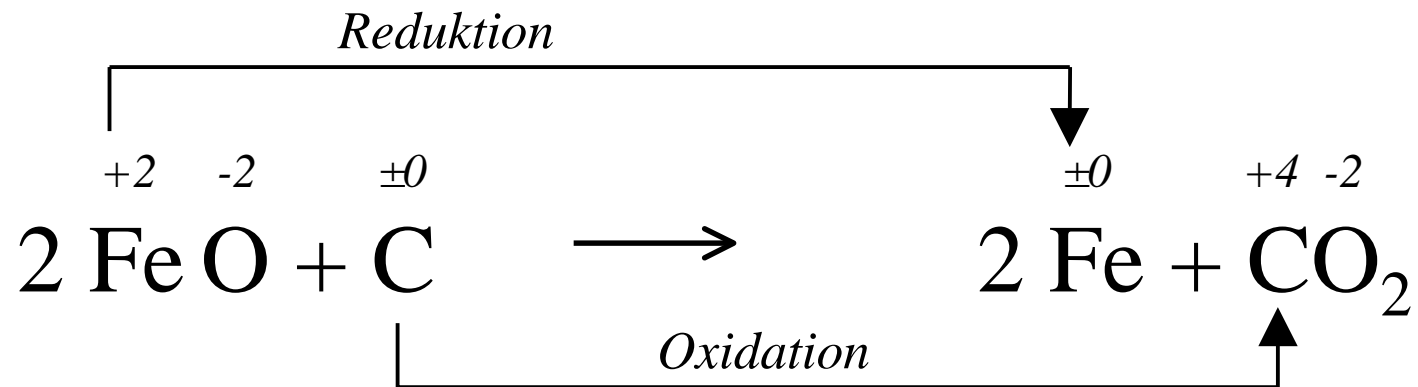
Oxidation und Reduktion / Redoxreaktion

Wesen der Oxidations- und Redoxreaktionen beruht auf dem Austausch bzw. der Wanderung von Elektronen zwischen verschiedenen Teilchen

- Elektronen sind unter chemischen Bedingungen nicht frei existent
- Austauschvorgänge sind mit Oxidationszahländerungen darstellbar
- Oxidation = Abgabe von Elektronen
- Reduktion = Aufnahme von Elektronen
- „Redoxpaar“ = zwei Stoffe, wobei der eine Elektronen aufnehmen und der andere abgeben kann
- beide Reaktionen laufen gleichzeitig ab

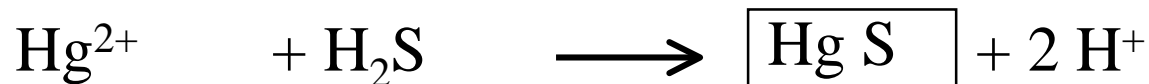
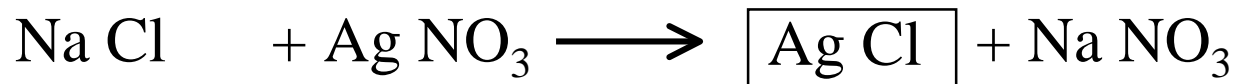
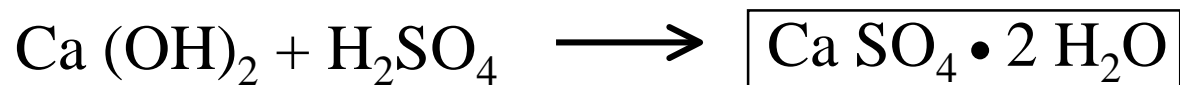
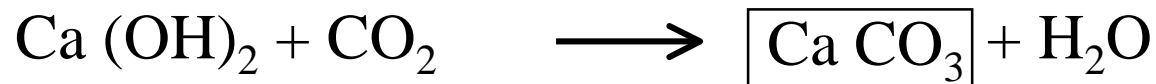
Bezeichnung der Reaktion richtet sich nach dem in der Gleichung geschriebenen 1. Reaktionspartner
z.B.: Oxidationsreaktion





Unter Fällung versteht man die Bildung von in Wasser schwerlöslichen Verbindungen

z.B.:



Elimination von Phosphor aus Abwässern

ATV, A 202 Entwurf Nov. 1990

Elimination → Fällung / Flockung

Phosphatquelle: kommunale Abwässer

ca. 13 mg Phosphate / l

chemische Zusammensetzung:

Orthophosphat, kondensierte Phosphate,

geringer Teil organisch gebunden

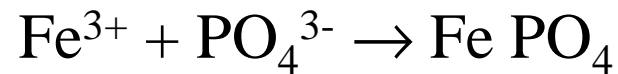
Elimination von Phosphor aus Abwässern - Verfahren

Verfahrensschritte:

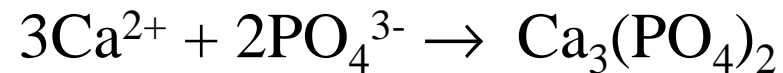
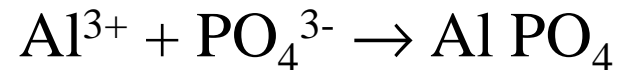
- Einmischen des Fällmittels
- Fällungsreaktion
- Destabilisierung der Kolloide, Koagulation zu Mikrofloccen
- Floccenbildung (Mitfloccung anderer Kolloide)
- Abscheidung der Makrofloccen 20 ... 30 Minuten
(Sedimentation, Flotation, Filtration)
notfalls Floccungshilfen einsetzen

Elimination von Phosphor aus Abwässern - Reaktion

Fällreaktionen:

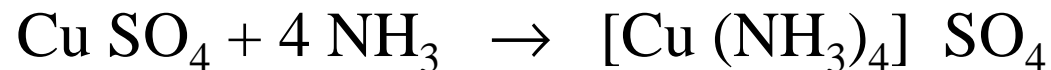
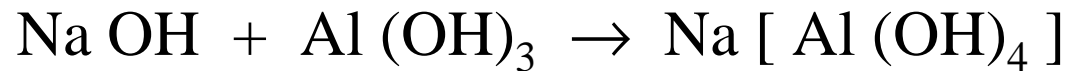


Fe²⁺ nur bei
sauerstoffhaltigen Wässern
Fe²⁺ → Fe³⁺



Anionen gehen in Klärschlamm mit ein (Cl⁻, SO₄²⁻ u.a.)

Chemische Reaktionen, bei denen **Komplexverbindungen** auf- oder abgebaut werden



Reaktionen im festen Zustand

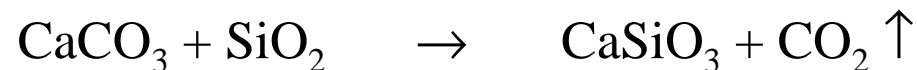
- heterogene Reaktionen; Festkörperreaktionen, z.B. PZ-Klinkerbildung, Verfestigung
- möglichst enger Kontakt der Reaktanden notwendig, z.B. Mahlung
- Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmend



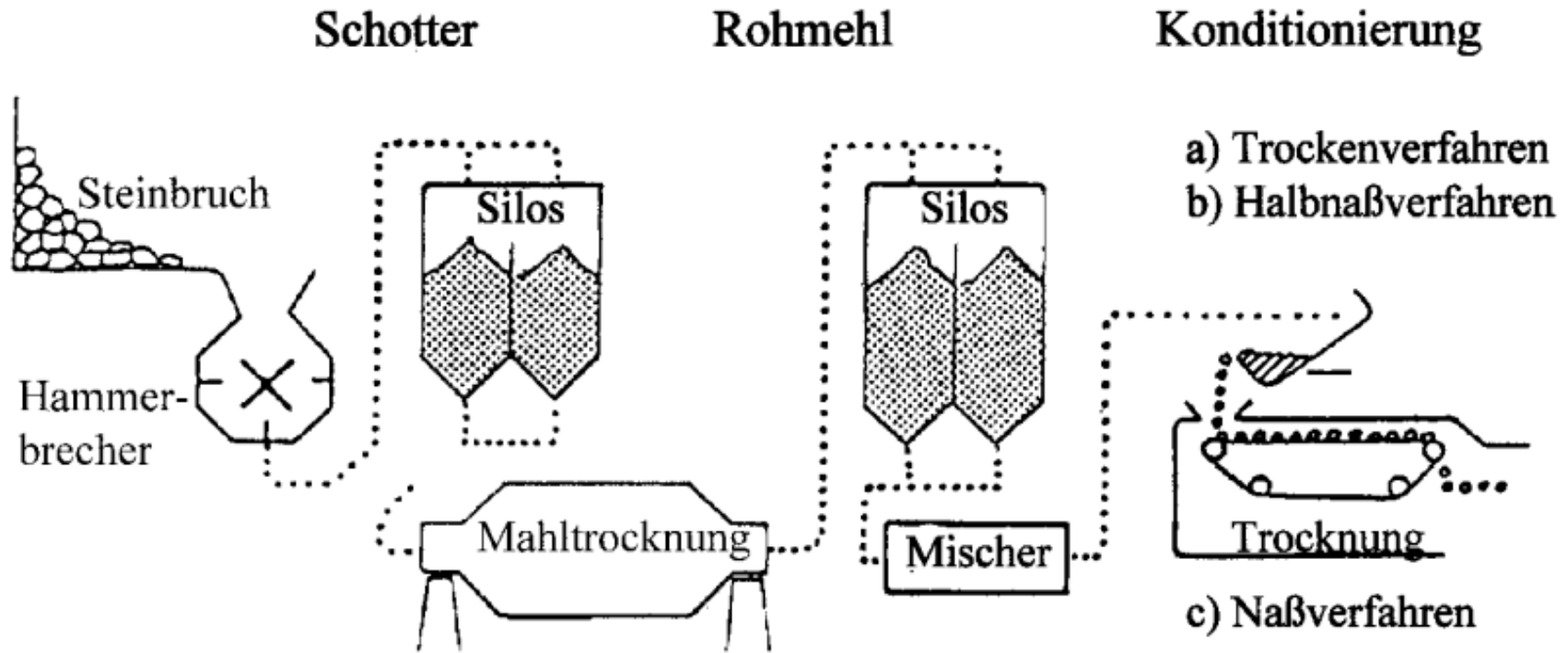
- Hedvall-Effekt; Modifikationsumwandlungen führen zur erhöhten Reaktivität



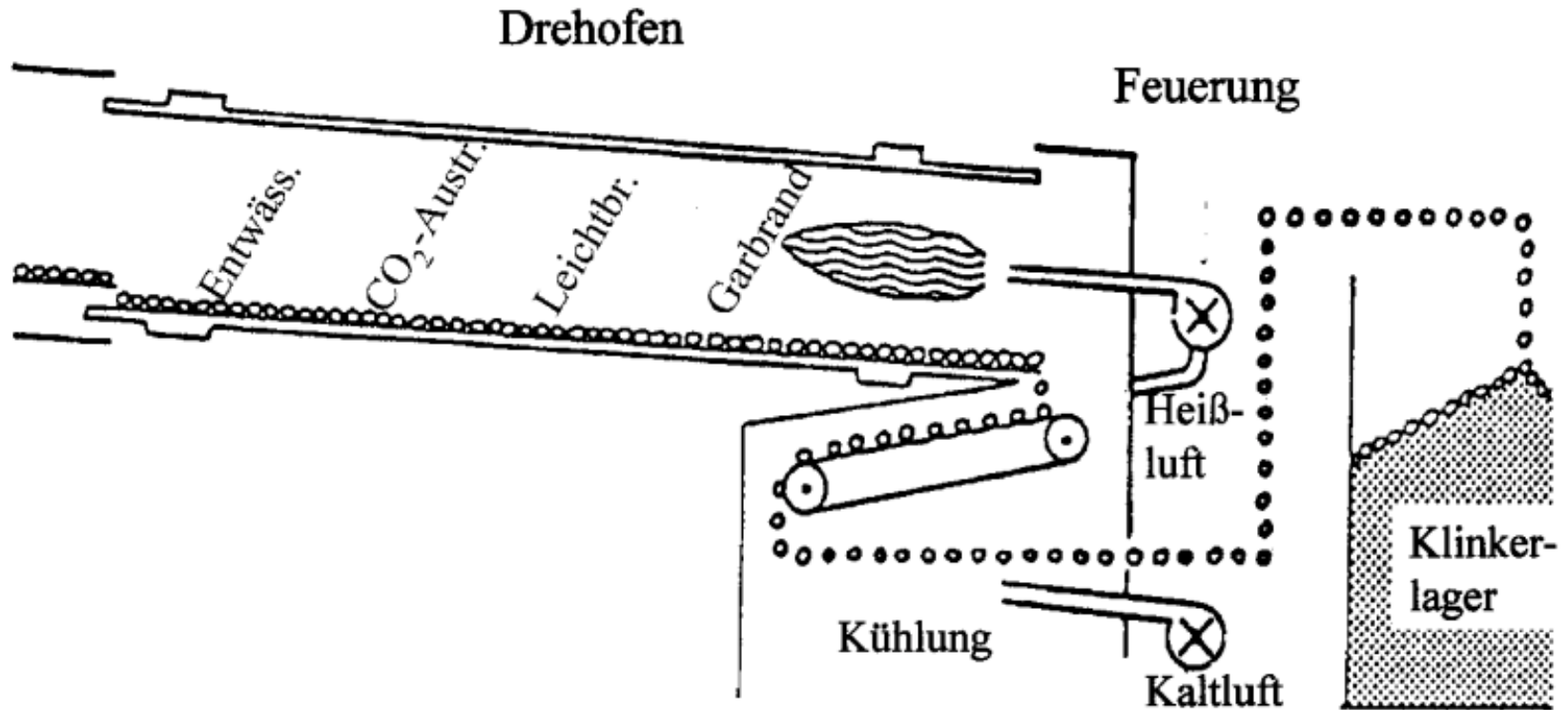
- In-statu nascendi-Effekt; erhöhte Reaktivität eines Zersetzungsproduktes im Augenblick des Entstehens



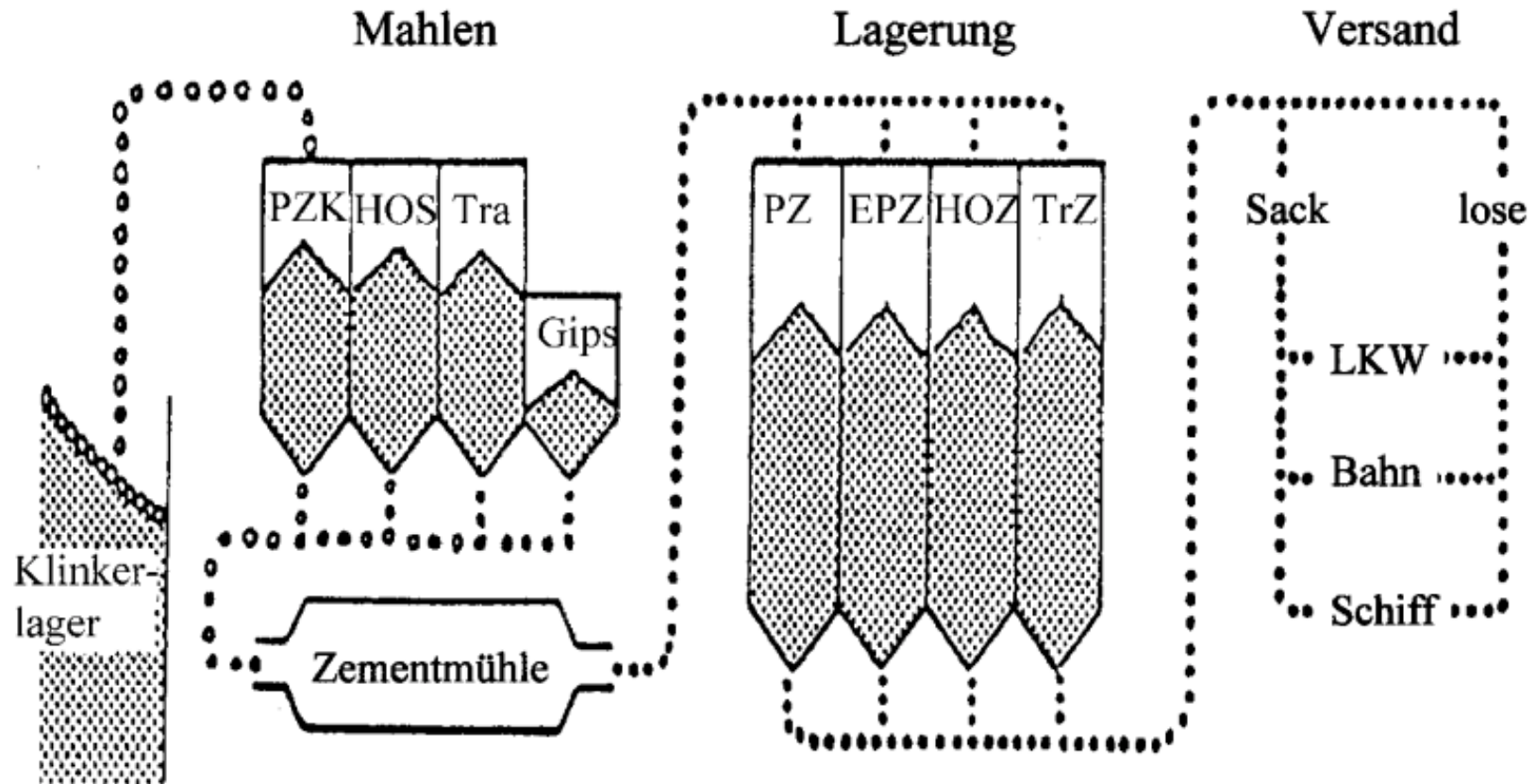
Zementherstellung - Aufbereitung



Zementherstellung - Brennen



Zementherstellung - Mahlen



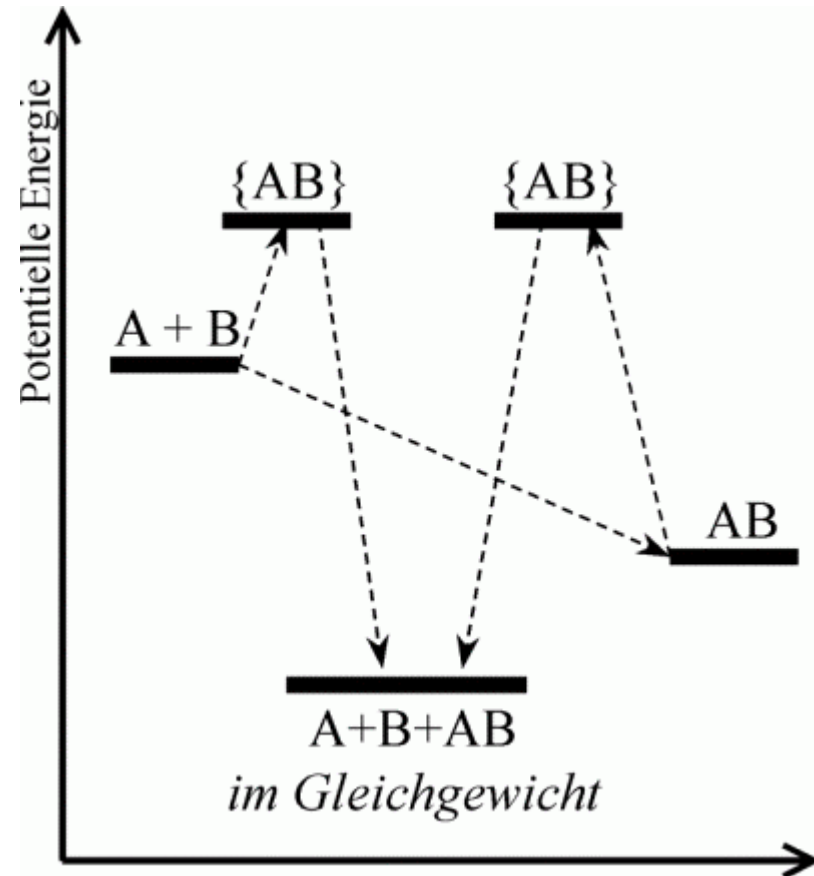
Chemisches Gleichgewicht

Ein chemisches System befindet sich im Gleichgewicht, wenn keine Änderungen der Teilchenzahlen (Konzentration) der beteiligten Stoffe mehr nachweisbar sind.

- homogene Gleichgewichte
 - alle Reaktanden i einer Phase
 - Erkennungsmerkmale:
 1. Zusatz oder Entfernung eines Reaktanden führt zu weiteren Reaktionen
 2. Temperatur- und Druckänderungen führen zu weiteren Reaktion
 3. Endprodukte können wieder unter Bildung von Ausgangsstoffen reagieren.

Chemische Gleichgewichte

- im Gleichgewicht Minimum an potentieller Energie
- $A + B \rightleftharpoons AB$
- Ausgangsstoff, wie Endprodukte besitzen höhere potentielle Energie, als das im Gleichgewicht befindliche System aus allen drei Reaktanden



Massenwirkungsgesetz (MWG)

Für $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ gilt:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Beachten, daß

- in den *Zähler* die Konzentrationen der Reaktionsprodukte und in den *Nenner* die der Ausgangsstoffe eingesetzt werden
- die *Gleichgewichts-* und nicht die Ausgangskonzentrationen verwendet werden
- die Koeffizienten der Reaktionspartner der chemischen Gleichung als *Exponenten* der Konzentrationen eingesetzt werden
- als Konzentrationsmaße für Gase die *Partialdrücke* für gelöste Stoffe als *Molaritäten* und für Lösungsmittel die *Molenbrüche* verwendet werden
- bei *kondensierten Phasen* der Molenbruch stets gleich 1 gesetzt wird.

Prinzip vom kleinsten Zwang (Le Chatelier und Braun)

Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System einen „Zwang“ aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, daß es diesen Zwang ausgleichen kann.

> **Konzentrationseinfluss**

Die Änderung der Konzentration eines oder mehrerer Reaktanden hat *keinen* Einfluss auf das Konzentrationsverhältnis, d.h. der Wert von K ändert sich dabei nicht. Bei geeigneter Konzentrationsänderung eines Ausgangsstoffes kann aber die Ausbeute erhöht werden, K bleibt jedoch immer konstant.

> **Druckeinfluss**

Eine Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes vom Druck liegt nur bei Reaktionen vor, bei denen sich die *Molzahl ändert*.

Einfluß der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht

Eine Änderung der Temperatur führt zur Verschiebung des Gleichgewichts. Der quantitative Zusammenhang ist durch die *VAN`T HOFFsche Reaktionsisobare* gegeben.

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{\Delta H_R}{R T^2}$$

K = Gleichgewichtskonstante

T = Temperatur

ΔH_R = Reaktionsenthalpie

R = allgemeine Gaskonstante

Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsbedingungen

Reaktions- bedingung	Veränderung	Wirkung auf die Gleichgewichtslage
Temperatur	Erhöhung	fördert endotherme Reaktion
Temperatur	Erniedrigung	fördert exotherme Reaktion
Druck	Erhöhung	fördert Gasreaktion mit Molzahlverringering
Druck	Erniedrigung	fördert Gasreaktion mit Molzahlvergrößerung