

Grundlagen der Chemie

Atome, Elemente und das Periodensystem

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elementarteilchen, Elemente

Die moderne Atomtheorie geht auf die Arbeiten von JOHN DALTON (1766 – 1844) zurück. Sie basiert auf den folgenden Gesetzen.

- **Gesetz der Erhaltung der Masse (Lavoisier, 1785)**

Die Summe der Massen aller miteinander reagierenden Substanzen ist gleich der Masse aller Produkte.

- **Gesetz der konstanten Proportionen (J. Proust, 1799)**

In einer Verbindung sind stets die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis enthalten.

- **Gesetz der multiplen Proportionen (Dalton, 1803)**

Wenn zwei Elemente A und B mehr als eine Verbindung miteinander eingehen, dann stehen die Massen von A, die sich mit einer bestimmten Masse von B verbinden, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander

Elementarteilchen, Elemente

Die Hauptpostulate der Dalton-Atomtheorie sind:

1. Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den ATOMEN. Alle Atome eines Elementes sind gleich und die Atome verschiedener Elemente sind verschieden.
2. Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt. Dabei werden nie Atome zerstört oder neu gebildet und kein Atom eines Elements wird verwandelt
3. Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen. Eine gegebene Verbindung enthält immer die gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.

■ Beispiele

Elementarteilchen

Das Atom ist aus subatomaren Teilchen, den

ELEKTRONEN, PROTONEN und NEUTRONEN,
aufgebaut.

	Masse (g)	Atommassen- einheiten (u)	Ladung
Elektron	$9,10939 * 10^{-28}$	0,00054858	-1
Proton	$1,67262 * 10^{-24}$	1,007276	+1
Neutron	$1,67493 * 10^{-24}$	1,008665	0

- Eine Atommasseneinheit (u) ist $1/_{12}$ der Masse des Atoms ^{12}C
- Die Einheit der Ladung ist $e = 1,602177 * 10^{-19}$ Coulomb

Elementarteilchen

ATOMKERN – hier befinden sich die PROTONEN und NEUTRONEN (auch als NUKLEONEN bezeichnet). Der Atomkern ist positiv geladen, die Größe dieser Ladung ist von der Protonenzahl Z bestimmt.

- **$Z = \text{PROTONENZAHL}$ (auch **ORDNUNGSZAHL** bezeichnet)**

Die Gesamtzahl von Protonen und Neutronen, die Nukleonenzahl A bestimmt die Masse des Atoms. Nukleonenzahl wird auch als Massenzahl bezeichnet.

- **$A = \text{NUKLEONENZAHL} = \text{PROTONENZAHL} + \text{NEUTRONENZAHL}$**

Die ELEKTRONEN sind als negativ geladene Elektronenhülle um den zentralen Kern angeordnet.

- Atome sind elektrisch neutral. Es folgt:

$$\text{PROTONENZAHL} = \text{ELEKTRONENZAHL}$$

Elementarteilchen

- Der Atomkern ist sehr klein im Vergleich zum Gesamtatom, enthält aber fast die gesamte Masse des Atoms. Der Durchmesser des Kerns liegt in der Größenordnung von $10^{-15}m$ während der eines Atoms $1 * 10^{-10}$ bis $4 * 10^{-10}m$ beträgt.

Atomsymbole

- Eine durch Protonenzahl und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorte bezeichnet man als NUKLID.

A

SYMBOL

Z

- Beispiele

Elemente

- Ein chemisches Element besteht aus Atomen mit gleicher **PROTONENZAHL**.

Die bekannten Elemente bestehen aus Atomen mit der lückenlosen Folge der Protonenzahl 1 bis 109. Atome mit gleicher Protonenzahl verhalten sich chemisch gleich. Sie besitzen die gleiche Elektronenzahl und Struktur der Elektronenhülle. Die Kerne erfahren bei chemischen Reaktionen keine Veränderung.

Isotope

Bei einigen Elementen kommen unterschiedliche Atome vor, die sich in ihrer Nukleonenzahl unterscheiden. Solche Nuklide mit gleicher Protonenzahl aber verschiedener Neutronenzahl heißen ISOTOPE.

- Beispiele

Ionen

Ein elektrisch geladenes Teilchen, das aus einem oder mehreren Atomen besteht, nennt man ION. Ein einatomiges Ion entsteht aus einem einzelnen Atom durch AUFNAHME (negative Ladung) oder ABGABE (positive Ladung) von einem oder mehreren Elektronen. Die Ladung des Ions wird rechts oben am Elementsymbol bezeichnet.

■ Beispiele

Aufbau der Elektronenhülle

- Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Atomen führt zu Aussagen über die Energie der Elektronen im Feld des Kerns. Nach Arbeit von Bohr, Planck, Heisenberg, de Broglie, Schrödinger u.a. wissen wir, dass die Energie der Elektronen **nur bestimmte Werte** annehmen kann.
- STRAHLUNGSENERGIE WIRD NUR AUFGENOMMEN ODER ABGEGEBEN, WENN DIESE DER DIFFERENZ ZWISCHEN ZWEI ERLAUBTEN ENERGIEZUSTÄNDEN ENTSPRICHT.

Aufbau der Elektronenhülle

Diese erlaubten Energieniveaus eines Elektrons werden durch jeweils vier Quantenzahlen beschrieben:

1. die Hauptquantenzahl n mit den Werten $n = 1, 2, 3, \dots$,
2. die Nebenquantenzahl l mit den Werten $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; für l gibt es n mögliche Werte
3. die magnetische oder Orientierungs-Quantenzahl m mit den Werten $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$; für m gibt es $2l + 1$ mögliche Werte
4. die Spinquantenzahl s mit den Werten $+1/2$ und $-1/2$

Aufbau der Elektronenhülle

- Neben der Bezeichnung durch Zahlen werden die Haupt- und Neben-Quantenzahlen auch durch Buchstaben beschrieben.

	0	1	2	3	4	5	6
n		K	L	M	N	O	P
l	s	p	d	f	g		

- Ein 2p-Elektron heißt danach ein Elektron der Hauptquantenzahl 2 und Nebenquantenzahl 1. Elektronen der L-Schale sind Elektronen der Hauptquantenzahl 2.

Aufbau der Elektronenhülle

- Besetzung der Energieniveaus: das Pauli-Verbot
- Es stimmen NIEMALS alle vier Quantenzahlen von Elektronen eines Atoms überein.
- Allgemein können $2n^2$ Elektronen dieselbe Hauptquantenzahl aufweisen.
- Insgesamt:

ns	2	s = +1/2 oder -1/2	
np	6	m = -1, 0, +1 s = +1/2 oder -1/2	(m = -1,...,0,...+1)
nd	10	m = -2, -1, 0, +1, +2 s = +1/2 oder -1/2	(m = -1,...,0,...+1)
nf	14	m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 s = +1/2 oder -1/2	(m = -1,...,0,...+1)

Aufbau der Elektronenhülle

- Die Energien der einzelnen Niveaus hängen von n und l ab. Für Elemente (neutrale Atome) ist ihre Abfolge:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s,....

- In einem Atom im **Grundzustand** besetzen die Elektronen die erlaubten Energieniveaus mit der niedrigsten Energie (Aufbauprinzip), wobei **die Hundzsche Regel** beachtet wird:

**ZUSTÄNDE GLEICHER ENERGIE WERDEN ZUNÄCHST MIT
JEWEILS EINEM ELEKTRON BESETZT**

Das Periodensystem der Elemente

- Hier sind die Elemente in der Folge ihrer Ordnungszahlen Z angeordnet.
- Der Aufbau folgt der Reihenfolge der nach steigenden Energien geordneten Niveaus.
- Das gewohnte Langperiodensystem entsteht, wenn Blöcke entsprechend den Nebenquantenzahlen gebildet werden.

ns^1	ns^2	nd^1	nd^2	nd^3	nd^4	nd^5	nd^6	nd^7	nd^8	nd^9	nd^{10}	np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6	
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac#																

* 58 – 71: Lanthanoide

90 – 103: Actinoide

Das Periodensystem der Elemente (PSE)

- Bei der Auffüllung der Atomorbitale mit Elektronen kommt es zu periodischen Wiederholungen gleicher Elektronenanordnungen auf der jeweils äußersten Schale.
- Elemente, deren Atome analoge Elektronenkonfigurationen besitzen, haben ähnliche Eigenschaften und können zu Gruppen zusammengefasst werden.
- Beispiel: Edelgase
 - He $1s^2$
 - Ne $[\text{He}]2s^22p^6$
 - Ar $[\text{Ne}]3s^23p^6$
 - Kr $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$
 - Xe $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$
- Mit Ausnahme von Helium haben die Edelgasatome auf der äußersten Schale die Elektronenkonfiguration s^2p^6 , alle s- und p-Orbitale sind vollständig besetzt. Solche abgeschlossenen Konfigurationen sind energetisch besonders stabil.

Das Periodensystem der Elemente (PSE)

■ Die Hauptgruppen

In den Hauptgruppen Ia – VIIIA (oder 1,2,13 – 18) ändert sich die Elektronenkonfiguration von s^1 auf s^2p^6 . Die d- und f-Orbitale der Hauptgruppenelemente sind leer oder vollständig besetzt. Die Elektronen der äußersten Schale bezeichnet man als Valenzelektronen, die sind für das chemische Verhalten verantwortlich. Die Gruppennummer der Hauptgruppenelemente gibt die Anzahl ihrer Valenzelektronen an.

■ Die Nebengruppen oder Übergangselemente

Bei den Nebengruppen (Ib – VIIIb oder 3 – 12) erfolgt die Auffüllung der d-Unterschalen. Sie haben die Elektronenkonfigurationen s^2d^1 bis s^2d^{10} , wobei zu beachten ist, dass die s-Elektronen eine um eins höhere Hauptquantenzahl haben als die d-Elektronen.

Das Periodensystem der Elemente (PSE)

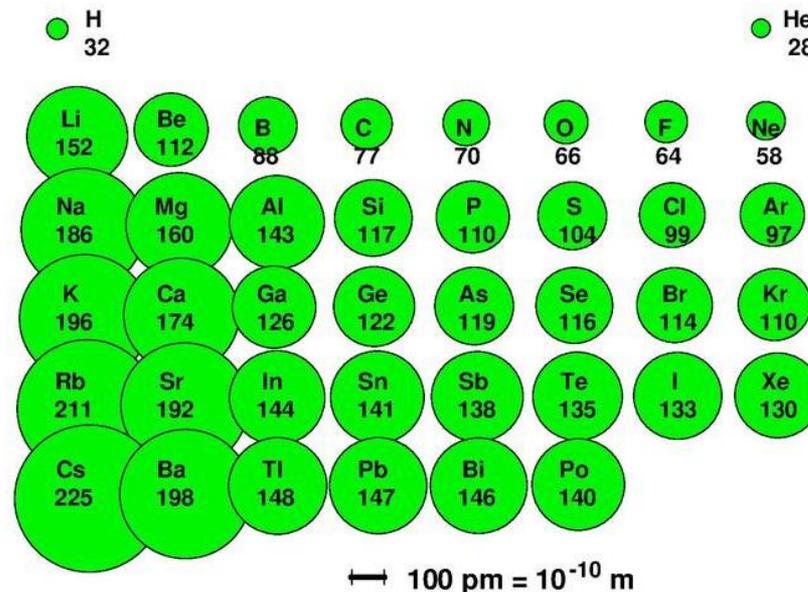
■ Die Lanthanoide und Actinoide

Sie gehören in die 6. bzw. 7. Periode und folgen den Elementen Lanthan bzw. Actinium. Das nach dem Aufbauprinzip zuletzt hinzugekommene Elektron besetzt ein f-Orbital, das zur zweitletzten Schale gehört.

- LINKS im Periodensystem stehen Metalle, RECHTS Nichtmetalle. Der metallische Charakter wächst innerhalb einer Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl.
- Die typischsten Metalle stehen im PSE links unten (Rb, Cs, Ba),
- Die typischsten Nichtmetalle stehen im PSE rechts oben (F, O, Cl).
- Alle Nebengruppenelemente, die Lanthanoiden und Actinoide sind Metalle.
- ***Die Eigenschaften der Elemente ändern sich in Abhängigkeit von ihrer Stellung im PSE.***

Der Gang der Atomradien

- In einer Periode nehmen die Radien der Atome mit der Ordnungszahl Z ab, weil die immer größer werdende Kernladung die Elektronenhülle immer stärker zusammenzieht.
- In einer Gruppe nehmen die Radien der Atome zu, da weitere Schalen hinzukommen und diese Volumenvergrößerung nicht völlig von der Kontraktion durch die wachsenden Kernladungszahlen ausgeglichen wird.

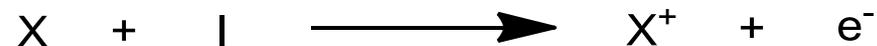


Bildquelle: https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3APeriodensystem_mit_Atomradien.pdf

Ionisierungsenergie

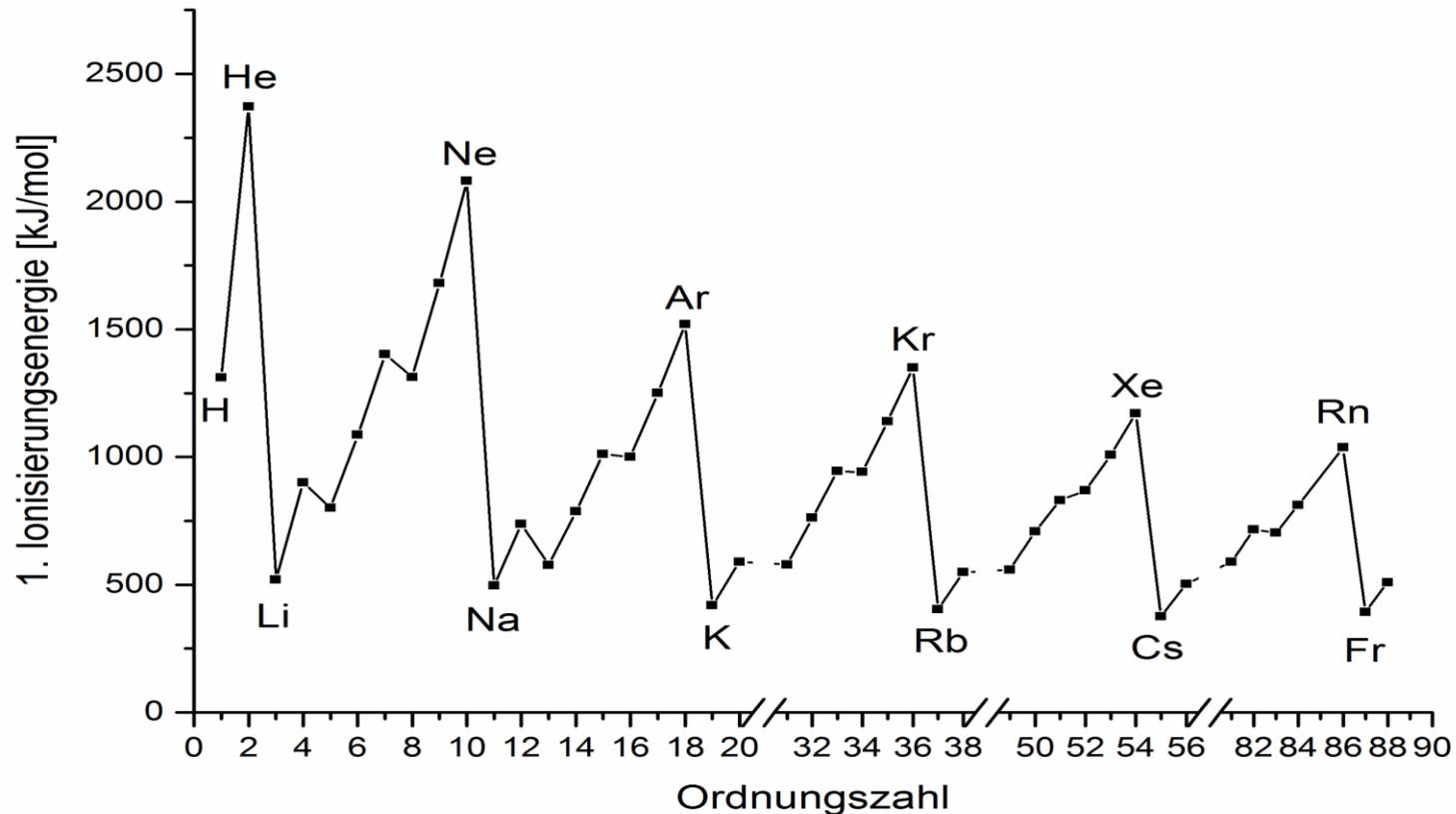
- Die 1. Ionisierungsenergie I_1 eines Atoms ist die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Elektron vollständig aus dem Atom zu entfernen.

Atom + Ionisierungsenergie \rightarrow einfach positiv geladenes Ion + Elektron



- Die Entfernung des zweiten Elektrons erfordert die Energie I_2 , des dritten I_3 , etc.
- Die Ionisierungsenergie ist ein Maß für die Festigkeit, mit der das Elektron im Atom gebunden ist.
- Innerhalb einer Periode nimmt I stark zu, da aufgrund der zunehmenden Kernladung die Elektronen einer Schale stärker gebunden werden.
- Bei Edelgasen (abgeschlossenen Elektronenkonfiguration) hat I jeweils ein Maximum.
- Bei Alkalimetallen sinkt I drastisch und weist Minima auf.

Ionisierungsenergie



- Die Ionisierungsenergien spiegeln die Strukturierung der Elektronenhülle in Schalen und Unterschalen und auch die erhöhte Stabilität halbbesetzter Unterschalen wider.

Elektronenaffinität

- Die Elektronenaffinität E_a eines Atoms ist die Energie, die frei wird (negative E_a -Werte) oder benötigt wird (positive E_a -Werte), wenn an ein Atom ein Elektron unter Bildung eines negativ geladenen Ions angelagert wird.
- Atom + Elektron \rightarrow einfach negativ geladenes Ion + Elektronenaffinität



- Die größten E_a -Werte werden bei den Halogenen gefunden, die durch Aufnahme eines Elektrons die Elektronenkonfiguration des im PSE folgenden Edelgases erreichen.

Atommasse, Molekülmasse, Mol

- Verbindungen entstehen durch chemische Reaktion verschiedener Elemente. Beispiel: Kohlenstoff verbrennt in Anwesenheit von Sauerstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Die Summenformeln, CO und CO₂, geben die Atomsorten an, aus denen eine Verbindung aufgebaut ist, sowie deren Zahlenverhältnis. Bei bekannter Atommasse damit also auch die Massenverhältnisse der in der Verbindung miteinander verbundenen Elemente.
- Die relative Molekülmasse ist die Masse eines Moleküls in Atommasseneinheiten.
- Sie ist gleich der Summe der Atommassen der im Molekül enthaltenen Atome. Besteht eine Verbindung nicht aus einzelnen Molekülen (z. B. eine Ionenverbindung wie NaCl) so wird der Begriff Formelmasse verwendet.
- Für CO₂: $12,011 + 2 * 15,999 = 44,009$
- Für NaCl: $22,99 + 35,45 = 58,44$

Mol

- Die Menge in Gramm eines Elements, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält immer die gleiche Zahl von Atomen. Diese Zahl wird die Avogadro-Zahl, N_A genannt. Sie lässt sich experimentell bestimmen und entspricht:

$$N_A = 6,0022 * 10^{23}$$

- Die Stoffmenge, die aus N_A Teilchen besteht, nennt man ein Mol (SI-Symbol: mol) und ist definiert als:
- Die Stoffmenge, die aus genau so vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12g von ^{12}C enthalten sind. In diesem Sinne können Teilchen Einheiten wie Atome, Ionen, Moleküle, und Elektronen sein..
- Ein Mol einer molekularen Substanz besteht aus N_A Molekülen und hat die Masse in Gramm, deren Zahlenwert der relativen Molekülmasse entspricht.
- Beispiel CO_2 : $1 \text{ mol} * 44,009 \text{ g/mol} = 44,009 \text{ g}$

Stöchiometrie

- Mit Hilfe der relativen Atommassen und der Summenformel einer Verbindung lassen sich die Masseanteile der einzelnen Bestandteile errechnen.

Beispiel:

Wieviel Massen-% Aluminium und Sauerstoff enthält Aluminiumoxid Al_2O_3 ?

Atommassen: Al = 27, O = 16. Die Formelmasse von Al_2O_3 beträgt

$$2 * 27 + 3 * 16 = 102$$

- Der Masseanteil an Al ist dann: $\frac{2*27}{102} = 0,53$

- Als Masse-% angegeben sind dies: $0,53 * 100 = 53 \%$

- Der Masseanteil an O ist: $\frac{3*16}{102} = 0,47 = 47\% \text{ (Massenprozent)}$

Stöchiometrie

Umgekehrt kann man eine Summenformel errechnen.

Beispiel:

Wie lautet die Summenformel einer Verbindung mit folgendem Analyseergebnis:

- Na: 32,85 %; Al: 12,85 %; F: 54,30 %
- Atommassen: Na = 23.0; Al = 27.0; F = 19.0
- Zuerst wird nun durch Division des prozentualen Masseanteils durch die relative Atommasse das Atomzahlverhältnis Na : Al : F bestimmt zu:

$$\frac{32,85}{23} : \frac{12,85}{27} : \frac{54,30}{19} = 1,43 : 0,48 : 2,86$$

Stöchiometrie

- Division durch den kleinsten Wert (0,48) führt zu einem ganzzahligen Verhältnis von:

$$\frac{1,43}{0,48} : \frac{0,48}{0,48} : \frac{2,86}{0,48} = 2,97 : 1 : 5,96$$

$$\rightarrow 3 : 1 : 6$$

- Unter Berücksichtigung des Analysefehlers ergibt sich so als Summenformel:
 Na_3AlF_6

Stöchiometrie

- Bei Mengenermittlung aus chemischen Gleichungen wird der Molbegriff verwendet, durch den die mikroskopische Welt der Atome mit wägbaren Mengen verknüpft wird.
- Beispiel: Bei der Reaktion von 1 mol Natriumcarbonat mit überschüssiger Salzsäure werden 2 mol Säure verbraucht und es entstehen 2 mol Natriumchlorid neben 1 mol Kohlendioxid und 1 mol Wasser.
- Die Reaktionsgleichung zeigt die molaren Mengen:
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Diese Gleichung gilt genauso gut für Moleküle oder Molmengen

Stöchiometrie

- Mit den Atommassen $\text{Na} = 23$, $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 35$ ergeben sich die Formelmassen und diese in Gramm genommen ergeben die umgesetzten Mengen für die angegebenen Molzahlen:
- $106\text{g Na}_2\text{CO}_3 + (2 * 36)\text{g HCl} \rightarrow (2 * 58)\text{g NaCl} + 44\text{g CO}_2 + 18\text{g H}_2\text{O}$
- Eine Summenformel kann so dazu dienen, aus der eingesetzten Menge eines Reaktanden die Menge der übrigen Stoffe zu berechnen.

Stöchiometrie

Beispiel:

Wieviel Liter CO_2 entstehen bei der oben angegebenen Umsetzung aus 1 kg Na_2CO_3 ?

$$\frac{1000g}{106g} = \frac{x}{44g}$$

$$X = 415g$$

$$\frac{415g}{44g/mol} = 9,4mol$$

Da 1 Mol Gas ein Volumen von 22,4 L bei Normalbedingungen einnimmt, ergibt sich:

$$V = 9,4 * 22,4 L = 211 L$$

Grundlagen der Chemie

Die Atombindung – Kovalente Bindungen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Kovalente Bindungen

- In einem Molekül werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten.
- Eine kovalente **Einfachbindung** besteht aus einem Paar von Elektronen, das zwei Atomen gemeinsam angehört.

Beispiel: H₂

- Jedes Wasserstoff-Atom hat ein Elektron, das symmetrisch um den Atomkern auf ein 1s-Orbital verteilt ist. Zwei H-Atome kommen zusammen, die Atomorbitale überlappen sich, sodass die Elektronenwolke im Bereich zwischen den Atomkernen dichter wird. Die erhöhte negative Ladungsdichte in diesem Bereich zieht die positiv geladenen Atomkerne an. Laut dem Pauli-Verbot haben die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin.

Kovalente Bindungen

- Symbolisch: **H:H** oder **H-H**
- Ein Strich (–) steht für ein Elektronenpaar (:)
- Obwohl die Elektronen dem Molekül als ganzem angehören, ist jedes H-Atom an zwei Elektronen beteiligt und hat damit eine Elektronenkonfiguration, die derjenigen des nächsten Edelgases, Helium, entspricht

Edelgasregel

- Die Lewis-Theorie (GN Lewis, 1916) betont das Erreichen der Edelgaskonfiguration als Ziel für jedes Atom

Lewis- oder Valenzstrich-Formeln

- Molekülstrukturen können als Strichformeln gezeichnet werden. Jeder Bindungsstrich zwischen zwei Atomsymbolen symbolisiert ein gemeinsames Elektronenpaar. Die übrigen Valenzelektronen werden als Punkte oder Striche neben die Atomsymbole geschrieben.

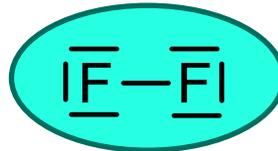
Die (8 – N)-Regel

- Die Zahl der kovalenten Bindungen ergibt sich oft aus der Zahl der Elektronen, die noch fehlen, um die Konfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen. Da bei den Nichtmetallen die Zahl der Valenzelektronen gleich der Hauptgruppennummer ist (alte Nomenklatur), werden $8 - N$ Elektronen benötigt.

Beispiele

■ F₂:

Fluor ist in der 7. Hauptgruppe, hat sieben Valenzelektronen. Durch Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Atomen kommt jedes zu einem Elektronen-Oktett: die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases, Neon, wird erreicht.



■ N₂:

Mehrfachbindungen können entstehen, wenn mehr als zwei Elektronen zu Elektronenpaarbindungen zusammentreten. Ein N-Atom besitzt drei ungepaarte Valenzelektronen (5. Hauptgruppe: $8 - N = 8 - 5 = 3$). Im N₂-Molekül wird das Elektronen-Oktett durch eine Dreifachbindung erreicht.



■ Weitere Beispiele

Lewis-Formeln und die Oktettregel

- Um Lewis-Formeln im Einklang mit der Oktettregel richtig zu formulieren, muss die Gesamtzahl der Valenzelektronen so auf bindende und einsame Elektronenpaare aufgeteilt werden, dass jedes Atom von acht Elektronen (vier Paaren) und jedes H-Atom von zwei Elektronen umgeben ist. Die Anzahl der Elektronen, die an Bindungen beteiligt ist, ergibt sich gemäß:

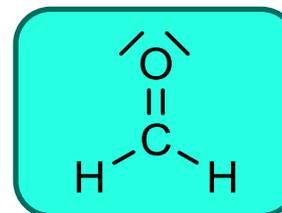
$$\begin{aligned} \text{Anzahl der Bindungs-}e^- &= 2 * (\text{Anzahl der H-Atome}) \\ &+ 8 * (\text{Anzahl der übrigen Atome}) \\ &- (\text{Gesamtzahl der Valenzelektronen}) \end{aligned}$$

Beispiel

- Welche Lewis-Formel hat H_2CO (Formaldehyd)?
 - Jedes **H**-Atom bringt **ein** Valenzelektron ein
 - das **C**-Atom bringt **vier** Valenzelektron ein
 - das **O**-Atom bringt **sechs** Valenzelektron ein
 - **Gesamtzahl** der Valenzelektronen = **12**

$$\begin{aligned}
 \text{Anzahl der Bindungs-}e^- &= 2 * (\text{Anzahl der H-Atome}) && 2 * 2 \\
 &+ 8 * (\text{Anzahl der übrigen Atome}) && + 8 * 2 \\
 &- (\text{Gesamtzahl der Valenzelektronen}) && - 12 \\
 &&& (4 + 16) - 12 \\
 &&& 20 - 12 = 8
 \end{aligned}$$

- Es ergeben sich **8 Bindungselektronen** oder **vier Bindungen**:



Formalladungen

- In Verbindungen mit Elementen der dritten und höherer Perioden wird oft mit mehr als acht Valenzelektronen formuliert. Es ist jedoch auch hier möglich, im Einklang mit der Oktettregel zu formulieren, wenn man **Formalladungen** zufügt. Allgemein gilt:

Ein Atom, an dem in der Lewis-Formel so viele Bindungsstriche zusammenkommen, wie nach der (8 – N)-Regel zu erwarten, hat keine Formalladung. Sind es mehr Bindungsstriche, so ist die Formalladung positiv, sind es weniger, ist sie negativ.

- Wie es der Name zum Ausdruck bringt, ist eine Formalladung eine Formalität!!!
- In Lewis-Formeln sollten möglichst wenige Atome eine Formalladung haben und sie sollten auch möglichst klein sein. Atome, die aneinander gebunden sind, sollten keine Formalladungen des gleichen Vorzeichens haben.

Beispiele

- Welche Lewis-Formel und Formalladungen hat das CO-Molekül?
- Valenzelektronen = $4 + 6 = 10$.
- Nach der Oktettregel muss eine Dreifachbindung formuliert werden:
- Durch gleichmäßige Aufteilung der Bindungselektronen erhält sowohl das C- wie das O-Atom 5 Elektronen. Verglichen mit der Zahl der Valenzelektronen der Neutralen Atome ergibt sich die Formalladung 1^- für C und 1^+ für O:
- Die Summe der Formalladungen ergibt Null, wie für ein neutrales Molekül gefordert.

Beispiele

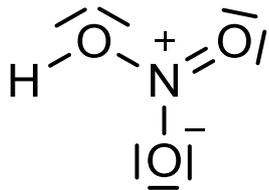
- Welche ist die Lewis-Formel für Salpetersäure?
- Im HNO_3 ist das N-Atom an die drei O-Atome gebunden, das H-Atom an eines der O-Atome.
- Valenzelektronen = 1 (von H) + 5 (von N) + 3 * 6 (von O) = 24

$$\begin{aligned}
 \text{Anzahl der Bindungselektronen} &= 2 * (\text{Zahl der H-Atome}) && 2 * 1 \\
 &+ 8 * (\text{Zahl der übrigen Atome}) && + (8 * 4) \\
 &- \text{Zahl der Valenzelektronen} && - 24 \\
 &&& = 34 - 24 = \mathbf{10}
 \end{aligned}$$

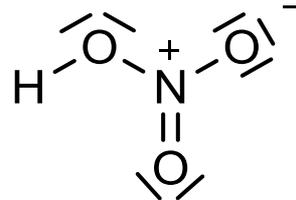
Beispiele

- Die zehn Bindungselektronen (= 5 Bindungen) können auf drei Arten formuliert werden, die übrigen Elektronen ergeben einsame Elektronenpaare im Einklang mit der Oktett-Regel:

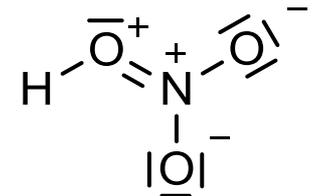
A



B



C



- Die Formeln a und b sind gleichwertig.
- Formel c kommt nicht in Betracht wegen der benachbarten positiven Formalladungen.

Mesomerie (Resonanz)

- In dem Fall, wo mehrere gleichwertige Formeln (wie **a** und **b** in dem Beispiel mit HNO_3) angegeben werden können, gelten diese Formeln als **Grenzformeln**. Man gibt alle solche Grenzformeln an und schreibt einen Doppelpfeil (\leftrightarrow) zwischen ihnen. Diese Art formulierung nennt man Mesomerie oder Resonanz.

Für den Fall, wo nicht alle Grenzformeln gleichwertig sind, helfen die folgenden Regeln:

- 1. Für alle mesomeren Grenzformeln muss die räumliche Anordnung der Atomkerne die gleiche sein. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung von Elektronen.

Beispiel:

Im Cyanat-Ion sind die Atome in der Reihenfolge OCN^- aneinander gebunden. Strukturen mit der Anordnung NOC^- oder CNO^- gehören nicht zum Cyanat-Ion und kommen als Grenzformeln nicht in Betracht.

Mesomerie (Resonanz)

- 2. Zwei aneinander gebundene Atome sollen keine Formalladungen mit gleichem Vorzeichen haben.
- 3. Die wichtigsten Grenzformeln sind diejenigen mit der kleinsten Anzahl von Formalladungen. Am günstigsten sind die Grenzformeln ohne Formalladungen.
- 4. Bei den wichtigeren Grenzformeln entspricht die Verteilung von positiven und negativen Formalladungen den Elektronegativitäten der Atome. Das Elektronegativste Atom sollte keine positive Formalladung erhalten.

Grundlagen der Chemie

Reaktionsgleichungen, Reaktionsenthalpie, Standardbildungsenthalpie

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie

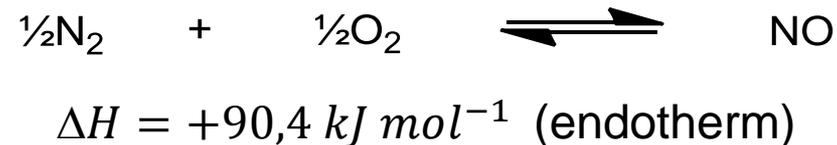
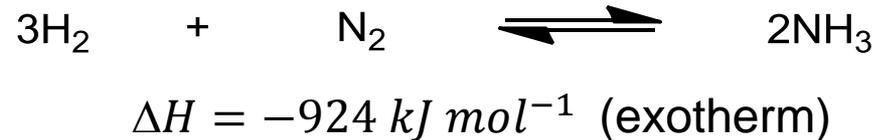


Reaktionsenthalpie

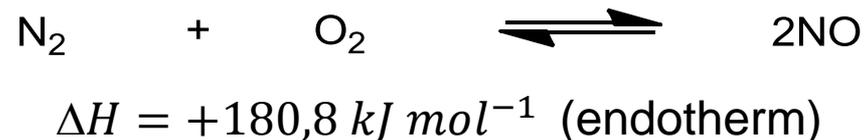
- Bei einer chemischen Reaktion findet eine Umverteilung von Atomen statt. Dabei erfolgt eine stoffliche Veränderung und auch ein **Energieumsatz**.
- Wenn Energie freigesetzt wird, läuft die Reaktion **exothermisch** ab. Die Reaktionswärme (in Joule) ist mit negativem Vorzeichen als $-\Delta H$ angegeben.
- Wenn Energie verbraucht wird, läuft die Reaktion **endothermisch** ab. Die Reaktionswärme (in Joule) ist mit positivem Vorzeichen als $+\Delta H$ angegeben.

Reaktionsenthalpie - Beispiele

Beispiele



oder



- Die Reaktionsenthalpie hängt von der Temperatur und vom Druck bei der Reaktion ab. Normalerweise sind die Enthalpie auf Standardbedingungen bezogen.

Reaktionsenthalpie

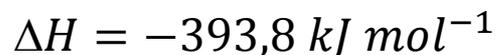
- Eine chemische Verbindung kann auf verschiedenen Reaktionswegen entstehen. Zum Beispiel kann CO_2 direkt durch die Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff erhalten werden:



- Wenn weniger Sauerstoff vorhanden ist, entsteht zuerst CO . Dieses kann in einer zweiten Reaktion zu CO_2 weiter verbrannt werden:



+



Reaktionsenthalpie

- Für Gesamt-Enthalpien gilt allgemein:

$$\Delta H(\text{Weg 1}) = \Delta H(\text{Weg 2})$$

Hess'scher Satz

- Bei gleichem Anfangs- und Endzustand ergeben verschiedene Reaktionswege gleiche Reaktionsenthalpien, unabhängig davon, ob eine Reaktion in einem Schritt oder in mehreren Teilschritten durchgeführt wird.

Standardbildungsenthalpie

- Die **Standardbildungsenthalpie** ist die Enthalpie, die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen unter Standardbedingungen frei oder verbraucht wird.

Beispiel:



- Für Elemente in ihrem bei Standardbedingungen stabilen Zustand setzt man die Standardbildungsenthalpien gleich Null.

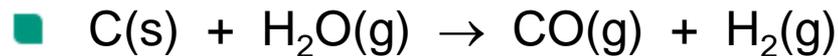
z.B. $\Delta H_f^0 = 0$ für Wasserstoff als H_2 ,
 Stickstoff als N_2 ,
 Kohlenstoff als Graphit (nicht als Diamant)

- Allgemein:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Edukte})$$

Standardbildungsenthalpie - Beispiele

1. Bildung von Synthesegas aus Kohlenstoff und Wasser:

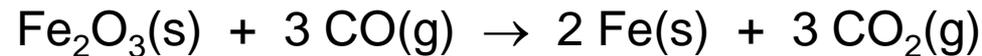


$$\Delta H_f^0 (H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^0 (CO(g)) = -110,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta \sum H_f^0 (\text{Produkte}) - \Delta \sum H_f^0 (\text{Edukte}) \\ &= (-110,6 + 0) - (0 + (-241,8)) \\ &= 131,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (endotherm)} \end{aligned}$$

Standardbildungsenthalpie - Beispiele

2. Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Kohlenmonoxid:



$$\Delta H_f^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824,8 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^0 (\text{CO}(\text{g})) = -110,6 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2(\text{g})) = -398,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) \\ &= \{2 * 0 + 3 * (-398,8)\} - \{-824,8 + 3 * (-110,6)\} \\ &= -24,8 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{exotherm}) \end{aligned}$$

Grundlagen der Chemie

Polare Bindungen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elektronegativität

- Unter der Elektronegativität χ versteht man **die Fähigkeit eines Atoms, die Elektronen einer Atombindung anzuziehen.**
- Je größer der Zahlenwert für die Elektronegativität ist, um so stärker zieht das jeweilige Atom Bindungselektronen an.

Beispiel H₂O:

$\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{O}) = 3,44$. Die bindenden Elektronenpaare sind zu Sauerstoff hin verschoben. Das Molekül ist wegen seines gewinkelten Aufbaus ein Dipol mit negativer Ladung bei O und positiver Ladung bei H.

- χ zeigt im Periodensystem einen systematischen Gang.
- Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten ab, in einer Periode nimmt sie von links nach rechts zu.

Elektronegativität und Polare Bindungen

- Die Polarität einer Bindung lässt sich aus der Differenz $\Delta\chi$ der beteiligten Atome abschätzen. Ist $\Delta\chi$ hinreichend groß, dann kann das bindende Elektronenpaar ganz dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden. Dann ergibt sich eine Ionenbindung.
- Ionenbindung liegt in der Regel in Verbindungen der **elektropositiven** ($\chi \approx 1$) Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe vor, die durch Paarung von Valenzelektronen keine Edelgaskonfiguration erreichen würden.

Beispiel NaCl:

$\chi(\text{Na}) = 0,93$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$; $\Delta\chi = 2,23$. Es ist nicht Na-Cl zu formulieren, sondern das bindende Elektronenpaar ist dem Cl-Atom zugeordnet, es sind Ionen entstanden: Na^+Cl^- .

Oxidationszahlen

- Im Fall der Ionenverbindung NaCl ist die Ladung der Ionen gleich der Oxidationszahl der Atome. Oxidationszahlen können auch bei Verbindungen mit Atombindungen (kovalente Verbindungen) verwendet werden.
- Oxidationszahlen sind Ladungen oder fiktive Ladungen, die den Atomen einer Verbindung nachbestimmten Regeln zugewiesen werden.
- Um Verwechslungen in Fällen zu vermeiden, in denen die Oxidationszahl nicht einer tatsächlichen Ionenladung entspricht, verwendet man römische Zahlen für die Oxidationszahlen.

Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen

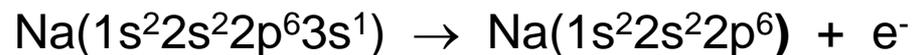
1. Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ladung.
2. Bindungselektronen zwischen gleichartigen Atomen werden zu gleichen Teilen zwischen diesen verteilt. Elemente erhalten die Oxidationszahl 0.
3. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions. Bei neutralen Verbindungen ist sie 0.
4. Fluor besitzt als elektronegativstes Element in allen Verbindungen die Oxidationszahl $-I$.
5. Sauerstoff hat in den meisten Verbindungen die Oxidationszahl $-II$. Ausnahmen sind Peroxide ($-I$); Hyperoxide ($-1/2$) und in OF_2 ($+II$ nach Regel 4).
6. Wasserstoff besitzt in den meisten Fällen die Oxidationszahl $+I$. In Metallhydriden wie NaH hat Wasserstoff die Oxidationszahl $-I$.
7. In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt.

Ionengitter, Ionenradien, Gitterenergien

- Wenn sich im Periodensystem weit links stehende, elektropositive Elemente wie Natrium mit weit rechts stehenden, elektronegativen Elementen wie Halogenen verbinden, entstehen ionisch aufgebaute Verbindungen ($\Delta\chi > 2$).



- Sowohl für die Kationen wie auch für die Anionen führt die Reaktion zu einer Edelgaskonfiguration laut



Ionengitter, Ionenradien, Gitterenergien

- Zwischen den entstehenden Ionen sind **elektrostatische Kräfte** wirksam.
- Das Coulomb'sche Gesetz gilt:

$$K \approx \frac{q_1 * q_2}{r^2}$$

- K ist die Coulomb'sche Kraft, mit der sich **gleichsinnig** geladene Teilchen **abstoßen** und mit der sich **entgegengesetzt** geladene Teilchen **anziehen**.
- r ist der Abstand zwischen den Teilchen.

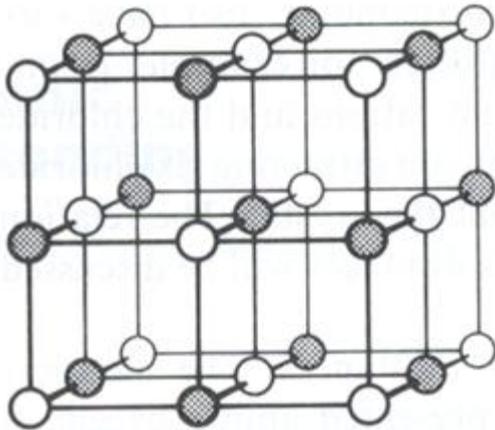
Ionengitter

- *Die anziehende/abstoßende Kraft ist proportional dem Produkt der Ladungen der Teilchen und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes zwischen den Teilchen.*
- Die elektrostatischen Kräfte sind ungerichtet und das von den Ionen ausgehende elektrische Feld ist in allen Raumrichtungen gleich.
- Ein Kation wie Na^+ wird mehr als nur ein Cl^- binden und auch umgekehrt wird ein Anion wie Cl^- mehr als nur ein Na^+ binden.
- Es entsteht ein **Ionengitter**.

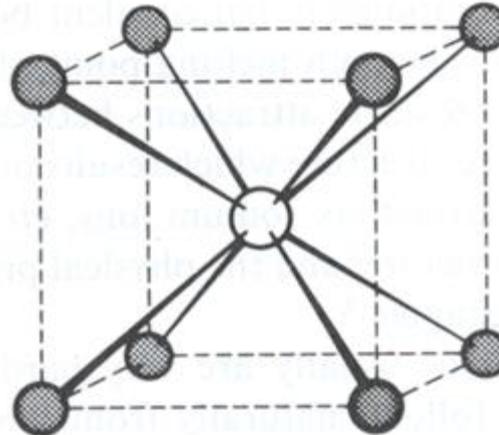
Ionengitter

- Im Fall von NaCl sind die Na⁺-Ionen von jeweils sechs Cl⁻-Ionen in Form eines Oktaeders umgeben, ebenso sind die Cl⁻-Ionen von sechs Na⁺-Ionen koordiniert.
- Die jeweils sechs Abstände zum nächsten Nachbarn sind in der NaCl-Struktur gleich. Es bestehen gleich große Bindungskräfte zu jedem Nachbarn.
- Die Zahl der nächsten Nachbarn um eine Atomsorte heißt die Koordinationszahl KZ. Sie ist eine charakteristische Größe für eine Kristallstruktur.
- Für eine (binäre) Verbindung der Zusammensetzung AB_n (n = 1,2,3) wird KZ für beide Atomsorten angegeben.
- Für NaCl ergibt sich KZ 6 : 6.

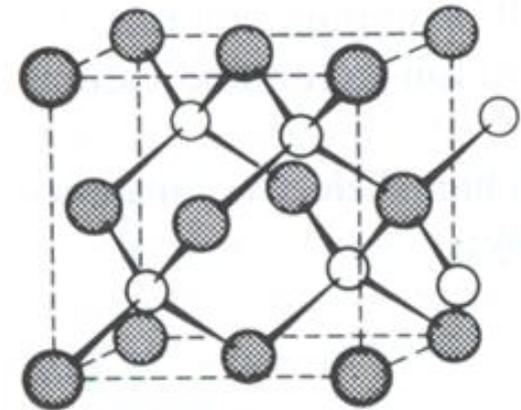
Ionengitter



NaCl
6:6

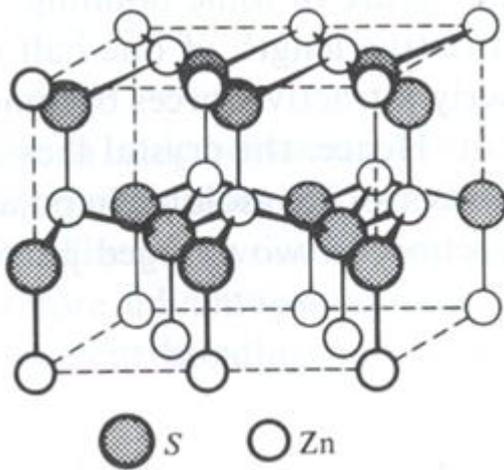


CsCl
8:8

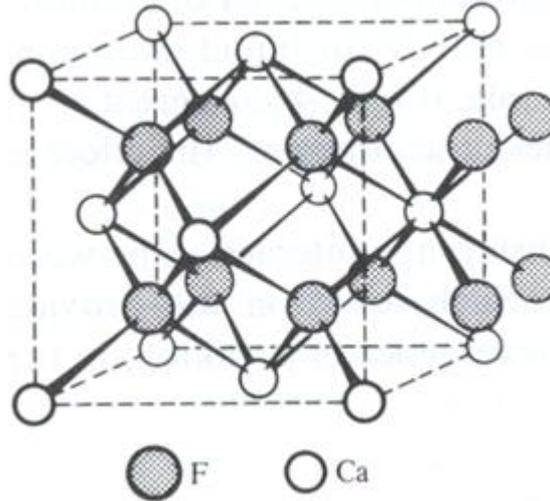


ZnS (Zinkblende)
4:4

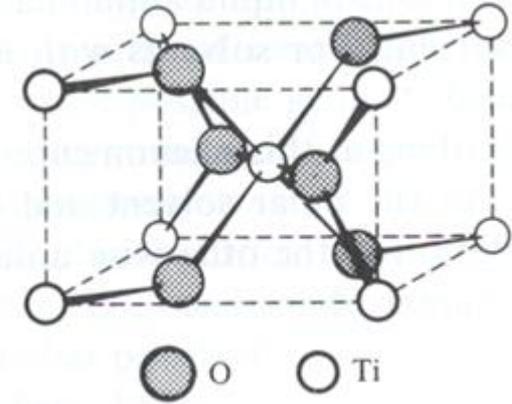
Ionengitter



ZnS (Wurtzit)
4:4



CaF₂ (Fluorit)
8:4



TiO₂ (Rutil)
6:3

Gitterenergie

- Beim zusammenfügen von unendlich entfernten, im Gaszustand befindlichen positiven und negativen Ionen zu einem Kristall wird die **Gitterenergie** frei.



- Beim Aufbau des Ionenkristalls wird immer Energie freigesetzt. Die Verdampfung des Kristalls zu einem aus Ionen bestehenden Gas erfordert die Zufuhr des gleichen Energiebetrags: $\Delta H = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$

Born-Haber-Kreisprozess

- Zur Bestimmung der Gitterenergie bedient man sich des ***Born-Haber-Kreisprozesses***, der von Max Born und Fritz Haber unabhängig voneinander in 1916 entwickelt wurde.
- Der Born-Haber-Zyklus basiert auf dem **Satz von Hess**:

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion einen festen Betrag hat, unabhängig davon, in wie vielen Schritten die Reaktion abläuft.

Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

Die experimentell bestimmbare Bildungsenthalpie, um ein Mol NaCl(s) aus einem Mol Na(s) und einem halben Mol Cl₂(g) in einem Schritt herzustellen, ist:

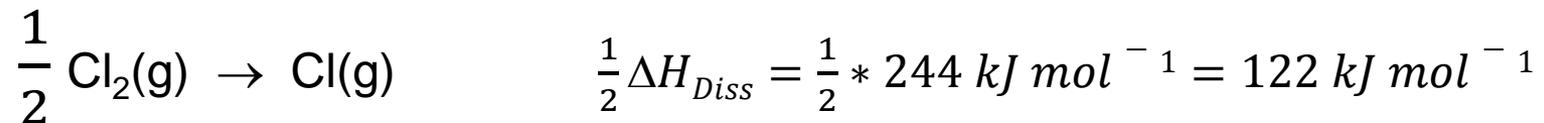


Die Teilschritte

1. Bildung von einzelnen Na-Atomen aus festem Natrium. Dabei wird Energie aufgenommen - die Sublimationsenthalpie:



2. Bildung von einzelnen Cl-Atomen aus Cl₂: die Dissoziationsenergie, die dem Betrag nach gleich der Bindungsenergie für die Cl-Cl-Bindung ist:

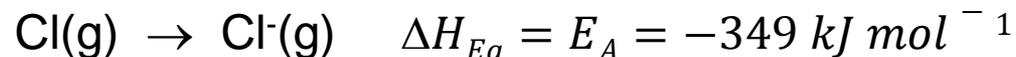


Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

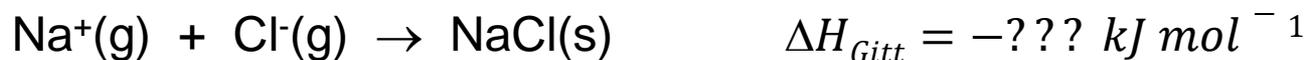
3. Die Natrium-Atome werden zu gasförmigen Na⁺-Ionen ionisiert. Dabei wird die erste Ionisierungsenergie aufgenommen:



4. Bildung der Chlor-Ionen durch Reduktion. Dabei wird Energie freigesetzt, die Elektronenaffinität:



5. Die Ionen werden aus dem Gaszustand zu einem Ionengitter zusammengefügt. Dabei wird die Gitterenergie freigesetzt:



Bestimmung der Gitterenergie für NaCl

- Die Bildungsenthalpie ergibt sich als Summe der Reaktionsenthalpien der Einzelschritte:

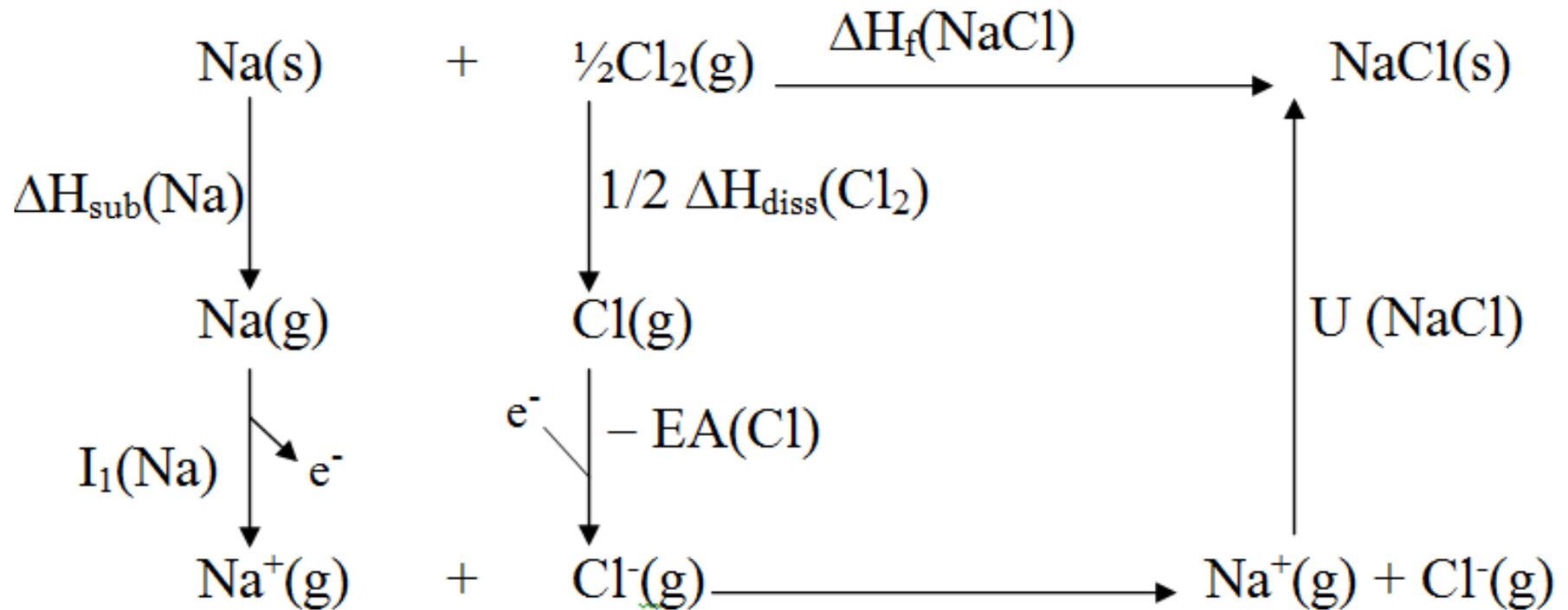
$$\text{Gesamt} = 1 + 2 + 3 + 4 + 5$$

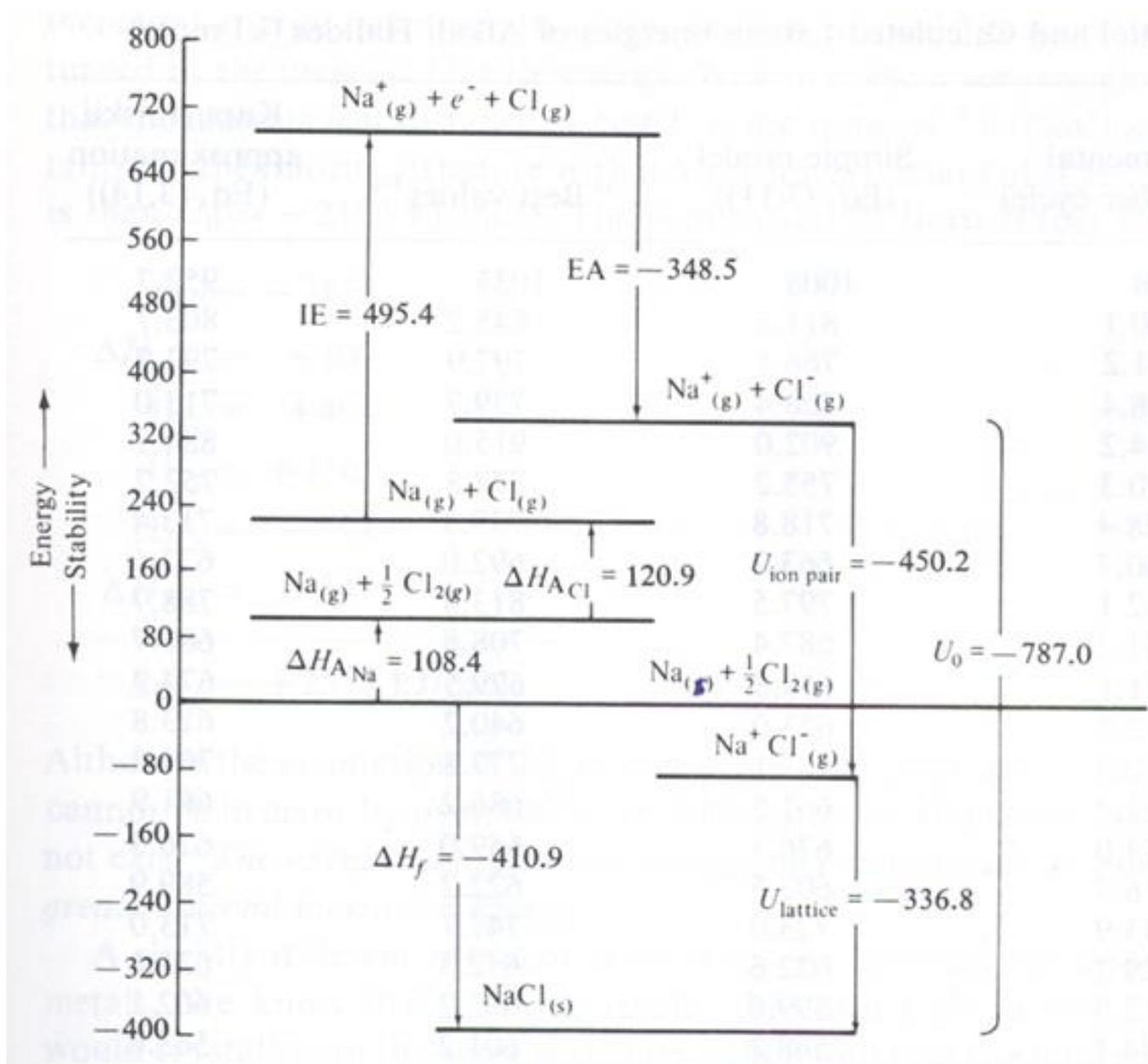
$$\Delta H_f^0 = \Delta H_{Sub} + \frac{1}{2} \Delta H_{Diss} + I_1 + E_A + \Delta H_{Gitt}$$

$$-411 = 108 + 122 + 496 - 349 - ???$$

$$\Delta H_{Gitt} = -788 \text{ kJmol}^{-1}$$

Der Born-Haber-Zyklus für NaCl





Gitterenergie

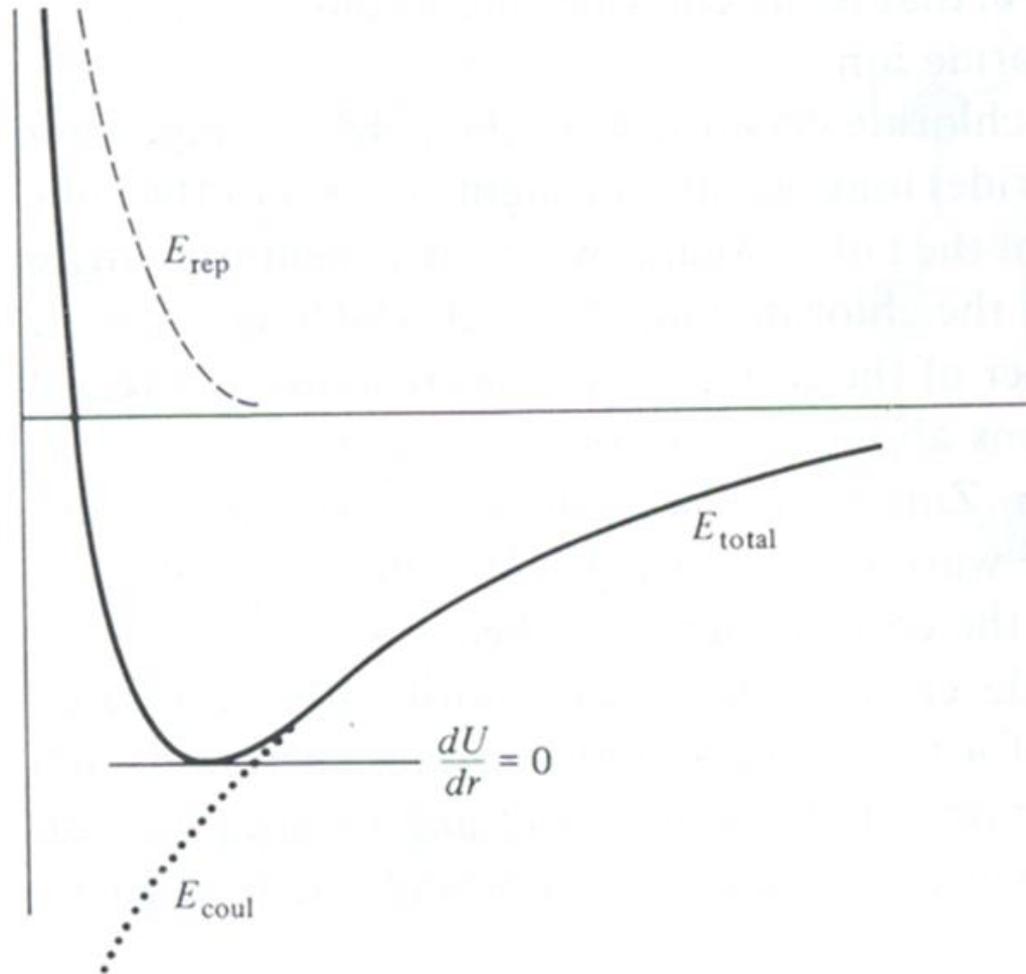
- Der erste Schritt beim Aufbau eines Ionenkristalls ist die Bildung eines Ionenpaares Na^+Cl^- .
- Bei der Annäherung von Na^+ - und Cl^- -Ionen
 - sinkt das Coulomb-Potential

$$\frac{q^2}{r} = \frac{e^2}{r}$$

($q = e$ für Paare einfach geladener Ionen)

- steigt ein abstoßendes Potential schnell an.

Gitterenergie



Gitterenergie

- Um in ähnlicher Weise den Coulomb-Anteil U_C an der Gitterenergie berechnen zu können, ist die **Umgebung der Ionen** zu betrachten.
- Für ein Na^+ -Ion in NaCl besteht diese Umgebung aus:

6	Cl^-	im Abstand	d
12	Na^+	im Abstand	$\sqrt{2}d$
8	Cl^-	im Abstand	$\sqrt{3}d$
6	Na^+	im Abstand	$\sqrt{4}d = 2d$
24	Cl^-	im Abstand	$\sqrt{5}d$
u.s.w.			

Gitterenergie

- Die Coulomb-Energie des NaCl-Gitters ergibt sich als Summe der Einzelbeiträge

$$\frac{z_+ z_- e^2}{r}$$

- wobei die Häufigkeit der Abstände zu beachten ist. Für r werden die entsprechenden Abstände als Vielfache von d eingesetzt. z_+ , z_- sind die Ladungen, bei NaCl, $z_+ = z_- = 1$. Anziehende Energiebeiträge werden mit negativem Vorzeichen eingesetzt, abstoßende positiv:

$$U = -z_+ z_- e^2 \left\{ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right\}$$

Gitterenergie

- Der Klammerausdruck, der Grenzwert für unendlich viel Summanden, ist die Madelung-Konstante m , die nur von Gittergeometrie abhängt.
- Für den NaCl-Strukturtyp ist der Zahlenwert 1,748
- Wird der Coulomb-Anteil der Gitterenergie auf 1 Mol NaCl bezogen, so ergibt sich die gesuchte Größe:

$$U_c = -NAM \frac{z_+ z_- e^2}{d}$$

Gitterenergie

- Dieser Wert gibt näherungsweise die Gitterenergie wieder:

$$U_{Gitt} \approx U_C$$

- Der bisher vernachlässigte Abstoßungsterm trägt zu $\approx 10\%$ zur Gitterenergie bei, um den die nur als U_C abgeschätzten Werte zu hoch ausfallen.
- Werden verschiedene Verbindungen gleicher Struktur betrachtet, so ergibt sich aus der Betrachtung des Coulomb-Anteils eine Vergrößerung der Gitterenergie bei:

1. einer Erhöhung der Ladung der Ionen; vergleiche Na^+Cl^- und $\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}$:

$$\text{NaCl} (d = 238 \text{ pm}), z_+ = z_- = 1: U_{Gitt} = -780 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{BaO} (d = 276 \text{ pm}), z_+ = z_- = 2: U_{Gitt} = -3128 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Gitterenergie

2. einer Verkleinerung des Abstandes der Ionen; vergleiche BaO und MgO:

$$\text{BaO (d = 276 pm), } z_+ = z_- = 2: U_{\text{Gitt}} = -3128 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{MgO (d = 212 pm), } z_+ = z_- = 2: U_{\text{Gitt}} = -3936 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Gitterenergien sind ein Maß für die Stärke der Bindung in einem Ionenkristall, sie sind daher mit anderen physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Stoffe wie dem Schmelzpunkt und der Härte verbunden:

	U_{Gitt} (kJ mol ⁻¹)	Schmelzpunkt (°C)	Ritzhärte (Mohs)
NaCl	-780	800	2,5
BaO	-3128	1925	3,3
MgO	-3936	2642	6

Grundlagen der Chemie

Ionenradien

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Ionenradien

- In einem Ionenkristall halten benachbarte Ionen einen Abstand ein, der mit Hilfe der Röntgenbeugung gemessen werden kann.
- Dieser Abstand kann als Summe der Radien zweier kugelförmiger Ionen interpretiert werden. Die Aufteilung des Abstandes in zwei Radienwerte ist nicht ohne weiteres möglich.
- Wir gehen davon aus, dass Ionenkristalle aus sehr kleinen Kationen und großen Anionen aufgebaut sind. Zum Beispiel, in einem Lithiumiodid LI-Kristall nimmt man einander berührende I^- -Ionen an. Die Hälfte des Abstands zwischen zwei I^- -Ionen ergibt dann den Radius r eines I^- -Ions:

$$r(I^-) = \frac{1}{2} d(I^- \cdots I^-) = \frac{432}{2} = 216 \text{ pm}$$

Ionenradien

- In den meisten Kristallen berühren die Anionen einander nicht, beispielsweise bei Kaliumiodid KI , wo die Kationen jetzt wesentlich größer sein müssen.
- Mit dem Wert für den Radius eines I^- -Ions berechnet aus den Daten von Lithiumiodid, kann der Radius eines K^+ -Ions aus dem gemessenen Abstand d' in einem KI -Kristall berechnet werden:

$$d' = r(K^+) + r(I^-)$$

$$349\text{pm} = r(K^+) + 216\text{pm}$$

$$r(K^+) = 133\text{pm}$$

Kristallgitter

- In einem Kristall sind Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle) in ***symmetrischer*** und ***geordneter*** Weise in einem sich wiederholenden Muster angeordnet.
- Diese räumliche Anordnung nennt man die ***Kristallstruktur***. Die Symmetrie des Kristalls kann mit Hilfe eines ***Kristallgitters*** beschrieben werden.

Ein Gitter ist eine dreidimensionale Anordnung von Punkten, die Orte gleicher Umgebung und Orientierung repräsentieren.

Jeder dieser Punkte ist völlig gleichwertig.

- Wenn man die Mittelpunkte der Teilchen durch Gitterpunkte ersetzt, kann man von der Kristallstruktur ein Kristallgitter ableiten. Die Gitterpunkte sind völlig gleichartig und haben jeweils die gleiche Umgebung.

Kristallgitter

- Das Gitter ist durch wiederholtes Aneinanderreihen von **Elementarzellen** in allen Raumrichtungen aufgebaut. Eine Kristallstruktur kann auch so beschrieben werden.
- Alle vorkommenden Teilchensorten nehmen bestimmte Plätze in einer Elementarzelle ein.
- Durch Wiederholung der Elementarzelle in drei Dimensionen stellt man sich den Aufbau des Kristalls vor.
- Die chemische Zusammensetzung in einer Elementarzelle muss exakt der Zusammensetzung der Substanz entsprechen.

Kristallgitter

Die Metrik der Elementarzelle wird durch sechs Gitterkonstante erfasst:

die drei Kantenlänge a , b , c

die drei Winkel α , β , γ

- Je nach ihrer Symmetrie können Kristallgitter in Kristallsysteme eingeteilt werden:

kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal / trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
rhombisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Ionenradien - Beispiele

- Bestimmung des Ionenabstandes in NaCl.
- Die Struktur ist bekannt. Dichte = $2,16 \text{ g cm}^{-3}$, 1 Mol NaCl = 58,5 g.

$$\text{Molvolumen} = \frac{58,5}{2,16} = 27 \text{ cm}^3$$

- 1 Mol enthält $6 * 10^{23}$ Formeleinheiten, 1 Formeleinheit NaCl beansprucht damit ein Volumen von

$$\frac{27 \text{ cm}^3}{6 * 10^{23}} = \frac{27 * 10^{30} \text{ pm}^3}{6 * 10^{23}} = 4,5 * 10^7 \text{ pm}^3$$

- Eine Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Diese benötigen ein Volumen von

$$4 * 4,5 * 10^7 \text{ pm}^3 = 18 * 10^7 \text{ pm}^3 = 180 * 10^6 \text{ pm}^3$$

Ionenradien - Beispiele

- Die Kantenlänge des Elementar-Würfels ist dann:

$$\sqrt[3]{180 * 10^6 \text{ pm}^3} = 565 \text{ pm}$$

- Der Abstand d' zwischen Na^+ und Cl^- -Ionen beträgt

$$\frac{565}{2} \approx 283 \text{ pm}$$

- Zur Ermittlung von Ionenradien aus solchen Abstandswerten muss der Radius eines Ions als Bezugsgröße festgelegt werden. Meist ist der Radius des Oxid-Ions verwendet (von Pauling eingeführt).
- Für $\text{KZ} = 6$ $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$
- Beachte die Angabe einer Koordinationszahl!

Ionenradien

- Je größer die KZ, desto mehr stoßen sich die koordinierenden Ionen ab und desto größer erscheint das Zentrale-Ion. d nimmt mit KZ zu und damit auch die aus d hergeleiteten Radien. Näherungsweise gilt:

$$r(\text{KZ } 4) : r(\text{KZ } 6) : r(\text{KZ } 8) = 0.8 : 1 : 1,1$$

- Aus Radientabellen lassen sich Regeln ableiten:
- Innerhalb einer Gruppe nimmt der Ionenradius im allgemeinen zu.

z.B.

	Be²⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺
pm	35	72	100	113	136

	F⁻	Cl	Br⁻	I⁻
pm	133	181	195	216

Ionenradien

- Für Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab. Dies passiert wegen der zunehmenden Kontraktion der Elektronenhülle durch die größer werdende Kernladung.

- z.B.

	O^{2-}	F^{-}
pm	140	133

	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}
pm	102	72	53

- Wenn bei einem Element mehrere Oxidationsstufen vorkommen, nimmt der Ionenradius mit der Ladung ab.

- z.B.

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Pb^{4+}
pm	78	65	118	78

Grundlagen der Chemie Metalle

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Metalle

- 75% aller chemischen Elemente sind Metalle.

Typische Eigenschaften

- Die Absorption von sichtbarem Licht ist hoch. Hieraus folgt das große **Spiegelreflexionsvermögen**. Das ist die Ursache für **Metallglanz** und **Undurchsichtigkeit**.
- Die **elektrische Leitfähigkeit** ist groß.
- Die **Wärmeleitfähigkeit** ist groß.
- Metalle sind **verformbar** oder **duktil**.

- Diese Eigenschaften unterscheiden die Metalle von Stoffen mit ionischer Bindung zwischen den Atomen (Salze) oder mit Atombindungen (häufig bei den Nichtmetallen).

Metalle

- Die **Halbmetalle** zeigen Metallglanz aber unterscheiden sich von den Metallen durch die Größe und die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Die Halbmetalle liegen in der Nähe der etwa zwischen den Elementen Bor und Tellur verlaufenden Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen. z.B. Elemente wie B, Si, Ge, As, Sb, und Te sind **Halbleiter** mit Leitfähigkeiten, die unter denjenigen der Metalle liegen. Diese geringere Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur an, während die Leitfähigkeit eines Metalls mit der Temperatur abnimmt.

Der metallische Charakter in einer Gruppe des PSE nimmt von oben nach unten zu.

Die Metallbindung

- Die typischen Metalleigenschaften sind eine Folge der Elektronenanordnung bei den Metallen.

Beispiel: Die Metallbindung in Na-Metall

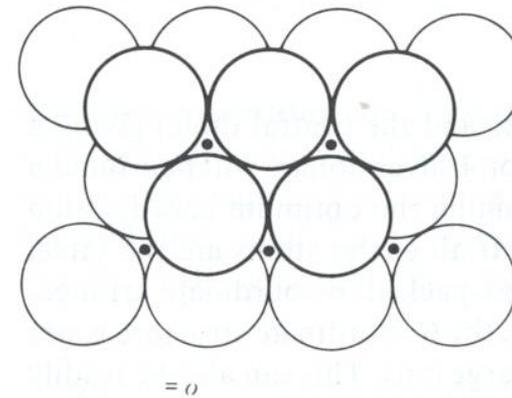
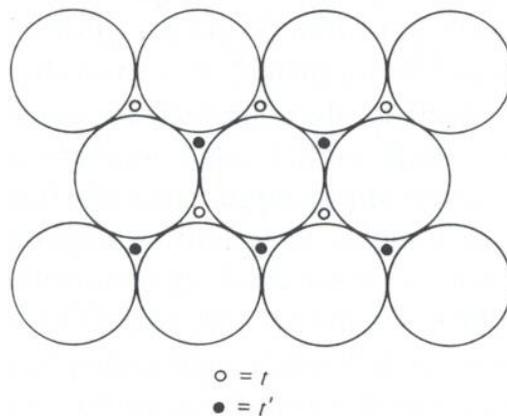
- Natrium hat 1 Valenzelektron. Für die Bindung zwischen Natriumatomen scheint weder die Ionenbindung noch die Atombindung eine befriedigende Lösung zu sein:
 - Die Ionenbindung benötigt Na^+ und Na^- -Ionen, die an dem ungünstigen Wert für die Elektronenaffinität von Na scheitern wird.
 - Die Atombindung ergibt keine Edelgasschale (Na-Na).

Die Metallbindung

- Statt dessen trägt jedes Na-Atom sein Valenzelektron zu einem **Elektronengas** bei, in das Na^+ -Ionen eingebettet sind. Die Bindung zwischen den Na-Atomen ergibt sich als elektrostatische Anziehung zwischen den Na^+ -Ionen und der negativen Ladungsdichte zwischen den Atomrümpfen.
- Bei dieser Betrachtungsweise entspricht das Prinzip der Metallbindung dem der Atombindung. Der Unterschied besteht in der räumlichen Ausrichtung der Bindungselektronen bei der Atombindung, während bei der Metallbindung die wenigen zur Verfügung stehenden Elektronen mit mehr Atomrümpfen Wechselwirken können.
- Die hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt die Existenz von frei beweglichen Ladungsträgern (Elektronen) an.

Metallstrukturen

- Die wichtigsten Metallstrukturen ergeben sich durch die dichtest möglichen Packungen gleichartiger Kugeln, den **dichtesten Kugelpackungen**.
- In der Ebene lassen sich um eine Kugel (Atom) maximal sechs gleich große Kugeln herumlegen. Werden nun zwei solcher Schichten möglichst raumsparend übereinandergelegt, so berühren in der „auf-Lücke-Stellung“ weitere drei Kugeln aus der 2. Schicht die zuerst betrachtete Kugel. Eine auf der anderen Seite ebenfalls auf Lücke angelegte dritte Schicht vergrößert die KZ der betrachteten Kugel auf den Wert von zwölf nächsten Nachbarn.

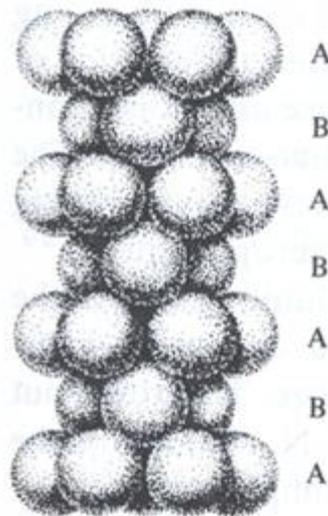


Metallstrukturen

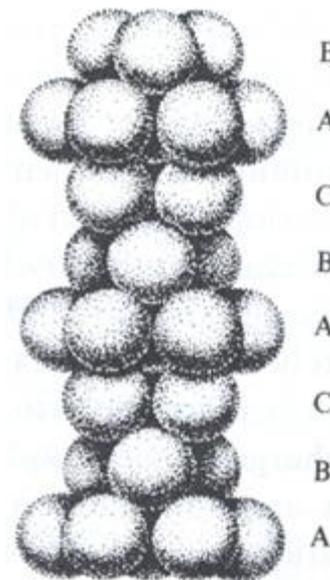
Bei den Metallen mit dichtester Kugelpackung sind zwei Strukturtypen realisiert:

1. Die hexagonal dichteste Kugelpackung, hdP, A3-Typ, Magnesium-Typ, die entsteht, wenn dichtest gepackte Schichten gemäß ABABAB... gestapelt sind
2. Die kubisch dichteste Kugelpackung, kdP, A1-Typ, Kupfer-Typ, die als Folge der zweiten möglichen einfachen Stapelart ABCABCABC... entsteht.

hdP

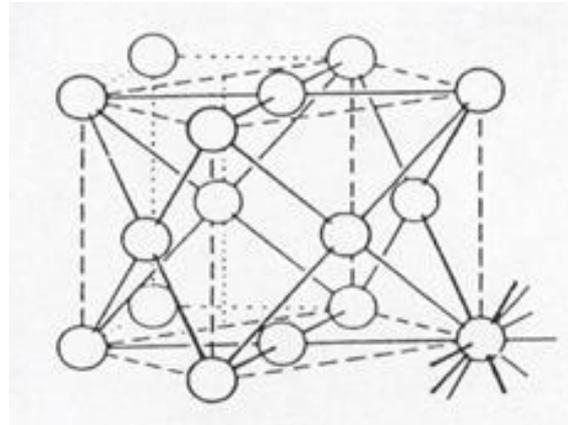


kdP



Metallstrukturen

- Die A1-Typ heißt kubisch dichteste Packung, da die Elementarzelle ein Würfel ist:



- Die Stapelrichtung ist die Raumdiagonale des Elementarwürfels.

Metallstrukturen

- Bei beiden Varianten (kdP und hdP) ist die Raumerfüllung dieselbe und lässt sich leicht für die kubische Packung herleiten.

Für:

a = Kantenlänge der Elementarzelle

Z = Zahl der Atome in der Elementarzelle:

8 Eckatome, die zu einem Achtel zählen

6 Atome auf den Flächen, die zur Hälfte gezählt werden:

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

V = Volumen der Elementarzelle

V_K = von den Kugeln mit Radius r eingenommenes Volumen.

Metallstrukturen

Aus $a = 1$ folgt: $V = a^3 = 1$

Mit $Z = 4$ sowie $\frac{4}{3}\pi r^3$ für das Volumen einer Kugel gilt:

$$V_K = 4 * \frac{4}{3} \pi r^3$$

wegen $4r = \sqrt{2}$ gilt nach einsetzen von $\frac{\sqrt{2}}{4}$ für r :

$$V_K = 4 * \frac{4}{3} \pi * \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 0,74$$

Die Raumerfüllung beträgt:

$$\frac{V_K}{V} = \frac{0,74}{1} = 0,74$$

Die Metallbindung

- Mit der Vorstellung dichtest gepackter, gleichartiger Kugeln, die durch ungerichtete Kräfte miteinander verbunden sind, lässt sich die Duktilität der Metalle verstehen. Eine Verschiebung von Atomrümpfen ist möglich, ohne dass vermehrte elektrostatische Abstoßung auftritt und ohne dass gerichtete Bindungen aufgehoben werden.
- Feste Verbindungen, deren Kristallstruktur durch **Atombindungen** zusammengehalten werden (z.B. Diamant, Silicium) sind spröde, da es bei einer Scherung einer Atomreihe zum Bruch von Elektronenpaarbindungen kommt.
- **Ionenkristalle** sind spröde, da beim gleichen Vorgang bereits nach der Verschiebung um nur einen Atomdurchmesser gleichnamige Ladungen in Kontakt gebracht werden können.
- Beachte: Auch die Edelgase Neon bis Radon, deren Atome im Kristall durch schwache, ungerichtete Kräfte zusammengehalten werden, kristallisieren bei tiefen Temperaturen im A1-Typ.

Die Metallbindung

- Neben diesen beiden Strukturtypen ist die kubisch raumzentrierte Struktur, A2-Typ, Wolfram-Typ, von Bedeutung. Die KZ eines Atoms ist $8 + 6$, d.h. es gibt acht nächste und sechs übernächste Nachbarn, die etwa 15 % weiter entfernt sind, um jedes Metallatom. Die Elementarzelle ist ein Würfel, der auf den Ecken und in der Raummitte Atome enthält (vergl. CsCl-Struktur). Die Raumerfüllung des A2-Typs ist etwas geringer. Mit $a = 1$, $V = 1$, $Z = 2$ und das Volumen einer Kugel $= (4/3)\pi r^3$ gilt:

$$V_K = 2 * \frac{4}{3} \pi r^3$$

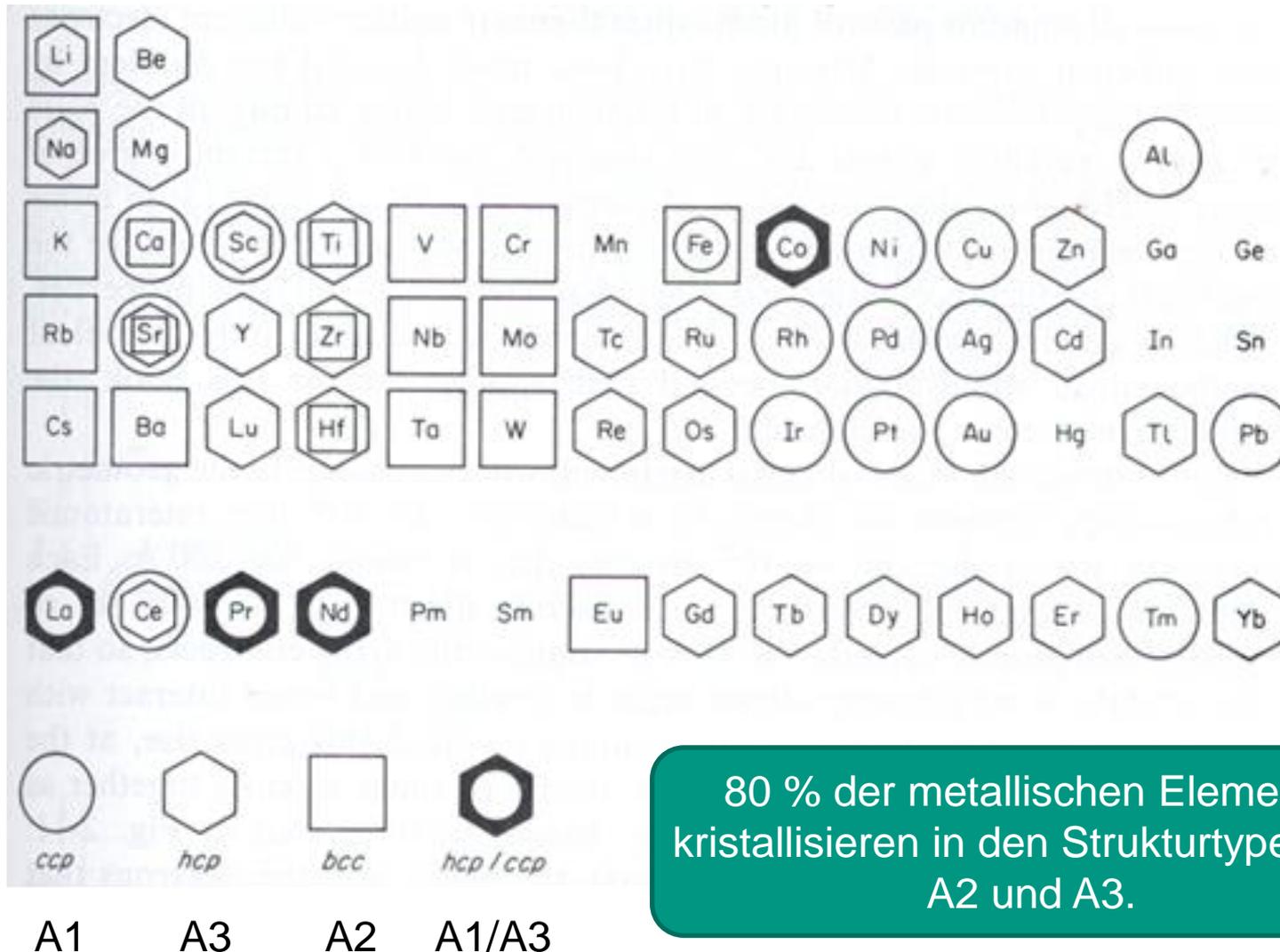
$$\text{wegen } 4r = \sqrt{3}$$

$$V_K = 2 * \frac{4}{3} \pi * \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = 0,68$$

- Die Raumerfüllung beträgt:

$$\frac{V_K}{V} = \frac{0,68}{1} = 0,68$$

Metallstrukturen

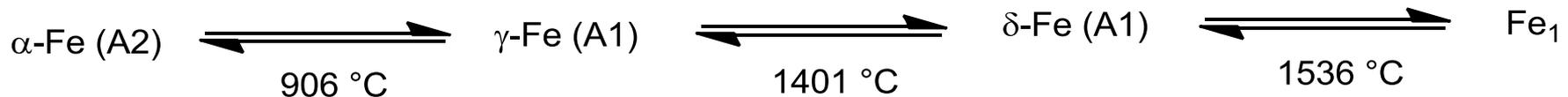


80 % der metallischen Elemente kristallisieren in den Strukturtypen A1, A2 und A3.

Metallstrukturen

- Viele Metalle sind polymorph. In Abhängigkeit von Temperatur kristallisieren sie in mehr als einer Struktur.

z.B. Fe:



- Eisen ist in der γ -Form duktiler und damit leichter bearbeitbar als in der α -Form. Hohe Duktilität wird begünstigt, wenn in den Kristalliten der polykristallinen Metallstücke zum einen die Gleitebenen möglichst glatt sind. Dies ist gleichbedeutend mit einer möglichst dichten Packung auf der Ebene, und wenn zum anderen glatten Ebenen in möglichst unterschiedlichen Orientierungen auftreten.

Metallstrukturen

- Im A1-Typ sind beide Forderungen am besten erfüllt. Es treten dichtest gepackte Schichten auf und diese verlaufen in vier Orientierungen durch die kubische Elementarzelle (senkrecht zu den 4 Raumdiagonale des Würfels).
- Im A3-Typ kommen dichtest gepackte Ebene vor aber nur in einer Orientierung (senkrecht zur Stapelrichtung eben dieser Ebene).
- Der A2-Typ ist wie der A1-Typ kubisch, so dass alle betrachteten Ebenen durch die hohe Gittersymmetrie in verschiedene Raumrichtungen erscheinen aber es gibt keine so dicht gepackte Ebenen wie in den beiden Strukturen mit dichtester Kugelpackung.

Hartstoffe

- Die Sprödigkeit vieler Metalle erhöht sich, wenn nichtmetallische Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff in das Metallgitter eingebaut sind. Gerade die in diesem Bindungszustand kleinen Kohlenstoffatome, die ohne weitere Änderung der Metallstruktur einige Lücken des Gitters besetzen, führen zu drastisch verminderter Duktilität, es entstehen Hartstoffe.
- Die Kohlenstoffatome gehen kovalente Bindungen mit den sie umgebenden Metallatomen ein. Die Metallatome können einer scherenden Kraft nicht durch Gleiten entlang dicht gepackter Ebenen ausweichen, da sie durch kovalente Bindungen am Gleitvorgang gehindert werden. Da die in die Struktur eingebauten Kohlenstoffatome den Zusammenhalt der Atomordnung erhöhen, sind die entsprechenden Metalle härter als die reinen Metalle.

Hartstoffe

- In Kohlenstoffverbindungen (Carbide) von Elementen wie Ti, Mo, W, in deren Kristallgitter große Menge Kohlenstoff eingebaut werden können, liegen Werkstoffe vor, die hinsichtlich der Härte dem Diamant nahekommen. z.B. „Widia“ („Hart wie Diamant“), das aus Wolframcarbide-Kristalliten besteht, die durch 10 % Kobalt miteinander verbunden sind. Widia ist als Spitze von Steinbohren bekannt.

Grundlagen der Chemie

Lösungen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Inhalte

- Konzentrationsmaße
- Wasser als Lösungsmittel
- Solvation, Hydratation
- Entropie, freie Enthalpie, freie Standardbildungsenthalpie
- Beeinflussung der Löslichkeit durch Temperatur und Druck

Lösungen

- Lösungen sind homogene Gemische.
- Die Komponente mit dem größten Mengenanteil wird Lösungsmittel genannt.
- Die Menge eines gelösten Stoffes in einer gegebenen Menge Lösung nennt man Konzentration.
- Eine Lösung, in der die maximal auflösbare Menge eines Stoffes enthalten ist, heißt gesättigte Lösung.
- Lösungen mit geringerer Konzentration sind ungesättigt.

Konzentrationsmaße

- Gebräuchliche Konzentrationsmaße sind **Molarität** und **Masseprozent** (Gewichtsprozent).
- Bei der **Molarität** wird die Anzahl Mole eines Stoffes angegeben, die in einem Volumen von 1 l vorhanden sind. z.B. 1 l einer wässrigen HCl-Lösung enthält 0,2 mol HCl. Dann ist die Konzentration 0,2 molar oder 0,2 M:

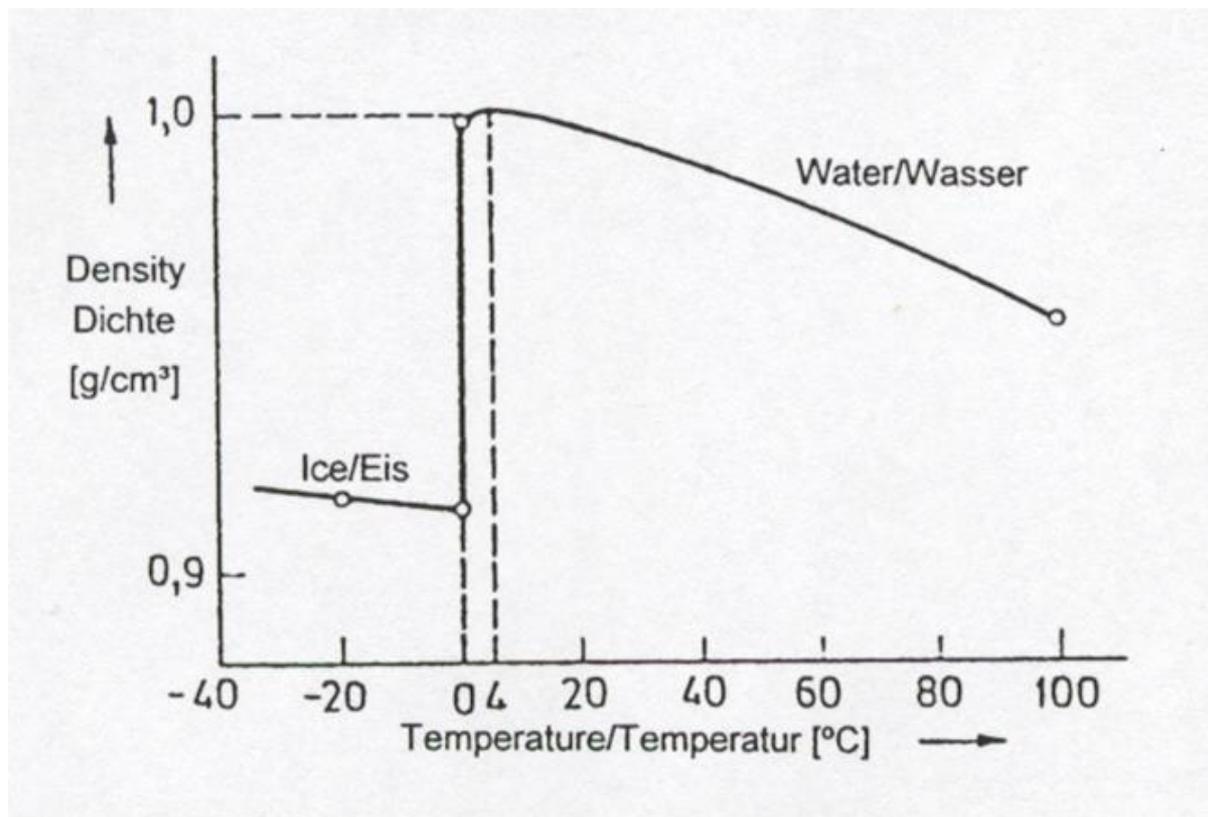
$$c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol l}^{-1}, \text{ oder } c_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ mol l}^{-1}, \text{ oder } [\text{HCl}] = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$$

Beachte: die **Molalität**: die Zahl der Mole pro kg Lösungsmittel. z.B. eine 1-molale, wässrige NaOH-Lösung enthält 1 mol NaOH in 1 kg Wasser.

- Bei der Angabe von **Massenprozenten**, Masse-%, oft auch Gewichtsprozent, Gew.-%, wird die Menge eines Stoffes in Gramm angegeben, die in 100 g Gesamtmenge vorhanden ist. z.B. Verdünnte Schwefelsäure enthält etwa 9 Masse-% H_2SO_4 . 100g verdünnte Schwefelsäure bestehen aus 9 g H_2SO_4 und 91 g Wasser.

Wasser als Lösungsmittel

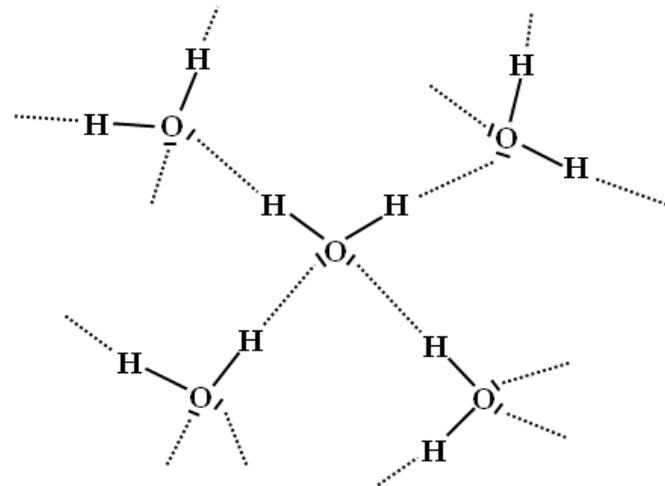
- **Flüssiges Wasser hat bei 4 °C seine größte Dichte.**
- Ausgehen von 4 °C dehnt sich Wasser sowohl beim abkühlen wie beim Erwärmen aus – die sogenannte **Anomalie des Wassers**.



Wasser als Lösungsmittel

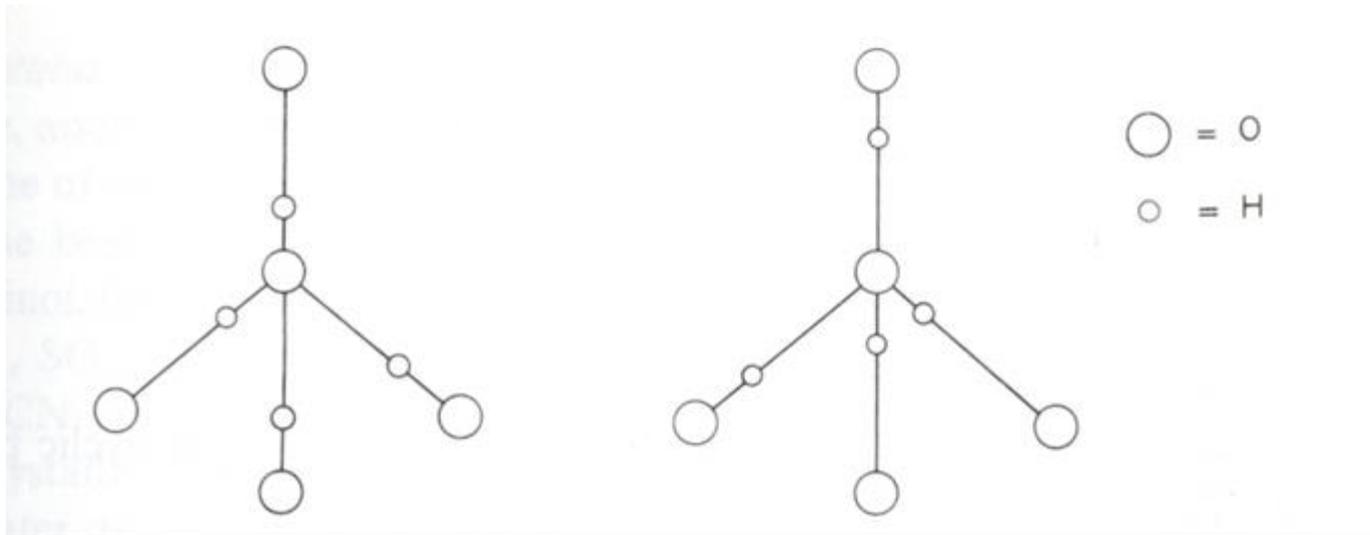
- Bei 0 °C gefriert Wasser zu Eis.
- Die Struktur von Eis, wie die Struktur des flüssigen Wassers, wird durch **Wasserstoffbrückenbindungen** vermittelt.
- Hier gibt es eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung, bei der die positiv polarisierten H-Atome eine Anziehung durch die negativ polarisierten O-Atome erfahren, die durch die freien Elektronenpaare der O-Atome vermittelt wird

$$\chi_O = 3,44; \chi_H = 2,20$$



Wasser als Lösungsmittel

- Eis hat eine ungewöhnlich „luftige“ Struktur, da jedes O-Atom nur vier weitere O-Atome als Nachbarn besitzt (vgl. Metalle mit üblicherweise zwölf nächsten Nachbarn um jedes Atom). Die H-Atome befinden sich auf den Verbindungslinien der Sauerstoffatome.



Wasser als Lösungsmittel

- Die geringe Raumerfüllung in der Eisstruktur ist die Ursache für die Anomalie des Wassers und für die geringe Dichte von Eis, die kleiner als die Dichte des flüssigen Wassers am Schmelzpunkt ist - Eis schwimmt auf Wasser!

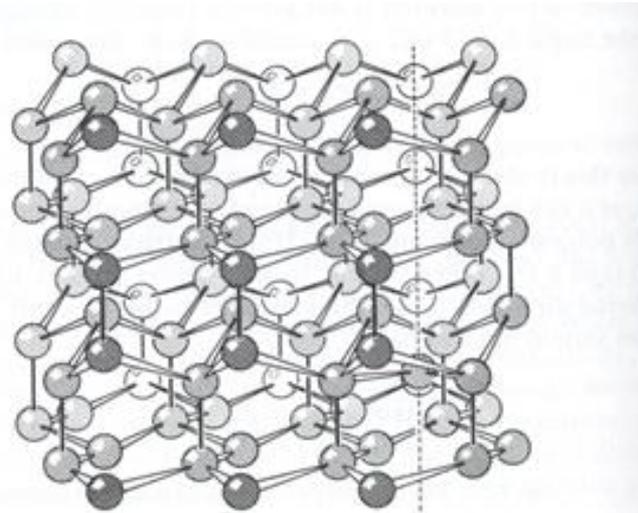


Fig. 5-6. The structure of ice I. Only the oxygen atoms are shown.

- Beim Schmelzen bricht die luftige Struktur zugunsten einer dichteren Packung der H_2O -Moleküle zusammen. Die Strukturmerkmale des Eises werden beim weiteren Erwärmen nur allmählich abgebaut und es kommt zur Anomalie.

Wasser als Lösungsmittel

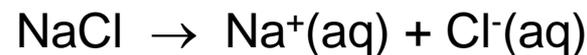
- Die Existenz Wasserstoffbrücken ist auch die Ursache weiterer Besonderheiten. z.B. der Siedepunkt von Wasser ist für eine Verbindung der Molekülmasse 18 u ungewöhnlich hoch.

	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Molekül- masse u
H ₂ O	0	+100	18,02
H ₂ S	-85	-60	34,08
H ₂ Se	-60	-41	80,98
H ₂ Te	-49	-2	129,62

- Wasser ist auch ein sehr wichtiges Lösungsmittel für ionisch aufgebaute und polare Stoffe, indem sich die polaren Wassermoleküle um die geladenen Teilchen des gelösten Stoffes herumlagern: **Hydratation**.

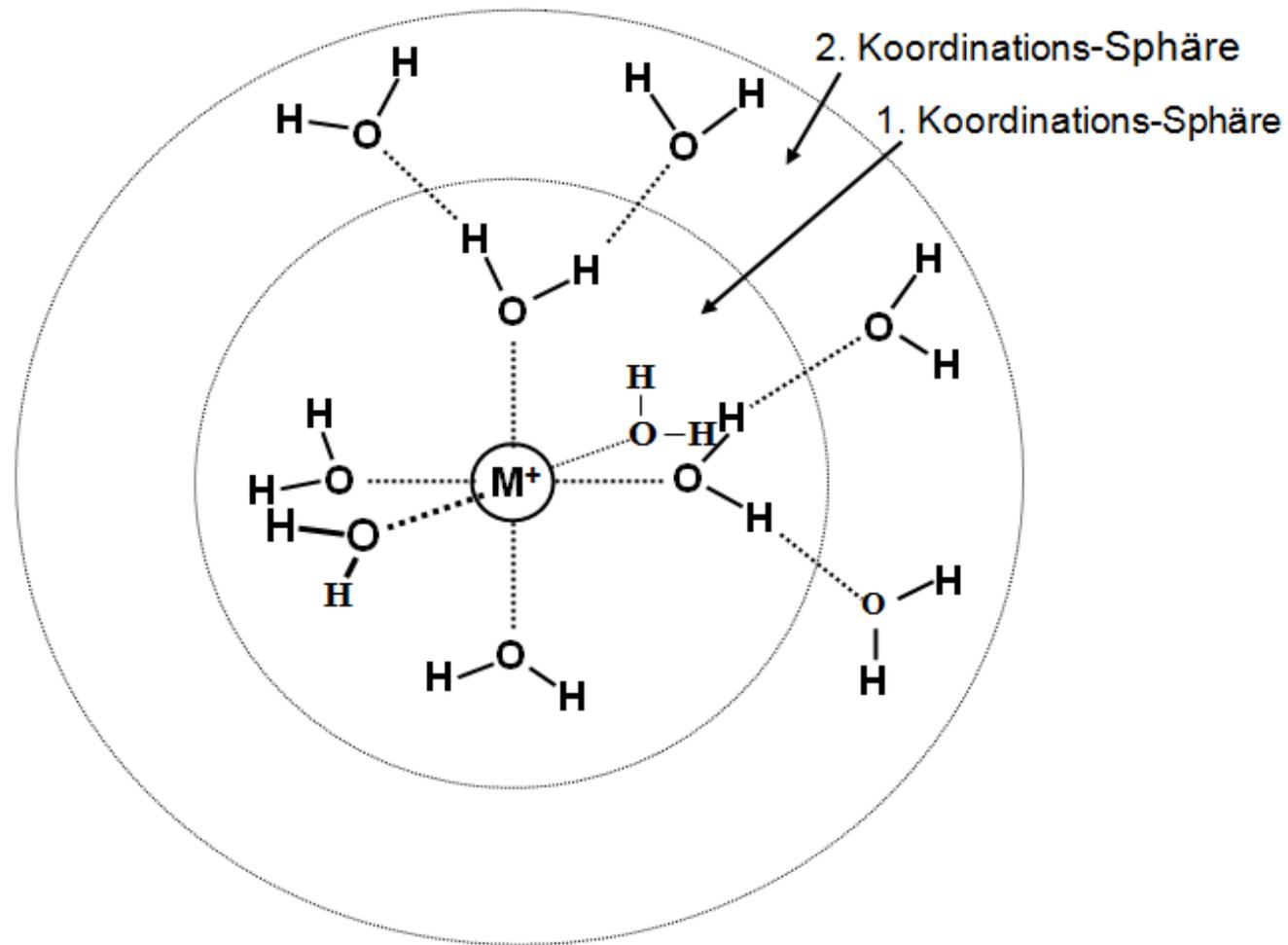
Solvatation, Hydratation

- Ein Salz wie NaCl ist eine stabile Verbindung, deren stark exotherme Bildung aus den Elementen eine Folge der hohen Gitterenergie des Ionenkristalls ist. Trotzdem wird NaCl durch Wasser gelöst. Wasser hydratisiert die Ionen des Kristalls: die Ionen werden von den dipolaren Wassermolekülen umhüllt und voneinander getrennt. Das Salz dissoziiert:



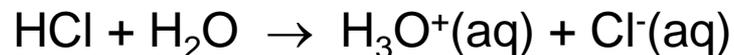
- $\text{Na}^+(\text{aq})$ steht für ein Ion des Typs $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, bei dem sechs Wassermoleküle in Form eines Oktaeders mit ihrem negativen geladenen O-Atomen an das Na^+ -Ion koordiniert sind.

Solvatation, Hydratation



Solvatation, Hydratation

- Die Anionen sind nicht so stark an die Wassermoleküle gebunden aber es gibt doch eine Wechselwirkung zwischen den positiv polarisierten H-Atomen und den Anionen.
- Bei der Reaktion mancher polarer aber nicht aus Ionen aufgebauter Stoffe werden erst bei der Reaktion mit Wasser Ionen gebildet. z.B. Bei Salzsäure kommt es zur Bildung Ionen durch die Übertragung eines H⁺-Ions von HCl auf H₂O (siehe auch „Säuren und Basen“)



Grundlagen der Chemie

Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen

- Wenn eine wässrige Lösung freibewegliche Ionen enthält, sprechen wir von einer Elektrolytlösung. Die Ionen folgen dem elektrischen Feld, wenn eine Spannung an in die Lösung tauchende Elektroden angelegt wird.
- Die positiv geladenen Ionen, die **Kationen**, wandern zur **Kathode**.
- Die negativ geladenen Ionen, die **Anionen**, wandern zur **Anode**.
- Elektrolytlösungen, die Ionen enthalten, leiten daher den elektrischen Strom. Die Ionen sind die Träger der elektrischen Ladung.

Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen

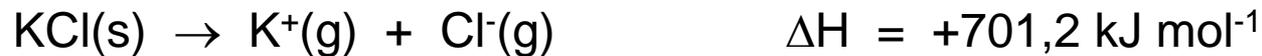
- Nichtelektrolytlösungen kommen zustande, wenn nichtionische Stoffe, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, in Wasser aufgelöst werden. In der Regel sind diese Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten wie Alkohole, Ethylenglykol, Zucker und auch Säuren wie Schwefelsäure. Beispiele für Verbindungen mit anderen polaren Gruppen, die auch in Wasser löslich sind, sind Harnstoff, Aceton und Formaldehyd.
- Unpolare Verbindungen sind dagegen in der Regel nicht mit Wasser mischbar. Bei dem Versuch, Stoffe wie Öl oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie CCl_4 mit Wasser zu mischen, werden zwei Phasen erhalten. Unpolare Stoffe sind dagegen in der Lage, andere unpolare Stoffe zu lösen. z.B. Iod, I_2 , löst sich in Wasser kaum, aber deutlich in Tetrachlormethan, CCl_4 .

Lösungsenthalpie

- Wenn eine Substanz in einem Lösungsmittel gelöst wird, wird Energie freigesetzt
- ($-\Delta H$) oder aufgenommen ($+\Delta H$). Bei konstantem Druck und offenem Gefäß entspricht diese Energie der **Lösungsenthalpie**.
- Die beim Lösen einer reinen Substanz umgesetzte Energie setzt sich aus der Energie zusammen, die zum Trennen der Teilchen der Substanz **aufgebraucht** werden muß, und der Energie, die bei der Bildung der solvatisierten Teilchen der Lösung **freigesetzt** wird.

Beispiel: Auflösen von KCl

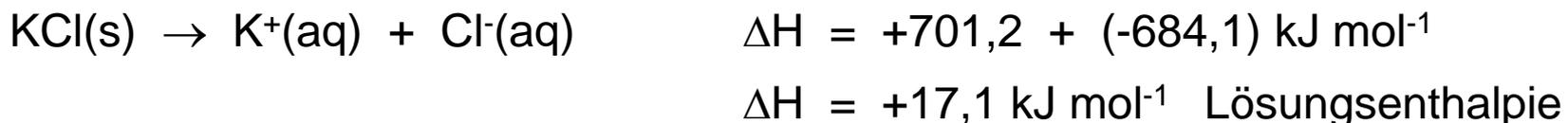
- Die Energie, die gebraucht wird, um die Kristallstruktur des Kaliumchlorids unter Bildung gasförmiger Ionen aufzubrechen: die **Gitterenergie**:



- Die freigesetzte **Hydratationsenthalpie** bei der Bildung von hydratisierten, gelösten Ionen aus den gasförmigen Ionen:



- Der Gesamtprozess ist endotherm, weil im Schritt 1 mehr Energie benötigt wird, als in Schritt 2 freigesetzt wird. Die **Lösungsenthalpie** hat einen positiven Wert:



Lösungsenthalpie

- **Beachte**, bei Schritt 2, die Hydratationsenthalpie ist genau genommen die Summe von drei Energiewerten:
 - die notwendige Energie, um einige Wasserstoffbrücken im Wasser zu lösen,
 - die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Kalium-Ionen,
 - die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Chlorid-Ionen.

- Es ist schwierig, diese drei Vorgänge getrennt voneinander zu untersuchen.

Lösungsenthalpien

- Lösungsenthalpien können auch negative Werte haben, wenn bei der Solvataion (Schritt 2) mehr Energie frei wird als zum Zerlegen der Kristallstruktur benötigt wird (Schritt 1).



Lösungsenthalpien

- Die Beiträge, hohe Ionenladung und kleine Ionenradien, die zu großen Werte für Schritt 1 führen, führen auch zu großen Beiträge bei Schritt 2. Beide Beiträge liegen meist in der gleichen Größenordnung, und die Lösungsenthalpie selbst hat einen viel kleineren Betrag. Deshalb können relative kleine Fehler in den Werten der Gitterenergie und der Solvationsenthalpie zu relativ großen Fehlern bei der Lösungsenthalpie führen. z.B. bei der Auflösung von AgF bedeutet 1 % Fehler bei einem der ersten beiden Werte einen Fehler von 9 kJ mol^{-1} im Ergebnis (ca. 45 % relativ Fehler!)
- Im Beispiel löst sich AgF unter Wärmeabgabe auf.
- KCl mit der gleichen Kristallstruktur wie AgF löst sich unter Wärmeverbrauch.
- Warum löst sich KCl überhaupt in Wasser auf?

Entropie

- Die Näherung:
- ***Exotherme Reaktionen laufen (spätestens nach Aktivierung) freiwillig ab, endotherme Reaktionen müssen durch laufende Energiezufuhr erzwungen werden***
- gilt nur für Reaktionen mit starker Wärmetönung.
- Bisher haben wir nur den ***1. Hauptsatz der Thermodynamik*** berücksichtigt.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden.

Entropie

- Bei der Anwendung der Thermodynamik betrachtet man häufig die Vorgänge, die sich in einem abgegrenzten Bereich abspielen. Alles, was sich innerhalb dieses Bereich befindet, nennt man ein System. Alles außerhalb davon ist die Umgebung („outside“). Ein System hat eine innere Energie U , welche die Summe aller möglichen Energieformen im System ist (z.B. Anziehungs- und Abstoßungs-Kräfte zwischen Atomen, Molekülen, Ionen, subatomaren Teilchen sowie die kinetische Energie der Teilchen). Der tatsächliche Wert von U ist nicht bekannt oder berechenbar. Die Thermodynamik befaßt sich nur mit den Änderungen der inneren Energie. Diese sind meßbar.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Eine Aussage über, ob ein Vorgang freiwillig ablaufen wird, ist mit Hilfe des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik möglich. Von zentraler Bedeutung ist die thermodynamische Funktion S , die wir Entropie nennen. Die Entropie kann als ein Maß für die Unordnung in einem System gedeutet werden. Je geringer die Ordnung in einem System ist, desto größer seine Entropie.
- Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie. Freiwillig stellt sich somit immer nur ein Zustand mit geringerer Ordnung ein.

Entropie

- z.B. die Vermischung von zwei idealen Gasen ergibt eine spontane Zustandsänderung. Wenn zwei Gefäße, in denen sich zwei verschiedene Gase bei gleichem Druck befinden, miteinander verbunden werden, so vermischen sich die Gase spontan. Der 1. Hauptsatz macht hierüber keinerlei Aussage. Während sich die Gase vermischen, bleiben das Gesamtvolumen, der Druck und die Temperatur konstant. Bei idealen Gasen gibt es auch keine intermolekularen Kräfte; weder die innere Energie noch die Enthalpie werden verändert. Beim Vermischen wird ein Zustand höherer Entropie erreicht. Am Anfang herrscht eine größere Ordnung, am Schluß sind die Moleküle statistisch verteilt. Aus der Erfahrung des Alltags verwundert es nicht, daß zwei Gase sich vermischen. Im Gegenteil, eine spontane Entmischung der Gase wäre höchst unwahrscheinlich.

Entropie

- Für eine gegebene Substanz hat der feste, kristalline Zustand die höchste Ordnung und die geringste Entropie. Der gasförmige Zustand hat die höchste Entropie. Der flüssige Zustand liegt dazwischen. Wenn eine Substanz schmilzt oder verdampft, nimmt ihre Entropie zu. Wenn sie kondensiert oder kristallisiert, nimmt ihre Entropie ab.
- **Warum sollte eine Substanz bei Temperaturen unterhalb ihres Gefrierpunktes spontan gefrieren, wenn diese Zustandsänderung mit einer Entropieabnahme verbunden ist?**
- Alle Entropieeffekten müssen berücksichtigt werden. Wenn sich zwei ideale Gase vermischen, dann gibt es kein Stoff- oder Energieaustausch. Der einzige Entropieeffekt ist die Entropiezunahme in dem abgeschlossenen System. In der Regel verlaufen chemische Reaktionen oder physikalische Zustandsänderungen jedoch nicht unabhängig von ihrer Umgebung. Die Gesamtänderung („total“) der Entropie ΔS_{ges} (ΔS_{tot}) ist die Summe der Entropieänderungen des Systems ΔS_{Sys} (ΔS_{sys}) und der Umgebung ΔS_{Umg} (ΔS_{out}).

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Umg}}$$

Entropie - Beispiel

- Entropieänderungen für die Transformation Wasser → Eis bei normalem Druck (101,3 kPa)

Temperatur (°C)	ΔS_{Sys} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{Umg} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{Ges} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
+1	-22,13	+22,05	-0,08
0	-21,99	+21,99	0,00
-1	-21,85	+21,93	+0,08

- Bei -1 °C gefriert Wasser spontan, ΔS_{ges} ist positiv.
- Bei +1 °C ist ΔS_{ges} negativ, Wasser dieser Temperatur gefriert nicht. Der umgekehrte Prozeß, das Schmelzen von Eis läuft spontan ab.
- Bei 0 °C ist $\Delta S_{ges} = 0$, weder das Schmelzen noch das Gefrieren läuft spontan ab. Eis und Wasser stehen im Gleichgewicht miteinander. Man kann den Gefrier- oder Schmelzvorgang bei 0 °C im Gang bringen, wenn man Wärme entzieht oder zuführt, aber keiner dieser Vorgänge wird von sich aus ablaufen.

Entropie

- Die Zunahme der Gesamtentropie kann als Kriterium für das freiwillige Ablaufen eines Vorgangs dienen. In dem Maß, nimmt die Entropie des Universums ständig zu.
- Nach Rudolf Clausius können die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik zusammengefaßt werden:

Die Energie des Universums ist konstant. Die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu.

Die freie Enthalpie

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{Umg}}$$

- Eine chemische Reaktion erhöht die Entropie der Umgebung, wenn sie exotherm verläuft, da die abgegebene Energie die Atome in der Umgebung sich schneller bewegen läßt. Da eine gegebene Wärmemenge bei niedriger Temperatur Unordnung stärker vergrößert als bei hoher Temperatur, ist die Beziehung einsichtig:

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -(\Delta H)/T$$

- Diese Beziehung erklärt warum bei stark exothermen Reaktionen der Einfluß von ΔS_{sys} zu vernachlässigen ist

Die freie Enthalpie

- Mit $\Delta S = \Delta S_{\text{Sys}}$ läßt sich weiter umformen zu:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S + [-(\Delta H)/T]$$

$$T\Delta S_{\text{ges}} = T\Delta S - \Delta H$$

- Mit $T\Delta S_{\text{ges}} = -\Delta G$ ergibt sich die ***Gibbs-Helmholtzsche Gleichung***:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{freie Reaktionsenthalpie}$$

- ΔG ist die freie Reaktionsenthalpie und entspricht der Änderung der freien Enthalpie G des Systems.

$$G = H - TS \quad \text{(Gibbssche) freie Enthalpie}$$

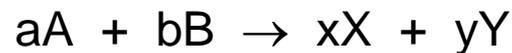
Die freie Enthalpie

- Folgende Bedingungen gelten:
- $\Delta G < 0$ läuft die Reaktion freiwillig ab
- $\Delta G = 0$ ist das System im Gleichgewicht
- $\Delta G > 0$ läuft die Reaktion nicht freiwillig ab
- Jetzt können wir verstehen, warum KCl sich in Wasser auflöst.

	ΔH	$T\Delta S$	ΔG (kJ mol ⁻¹)
KCl	+17,1	+24,1	-7,0
AgF	-20,5	-5,8	-14,7

Freie Standardbildungsenthalpie

- Ebenso wie sich die Reaktionsenthalpie ΔH^0 als Summe von Standardbildungsenthalpien der einzelnen Reaktanden berechnen läßt, kann auch die freie Standardbildungsenthalpie ΔG^0 einer Reaktion als Summe freier Standardbildungsenthalpien ΔG_f^0 berechnet werden. Die erhaltenen ΔG^0 – Werte gelten für Standardbedingungen bezüglich Druck und Temperatur, aber auch in bezug auf die Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der Reaktanden.
- Für eine allgemeine Reaktion:



- gilt im Falle verdünnter Lösungen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

Freie Standardbildungsenthalpie

- Mit thermodynamischen Überlegungen kann man feststellen, welche Vorgänge ablaufen können, sie sagen jedoch nichts darüber, wie schnell dies geschieht. z.B. Kohlenstoff sollte bei 25 °C und Atmosphären Druck mit Sauerstoff reagieren, man kann aber Gemische davon über längere Zeiträume unverändert aufbewahren, da die Reaktion unter diesen Bedingungen unmessbar langsam abläuft.
- Die Thermodynamik kann eindeutig voraussagen, welche Vorgänge nicht stattfinden werden und sie kann zeigen, wie Bedingungen zu ändern sind, um eine Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken.
- Wie sich eine Temperatur- bzw. Druckänderung auf die Löslichkeit einer Substanz auswirkt, hängt davon ab, ob beim Herstellen einer gesättigten Lösung Energie freigesetzt oder aufgenommen wird. In welcher Weise sich die Temperaturänderung auswirkt, kann man mit Hilfe des Prinzips des kleinsten Zwanges voraussagen (vorgestellt in 1884 von Henri Le Chatelier). Nach diesem Prinzip weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Beispiele

- Wir haben eine Lösung, die sich im Gleichgewicht mit ungelöstem Bodenkörper befindet. Zur Herstellung der Lösung sei die Zufuhr von Energie notwendig. Nach Le Chatelier, bei einer Erhöhung der Temperatur wird Wärme aufgenommen, wenn ein Teil des Bodenkörpers in Lösung geht. Bei Temperaturerniedrigung weicht das System aus, indem ein Vorgang mit Energieabgabe verläuft und gelöster Stoff scheidet sich aus.

Bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu.

Freie Standardbildungsenthalpie

Die meisten Feststoffe verhalten sich so.

- Umgekehrt, nimmt die Löslichkeit bei exothermen Lösungsvorgängen mit steigender Temperatur ab. Einige Ionenverbindungen (z.B. Li_2CO_3 , Na_2SO_4) verhalten sich so. In der Regel gehen Gase exotherm in Lösung.
- Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit, die für Flüssigkeiten und Feststoffe praktisch keine Rolle spielt, ist bei Gasen wichtig. Für verdünnte Lösungen und nicht zu hohe Druck gilt das Gesetz von Henry (1803).

Die Löslichkeit eines Gases ist direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Lösung.

Grundlagen der Chemie

Chemisches Gleichgewicht

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Das Massenwirkungsgesetz

- Wenn Substanzen miteinander eine reversible chemische Reaktion eingehen, so stellt sich ein dynamischer ***Gleichgewichtszustand*** ein.
- Die Geschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion sind gleich.
- Die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant.
- Die Konzentrationen stehen zueinander in einem Verhältnis, welches durch das Massenwirkungsgesetz erfasst wird.

Das Massenwirkungsgesetz

- Für die allgemeine Reaktion:



lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

- Die Gleichgewichtskonstante K ist **temperaturabhängig**.
- Sie ist **unabhängig**
 - von den anwesenden Stoffmengen,
 - vom Druck,
 - von der An- oder Abwesenheit eines Katalysators.

Das Massenwirkungsgesetz

- Wenn K groß ist, liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite (es läuft weitgehend die Hinreaktion ab).
- Wenn K klein ist, liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.

Reaktionsquotient

- **Reaktionsquotient**
- Der Reaktionsquotient Q entspricht dem Ausdruck für K , wenn beliebige Konzentrationen vorliegen.
- Bei $Q = K$ liegt ein Gleichgewichtszustand vor.
- Bei $Q < K$ läuft die Reaktion von links nach rechts ab.
- Bei $Q > K$ läuft die Reaktion von rechts nach links ab.

Reaktionsquotient

- Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$\Delta G = 0$$

aber

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

- Mit den Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Reaktanden gilt dann:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Reaktionsquotient - Beispiele

- Bei negativen ΔG^0 -Werten ist $K > 1$, die Produkten sind bevorzugt.
- Beispiel: Bildung von Wasser aus den Elementen:



- ΔG_f^0 für Wasserdampf = $-228,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$2 * (-228,6 \text{ kJ mol}^{-1}) = -(8,3145 * 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = e^{184,34}$$

$$K \approx 10^{80}$$

Reaktionsquotient - Beispiele

- Bei positiven ΔG^0 -Werten ist $K < 1$, die Reaktanden sind bevorzugt.

Beispiel: Bildung von Wasser aus den Elementen:



- ΔG_f^0 für Stickstoffmonoxid = $+86,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$2 * (+86,7 \text{ kJ mol}^{-1}) = -(8,3145 * 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298 \text{ K}) \ln K$$

$$K = e^{-70}$$

$$K \approx 10^{-31}$$

Chemisches Gleichgewicht

- Bei $\Delta G^0 = 0$ gilt $[A]^a [B]^b = [X]^x [Y]^y$

Beispiel: die Reaktion zwischen Iod und Wasserstoff:



- Bei einer Temperatur von 490 °C in einem Volumen von 1 L reagieren 1 mmol H_2 und 1 mmol I_2 zu einem Gemisch aus 1,544 mmol HI, 0,228 mmol H_2 und 0,228 mmol I_2 . Umgekehrt, werden 2 mmol HI auf die gleiche Temperatur erhitzt, findet die folgende Reaktion statt:



- Aus 2 mmol HI bildet sich ein Gemisch aus 1,544 mmol HI, 0,288 mmol H_2 und 0,228 mmol I_2 .

Chemisches Gleichgewicht

- Für die Hinreaktion:

$$K_c = \frac{[KI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{1,544^2}{0,228 * 0,228} = 45,9$$

- Für die Rückreaktion:

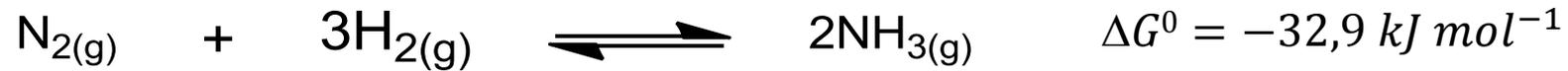
$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[KI]^2} = \frac{0,228 * 0,228}{1,544^2} = 0,0218$$

K wird mit dem Symbol K_c geschrieben, wenn das MWG mit Stoffmengenkonzentrationen, und mit K_p , wenn es mit Partialdrücken formuliert werden.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

wobei Δn die Differenz zwischen Molzahlen der Gase auf der rechten und der linken Seite der Reaktionsgleichung ist.

Chemisches Gleichgewicht - Beispiel



- wie groß ist K bei 25 °C (298 K)?

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$-32,9 \text{ kJ mol}^{-1} = -(8,3145 * 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = 13,3$$

$$K = e^{13,3}$$

$$K \approx 6 * 10^5$$

- Produkten sind bevorzugt!

Grundlagen der Chemie

Verschieben von Gleichgewichten

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Prinzip des kleinsten Zwangs

- Das Prinzip des kleinsten Zwangs, formuliert von Le Chatelier in 1884, lautet:

Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang aus und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

- Jede Änderung der Bedingungen ist ein solcher Zwang.

Konzentrationsänderungen

- Wird die Konzentration einer Substanz erhöht, so wird sich das Gleichgewicht so verlagern, dass die betreffende Substanz verbraucht wird und sich deren Konzentration wieder erniedrigt.
- Die Entfernung einer Substanz aus dem Gleichgewichtssystem verlagert das Gleichgewicht, so dass die betreffende Substanz wieder gebildet wird.

Konzentrationsänderungen - Beispiel

- Beispielreaktion:



- Wird die H_2 -Konzentration erhöht, weicht das System aus, indem mehr Iodwasserstoff HI gebildet wird.
- Wenn sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat, so wird die HI-Konzentration größer sein als zu Beginn.

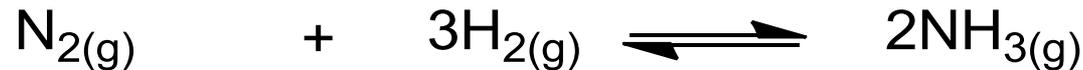
→ Das Gleichgewicht hat sich nach rechts verschoben.

Druckänderung

- Der Druck wirkt sich vor allem bei Reaktionen von Gasen aus, sofern $\Delta n \neq 0$.
- Beispiel: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$
- Bei der Hinreaktion werden 2 mol Gas gebildet, während 3 mol Gas verbraucht werden. Wenn die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß abläuft, verringert sich der Druck.
- Wird der Druck erhöht, weicht es aus, indem sich das Gleichgewicht nach rechts verlagert. Bei der Erniedrigung des Drucks verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

Temperaturänderung

- Die Ammoniak-Synthese ist eine exotherme Reaktion. Die Rückreaktion ist endotherm.



$$\Delta H = -92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Wird die Temperatur erhöht, so versucht das System der Temperaturerhöhung durch Wärmeverbrauch auszuweichen; die endotherme Rückreaktion läuft ab, das Gleichgewicht verlagert sich nach links. Bei Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, das System gibt Wärme ab. Hohe Ausbeute an NH_3 werden somit erreicht, wenn die Temperatur möglichst niedrig ist. Die Reaktion läuft aber bei niedrigen Temperaturen extrem langsam ab, bis zur Einstellung des Gleichgewichts wären Millionen von Jahren notwendig! Deswegen, ist die technische Ammoniak-Synthese bei Temperaturen um $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Temperaturänderung

- Die Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch die Temperatur erfolgt über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

- Bei der Ammoniak-Synthese bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verkleinerung der Gleichgewichtskonstanten. Die Gleichgewichtskonzentration von NH_3 wird dabei kleiner, die für N_2 und H_2 größer.
- Die qualitative Ableitung lässt sich durch die folgende Rechnung bestätigen. Es sollen zwei Temperaturen T_1 und T_2 betrachten werden. Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung gilt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

aber

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Temperaturänderung

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$-RT_1 \ln K_1 = \Delta H^0 - T_1\Delta S^0$$

$$-RT_2 \ln K_2 = \Delta H^0 - T_2\Delta S^0$$

Auflösen nach ΔS^0 und Gleichsetzen ergibt:

$$R \ln K_1 + \frac{\Delta H^0}{T_1} = R \ln K_2 + \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$R \ln K_2 - R \ln K_1 = \frac{\Delta H^0}{T_1} - \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Temperaturänderung

- Für eine exotherme Reaktion ($\Delta H^0 < 0$) ergibt Temperaturerhöhung ($T_2 > T_1$) einen negativen Wert für $\ln K_2/K_1$
- K_2/K_1 ist < 1 oder $K_2 < K_1$. Hier verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe.
- Bei endothermen Reaktionen ergibt sich der umgekehrte Fall.

Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Die Gleichgewichtskonstante sagt nur etwas über Konzentrationen im Gleichgewichtszustand aus, nicht aber, wie schnell dieser Zustand erreicht wird.
- Eine Reaktion mit $\Delta G > 0$ wird sicher nicht freiwillig ablaufen.
- Eine Reaktion mit $\Delta G < 0$ kann durchaus eine Aktivierung benötigen, ehe es zur Produktbildung kommt.
- z.B. Bei Raumtemperatur reagieren H_2 und O_2 nicht zu Wasser, obwohl das entsprechende Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Wassers liegt.



- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist äußerst klein, das System ist **metastabil**.
- Ein metastabiles System kann durch Zuführen einer Aktivierungsenergie zur Reaktion gebracht werden.
- z.B. Anzündung einer H_2/O_2 -Mischung: Knallgas.

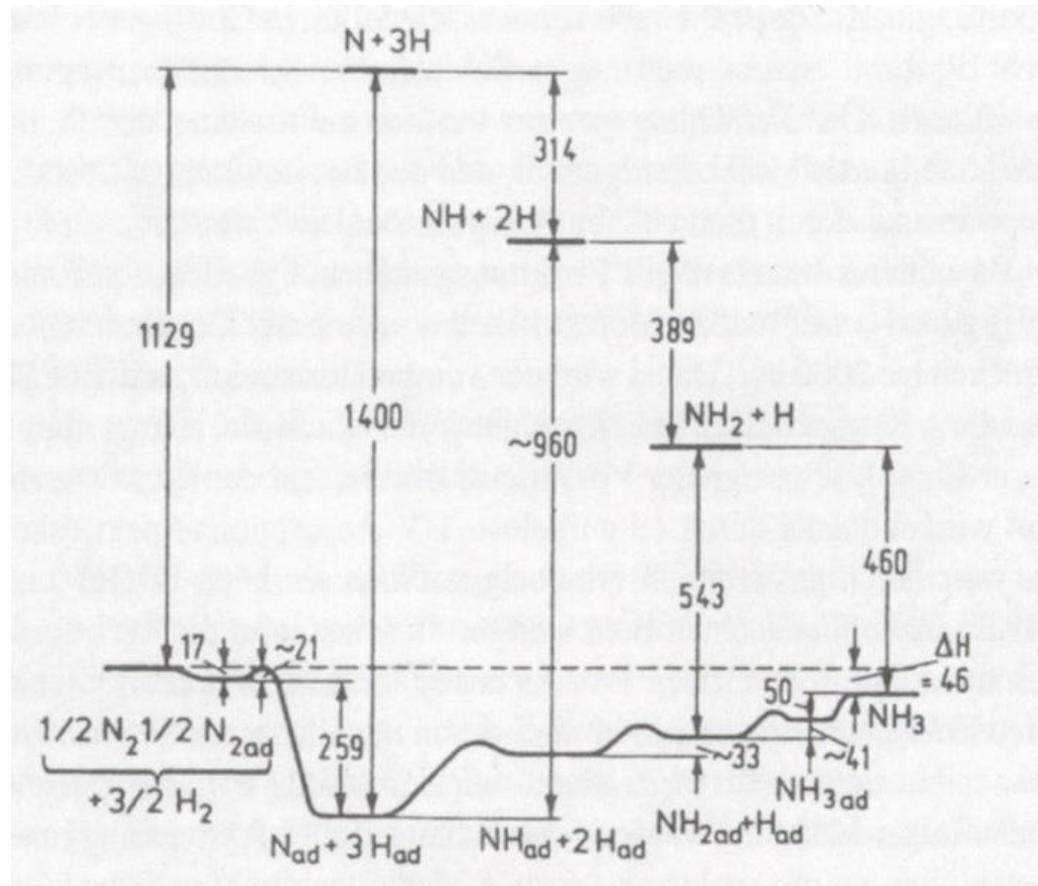
Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Metastabile Systeme sind *kinetisch* gehemmt.
- Die kinetische Hemmung kann durch **Aktivierung** aufgehoben werden.
- Die Aktivierung kann in der Zuführung von Energie oder in der Zugabe eines Katalysators bestehen.
- Katalysatoren sind Stoffe, die den Reaktionsmechanismus verändern, aber sie treten in der Brutto-Reaktion nicht auf, da sie bei der Reaktion nicht verbraucht werden.
- Die Lage des Gleichgewichts wird durch den Katalysator **nicht verändert**.

Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht katalysierte: die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist größer.
- Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden.
- Homogene Katalyse – die reagierenden Stoffe und der Katalysator liegen in derselben Phase vor.
- Heterogene Katalyse – Gasreaktionen und Reaktionen in Lösung werden durch feste Katalysatoren beschleunigt.
- Die Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch Verfahren wird durch einen Eisenoxid-Basiert-Katalysator beschleunigt. Der Katalysator ist nur über 400 °C wirksam. Deshalb wird die Reaktion bei hohem Druck und Temperaturen über 450 °C durchgeführt, obwohl nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges die Konzentration von NH_3 größer bei tiefer Temperatur sein soll.

N₂-Fixierung



N₂-Fixierung

- Vor ca. 100 Jahren hatte man festgestellt, daß die natürlichen Vorkommen von Reaktionsfähigen Stickstoffhaltigen Substanzen auf Dauer den aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung auch ständig ansteigenden Bedarf an Stickstoff-Düngemitteln nicht mehr befriedigen konnten.
- William Crookes, President der British Association for the Advancement of Science sagte:
- „...alle zivilisierten Nationen stehen vor der tödlichen Gefahr, nicht genügend zu essen zu haben ... Die Fixierung des Stickstoffs aus der Luft wird eine der großen Entdeckungen sein, die auf den Einfallsreichtum der Chemiker warten.“

N₂-Fixierung

- Ohne Katalysator ist die Aktivierungsenergie viel zu groß. Erste Versuche von Fritz Haber und seinen Mitarbeitern (ca. 1905) ergaben, dass selbst unter Verwendung eines Katalysators (Eisen oder Nickel) Temperaturen von 1000 °C erforderlich waren, um annähernd die Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, wobei die Ausbeute an NH₃ bei Atmosphärendruck nur ca. 0,01 % betrug. Zur gleichen Zeit schlug Nernst vor, dass höhere Ausbeuten durch die Anwendung höherer Drucke erreicht werden können. Am 2. Juli 1909 gelang es Haber und Bosch unter Verwendung eines Osmium-Katalysators bei einem Druck von 185 Atmosphären und mit einer variierenden Temperatur zwischen 600 und 900 °C, 80 g NH₃ pro Stunde zu produzieren. Osmium als Katalysator war wegen seines geringeren Vorkommens nicht für einen großtechnischen Einsatz geeignet. Durch einen Zufall entdeckte Alwin Mittasch, dass eine aus anderen Versuchen vorhandene Probe von schwedischem Magnetit (Fe₃O₄) besonders hohe Aktivität sich auszeichnete. Dabei wichtig schienen die geringen Gehalte von Alkali- Erdalkali und Aluminiumoxiden zu sein.
- In 1931 wurden Fritz Haber und Carl Bosch mit dem Nobelpreis belohnt.

Löslichkeitsprodukt

- Eine gesättigte Lösung steht mit festem Bodenkörper des gelösten Stoffes im Gleichgewicht.



- Auf das Gleichgewicht, das in homogener Phase besteht, kann das MWG angewendet werden:

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

- $[AB]$ ist die Konzentration an gelöstem, undissoziiertem AB und bei den meisten Elektrolyten ist sie unmeßbar klein. Diese Konzentration darf als konstant angesehen werden, solange Bodenkörper vorhanden ist, der mit dieser Konzentration über das linke Gleichgewicht verbunden ist. $[AB]$ wird mit der Gleichgewichtskonstante zu einer neuen Konstanten kombiniert, dem Löslichkeitsprodukt L_{AB} , K_{SP} , K_{LP} .

$$K_{SP} = [A^+] * [B^-] \quad \text{oder} \quad pK_{SP} = -\log_{10} K_{SP}$$

Löslichkeitsprodukt - Beispiel

- AgCl, $pK_{SP} = 10$.

Fall 1:

- $[Ag^+][Cl^-] = K_{SP}$; die Lösung ist gesättigt.
- Wegen $[Ag^+] = [Cl^-]$:

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{10^{-10} \text{ (mol/l)}^2} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Löslichkeitsprodukt - Beispiel

Fall 2:

- $[Ag^+][Cl^-] > K_{SP}$; werden der Lösung Ag^+ oder Cl^- zugefügt, so ist diese übersättigt. Als Folge wird soviel $AgCl$ ausfallen, bis wieder gilt:
- $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$
- z.B. Zu einer gesättigten Lösung von $AgCl$ wird Cl^- zugegeben bis $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$. Dann fällt soviel $AgCl$ aus, bis $[Ag^+] = 10^{-8} \text{ mol/l}$.

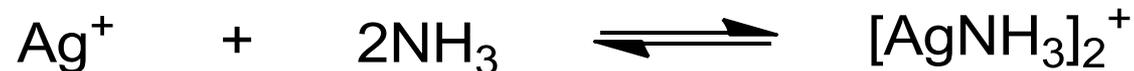
$$10^{-2} \text{ mol/l} * 10^{-8} \text{ mol/l} = 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Ein gleichionischer Zusatz setzt die Löslichkeit eines Salzes herab.

Löslichkeitsprodukt - Beispiel

Fall 3

- $[Ag^+][Cl^-] < K_{SP}$; die Lösung ist ungesättigt und kann weiteren Bodenkörper auflösen.
- Eine Verringerung von $[Ag^+]$ oder $[Cl^-]$ ergibt sich beim Verdünnen der Lösung oder durch chemische Reaktionen, in denen diese Ionen Ausgangsstoffe sind: vor allem Komplexbildungsreaktionen, z.B. Komplexierung von Ag^+ durch Ammoniak:



- Ist der entstehende Komplex stabil (wie hier), liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite und beträchtliche Mengen Bodenkörper werden aufgelöst, da in die Lösung gelangende Ag^+ -Ionen durch das Komplexbildungsgleichgewicht dem Lösungsgleichgewicht entzogen werden.

Löslichkeitsprodukt

- Für Elektrolyte anderer Zusammensetzungen gilt, z.B. für:



$$K_{SP}(A_2B_3) = [A^{3+}]^2 * [B^{2-}]^3$$

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Säure-Base-Theorien

Die Begriffe Säure und Base sind auf verschiedene Arten definiert worden.

1. Das Arrhenius-Konzept

- Eine Säure bildet H^+ -Ionen in wässriger Lösung.



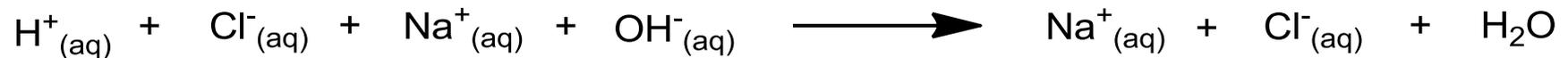
- Eine Base bildet OH^- -Ionen in wässriger Lösung.



Säure-Base-Theorien

- Die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base heißt Neutralisation. Dabei entstehen Wasser und ein Salz.

Säure + Base → Salz + Wasser



Säure-Base-Theorien

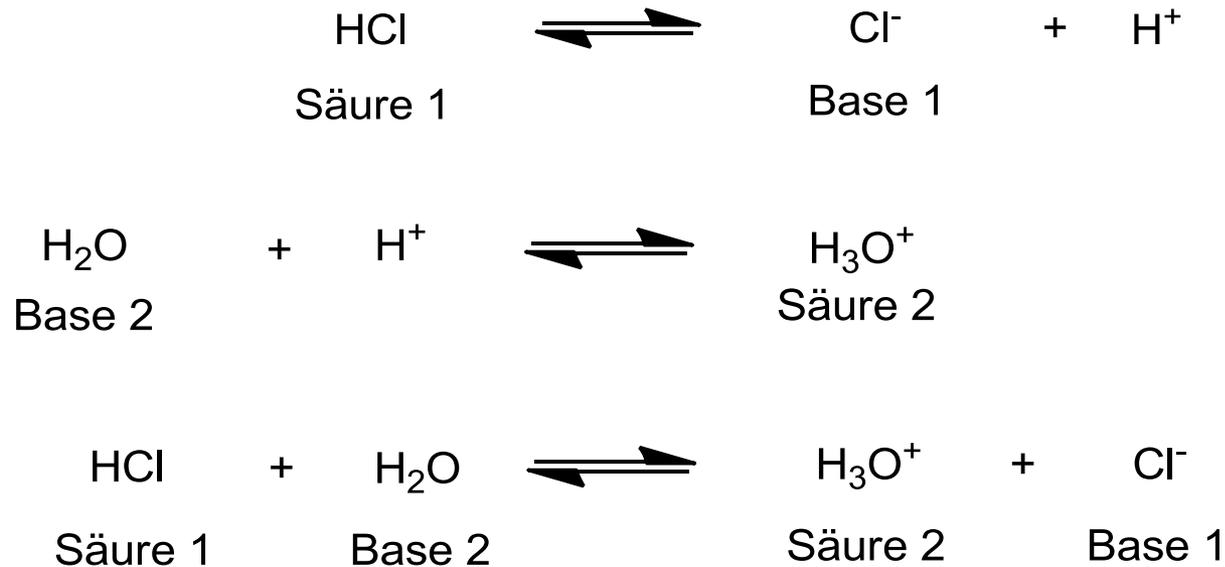
■ 2. Das Brønsted-Lowry-Konzept

- Säuren sind Protonendonatoren, Teilchen, die H⁺ -Ionen abspalten können.
- *Bei der Abgabe von Protonen wird aus der Säure ihre konjugierte Base.*
- Basen sind Protonenakzeptoren, Teilchen, die H⁺ -Ionen aufnehmen können.
- *Bei dem Aufnehmen von Protonen wird aus der Base ihre konjugierte Säure.*
- Die Säure-Base-Reaktion spielt sich zwischen zwei konjugierten Säure-Base-Paaren ab:



Säure-Base-Theorien

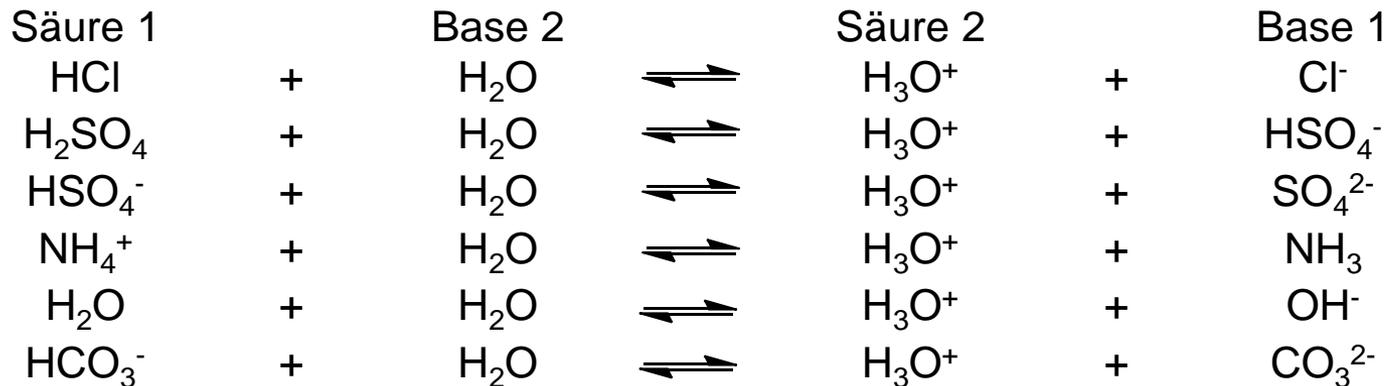
- Diese Gleichung beschreibt die Summe zwei Teilgleichungen:



- An einer Protonenübertragungsreaktion sind immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt.

Säure-Base-Theorien

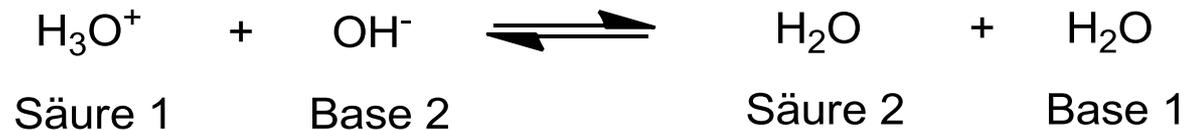
Beispiele für Säure-Base-Paare mit Wasser als Base:



- **Ampholyte** sind Moleküle und Ionen, die sowohl als Säuren wie auch als Basen auftreten können. Solche Substanzen kann man auch **amphoter** nennen.
- z.B. Das HSO₄⁻ -Ion kann von einer Säure protoniert werden, es entsteht die konjugierte Säure H₂SO₄, oder HSO₄⁻ kann ein Proton an eine Base abgeben, es entsteht die konjugierte Base SO₄²⁻.

Säure-Base-Theorien

- Die Arrhenius'sche Neutralisationsreaktion ist im Sinne dieser Definition so zu interpretieren:
- Die konjugierte Säure und die konjugierte Base des amphoteren Lösungsmittel H_2O bilden miteinander H_2O .



Das Lewis-Konzept

- Es kommt auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Basen- und Säure-Teilchen an.
- Eine Lewis-Base (eine nukleophile Substanz) stellt ein Elektronenpaar zur Bildung der kovalenten Bindung zur Verfügung.
- Die Lewis-Säure (eine elektrophile Substanz) wirkt als Elektronenpaarakzeptor.

pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers

- Der Säuregrad einer wässrigen Lösung ist durch die Konzentration an H^+ (Arrhenius) bzw. H_3O^+ (Brønsted-Lowry) gegeben. Die Einführung eines logarithmischen Maßes führt zu handlicheren Zahlenwerten. Es wird so ein pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der H^+ bzw. der H_3O^+ - Konzentration definiert:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

- In reinem Wasser liegt das Gleichgewicht (Autoprotolyse)



nahezu vollständig auf der linken Seite.

Mit dem MWG erhält man:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Ionenprodukt des Wassers

- Aufgrund des Autoprotolysegleichgewichtes ist das Produkt der Konzentrationen der H_3O^+ - und OH^- -Ionen in Wasser und auch in **verdünnten** wässrigen Lösungen konstant.

- Mit $pOH = -\log_{10}[OH^-]$
ergibt sich $pH + pOH = 14$

- Für reines Wasser gilt:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 7$$

Ionenprodukt des Wassers

- Bei abweichenden H_3O^+ bzw. OH^- Ionen-Konzentrationen ergibt sich die Konzentration aus dem Ionenprodukt. z.B $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dann gilt für $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

oder mit **pH = 2** gilt

$$\begin{aligned}
 pOH &= 14 - pH \\
 &= 14 - 2 \\
 &= 12
 \end{aligned}$$

- Für $[H_3O^+] > [OH^-]$ reagiert die Lösung sauer, pH < 7
- Für $[H_3O^+] = [OH^-]$ reagiert die Lösung neutral, pH = 7
- Für $[H_3O^+] < [OH^-]$ reagiert die Lösung basisch, pH > 7

Ionenprodukt des Wassers

- Da nur wenige H₂O-Moleküle Ionen bilden, ist die Konzentration des nicht protolysierten Wassers praktisch gleich der Gesamtkonzentration an Wasser:

$$[H_2O] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol L}^{-1} \quad (1 \text{ L H}_2\text{O} = 1000 \text{ g}; 1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g})$$

- Diese praktisch konstante Konzentration an H₂O kann daher mit der Gleichgewichtskonstanten zusammen zu einer neuen Konstante zusammengefasst werden:

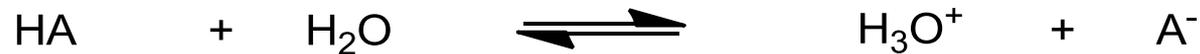
$$K * [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = K_W$$

- K_W ist das Ionenprodukt des Wassers mit dem Zahlenwert bei 25 °C:

$$K_W = 1,0 * 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad \text{oder} \quad pK_W = -\log_{10} K_W = 14$$

Säurestärke, pK_s -Wert

- Die Stärke einer Säure wird durch pK_s -Werte quantitativ erfasst.
- Für eine Säure HA in wässriger Lösung ist die Lage des Gleichgewichtes:



- durch K bestimmt:

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

- In verdünnter Lösung kann die fast konstante Konzentration von Wasser mit der Konstante K multipliziert werden:

$$K * [H_2O] = K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Säurestärke

- K_S ist die Säurekonstante (auch K_a bzw. K_A geschrieben).
- wie üblich, können wir einen pK_S -Wert definieren:

$$pK_S = -\log_{10}K_S$$

- Bei starken Säuren überwiegt die rechte Seite des Protolysegleichgewichts, der Zähler ist größer als der Nenner, $K_S > 1$ und $pK_S < 0$. Je schwächer eine Säure ist, um so größer ist ihr pK_S -Wert.
- Allgemein:
- **starke Säuren:** $pK_S < 0$
- **schwache Säuren:** $pK_S > 0$

Säurestärke

- ***Je stärker eine Säure, desto schwacher ist ihre konjugierte Base.***
- ***Je stärker eine Base, desto schwacher ist ihre konjugierte Säure.***

- z.B. HCl mit $pK_S = -6$ ist eine starke Säure, die konjugierte Base Cl^- ist dafür schwach.

- HClO_4 mit $pK_S = -9$ ist eine sehr starke Säure, die konjugierte Base ClO_4^- ist dafür sehr schwach.

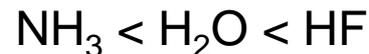
- Die Säurestärke von kovalent aufgebauten Wasserstoff-Verbindungen wird von der Elektronegativität und der Größe des Atoms, an das das Wasserstoff-Atom gebunden ist, beeinflusst.

Säurestärke - Einflüsse

1. Der Einfluss der Elektronegativität

- Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode nimmt von links nach rechts im Periodensystem zu. vgl. die zunehmenden Elektronegativitäten von $N < O < F$

- Säurestärke:



- Gegenüber Wasser ist NH_3 eine Base, HF eine Säure.

- Auch in der dritten Periode:

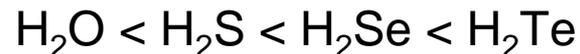
- Elektronegativitäten:** $\text{P} < \text{S} < \text{Cl}$

- Säurestärke:** $\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$

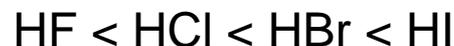
Säurestärke - Einflüsse

2. Der Einfluss der Atomgröße

- Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe des Periodensystems nimmt mit der Atomgröße zu.
- Säurestärke für Gruppe 6:



- Säurestärke für Gruppe 7:



Säurestärke - Oxosäuren

1. Die Säurestärke von Oxosäuren HO-Z nimmt mit der Elektronegativität von Z zu.

■ z.B. $\text{HOI} < \text{HOBr} < \text{HOCl}$

2. Bei Oxosäuren vom Typ $(\text{OH})_m\text{ZO}_n$ nimmt die Stärke mit dem Wert von n zu.

■ Säurestärke für $(\text{OH})_m\text{ZO}_n$ -Säuren:

n = 0	schwache Säuren:	HOCl , $(\text{HO})_3\text{B}$, $(\text{HO})_4\text{Si}$
n = 1	mittelstarke Säuren:	HOClO , HONO , $(\text{HO})_2\text{SO}$, $(\text{HO})_3\text{PO}$
n = 2	starke Säuren:	HOClO_2 , HONO_2 , $(\text{HO})_2\text{SO}_2$
n = 3	starke Säuren:	HOClO_3 , HOIO_3

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen (2)

Prof. Annie Powell

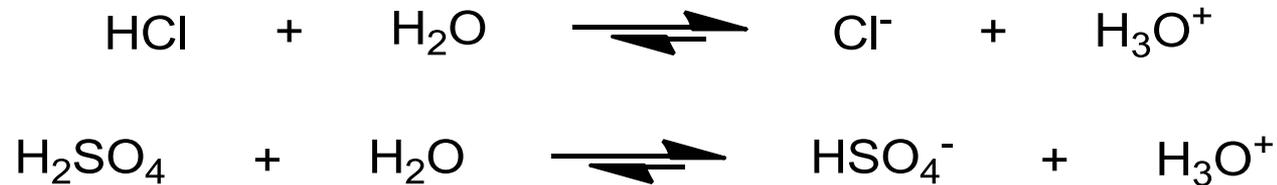
Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



pH-Wert von Säuren in Wasser

1. Starke Säuren

- Das Protolysegleichgewicht einer starken Säure ($pK_S < 0$) wie HCl oder H_2SO_4 liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite:



- Praktisch alle Säuremoleküle protonieren H_2O zu H_3O^+ .
- Pro HCl- bzw. H_2SO_4 - Molekül entsteht ein H_3O^+ -Ion.
- Die H_3O^+ -Konzentration ist daher gleich der Gesamtkonzentration **C** der Säure.

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Für den pH-Wert gilt:

$$pH = -\log_{10} C$$

- z.B. der pH-Wert einer HCl-Lösung der Konzentration 0,1 mol l⁻¹ beträgt:

$$pH = -\log_{10} 0,1 = 1$$

- und für eine HClO₄-Lösung der Konzentration 0,5 mol l⁻¹:

$$pH = -\log_{10} 0,5 = 0,3$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

2. Schwache Säuren

- Für eine schwache Säure ($pK_S > 0$) liegt das Protolysegleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. z.B. für Essigsäure ($pK_S = 4,76$):



- Hier wird die Abkürzung HAc für CH_3COOH geschrieben.

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

- Als Folge des Protolysegleichgewichts liegen gleiche molare Mengen H_3O^+ und Ac^- vor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Nach Einsetzung ergibt sich:

$$K_s = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc]} = 1,8 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Konzentration an unprotolysierter Säure entspricht ungefähr der Gesamtkonzentration **C** der Säure. Also, wegen der kleinen Protolysekonstante gilt:

$$[HAc] = C$$

- Diese Vereinfachung führt zu keinem nennenswerten Fehler für Säure mit $pK_s > 3$

$$[H_3O^+]^2 = [HAc] * K_s = C * K_s$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{C * K_s}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_s - \log_{10} C)$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Der pH-Wert einer Essigsäurelösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log_{10} C) = \frac{1}{2} * (4,74 - (-1)) = 2,87$$

- Der pH-Wert der Essigsäurelösung ist größer als der einer gleichkonzentrierten Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung ($pH = 1$). Der um etwa 2 pH-Einheiten größere Wert bei der Essigsäure bedeutet eine H_3O^+ -Ionenkonzentration, die etwa das 10^{-2} -fache, also 1/100 von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bei den starken Säuren beträgt. Die Essigsäure ist bei einer Gesamtkonzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ nur zu etwa 1 % deprotoniert.
- Mit wachsender Verdünnung steigt der Protolysegrad einer schwachen Säure, um bei unendlicher Verdünnung den Wert für starke Säuren zu erreichen.

pH-Wert von Säuren in Wasser

- vgl die pH-Werte von Säuren der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$:

- Starke Säuren:
$$pH = -\log_{10} C = -\log_{10} 10^{-3} = 3$$

- Essigsäure:
$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10} C) = \frac{1}{2} * (4,74 - (-3)) = 3,9$$

- Bei dieser größeren Verdünnung von $1/1000 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt der Unterschied der pH-Werte nur noch ≈ 1 Einheit, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ beträgt nun bei Essigsäure $\approx 1/10$, entsprechend einer Protolyse von $\approx 10 \%$ der Essigsäuremoleküle.

- Bei dieser größeren Verdünnung von $1/1000 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt der Unterschied der pH-Werte nur noch ≈ 1 Einheit, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ beträgt nun bei Essigsäure $\approx 1/10$, entsprechend einer Protolyse von $\approx 10 \%$ der Essigsäuremoleküle.

Mehrprotonige Säuren

- Mehrprotonige Säuren enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoff-Atom pro Molekül, z.B. Schwefelsäure H_2SO_4 und Phosphorsäure H_3PO_4 . Sie dissoziieren schrittweise, jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante mit K_{S1} , K_{S2} , ..., K_{SN} bezeichnet mit der Abfolge der Zahlenwerte: $K_{S1} > K_{S2} > \dots > K_{SN}$
- Das erste Proton wird am leichtesten abgegeben, die Abtrennung des zweiten Protons von dem negativ geladenen Ion geht weniger leicht und noch schwieriger wird die Abtrennung von weiteren Protonen von mehrfach geladenen Ionen.

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Hydroxiden wie NaOH, KOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoziieren in Wasser vollständig gemäß:



- Eine NaOH-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ enthält daher $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ OH}^-$ -Ionen. Mit $pOH = -\log_{10}[\text{OH}^-]$ und $pH + pOH = 14$ ergibt sich:

$$pOH = -\log_{10} 0,1 = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$$

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Analog für eine Ca(OH)_2 -Lösung der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ wegen der Bildung von 2 OH^- -Ionen aus einer Formeleinheit:

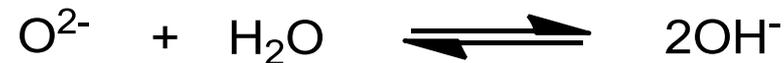
$$[\text{OH}^-] = 0,002 \text{ mol l}^{-1}$$

$$pOH = -\log_{10} 0,002 = 2,7$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,7 = 11,3$$

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Bei der Auflösung von Oxiden in Wasser findet die folgende Protolyse statt:



- z.B. das “Löschen” (Umsetzen mit Wasser) von gebranntem Kalk:



- Beim Auflösen von 0,001 mol CaO in 1 l Wasser ergibt sich also eine Lösung mit dem gleichen pH-Wert wie bei der Ca(OH)₂-Lösung.

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- In einer wässrigen Lösung von NaOH liegen $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ - und OH^- -Ionen vor. Hydratisierte Kationen – vor allem Kationen mit einem Metall höherer Ladung – können aber auch als Protonendonatoren wirken, wenn sie mit Wasser als Base Protolysegleichgewichte der Art

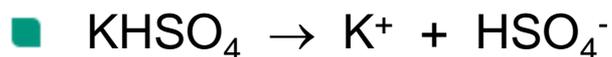
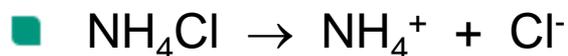
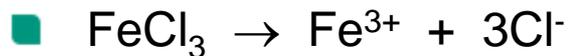
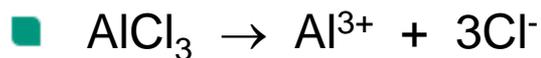


bilden. Der pH-Wert wird hierdurch erniedrigt.

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

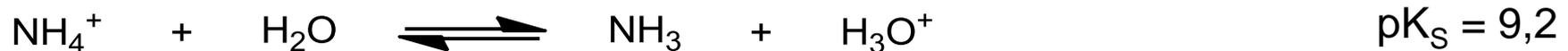
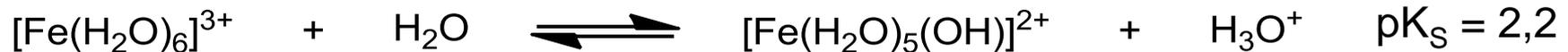
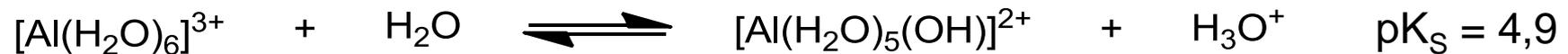
1. Salze mit schwach sauer reagierendem Kation oder Anion

■ Salze wie AlCl_3 , FeCl_3 , NH_4Cl oder KHSO_4 dissoziieren in Wasser:



Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Hydratisierte K^+ - und Cl^- -Ionen sind so schwach sauer bzw. basisch, dass deren Protolyse den pH-Wert der Lösung praktisch nicht beeinflusst. Die übrigen Ionen sind in hydratisierter Form schwache Brønsted-Säuren, die entsprechend ihrem pK_S -Wert Wasser zu H_3O^+ protonieren können:



Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Der pH-Wert der Lösungen errechnet sich auf die gleiche Weise wie bei schwachen Säuren:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10}C)$$

- Für Lösungen der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich:

- AlCl_3 $pH = \frac{1}{2}(4,9 - (-1)) = 3,0$

- FeCl_3 $pH = \frac{1}{2}(2,2 - (-1)) = 1,6$

- NH_4Cl $pH = \frac{1}{2}(9,2 - (-1)) = 5,1$

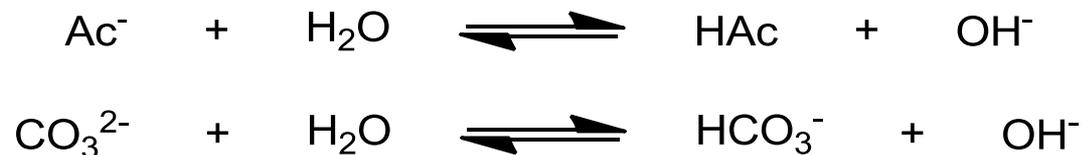
- KHSO_4 $pH = \frac{1}{2}(1,9 - (-1)) = 1,5$

- Die Werte für FeCl_3 und KHSO_4 sind mit einem größeren Fehler behaftet, da die pK_S -Werte schon so klein sind, dass die Näherung „schwache Säure“ nicht voll zulässig ist.

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

2. Salze mit schwach basisch reagierendem Anion

- Lösungen von Salzen wie Natriumacetat, NaAc, oder Natriumcarbonat (Soda), Na_2CO_3 , weisen pH-Werte im basischen Bereich auf. Die folgenden Protolyse-Gleichgewichte sind dabei wichtig:



- Hier können wir eine Basekonstante, analog der Säurekonstante, definieren:

Acetat:

$$K_B = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Carbonat:

$$K_B = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Analog gilt weiter:

$$pK_B = -\log_{10}K_B$$

- pK_B –Werte sind selten tabelliert, da sie aus dem pK_S -Wert der konjugierten Säure leicht errechnet werden können. Für ein konjugiertes Säure-Base-Paar HA/A^- gilt:

$$K_{S,HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_{B,A} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

- Multipliziert ergibt:

$$K_{S,HA} * K_{B,A} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} * \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Also:

$$pK_S + pK_B = 14$$

- z.B. der pK_B -Wert für Acetat:

$$pK_{B,Ac} = 14 - pK_{S,HAc} = 14 - 4,74 = 9,26$$

- Der weitere Formalismus entspricht dem Vorgehen bei schwachen Säuren, wobei für schwache Base $pK_B > 0$, für starke $pK_B < 0$.

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log_{10} C)$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

z.B. pH-Wert einer Soda-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

$$pK_{B, CO_3} = 14 - pK_{S, HCO_3} = 14 - 10,4 = 3,6$$

- Das Carbonat-Ion ist mit diesem Wert eine schwache Base:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10} C) = \frac{1}{2}(3,6 - (-1)) = 2,3$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,3 = 11,7$$

3. Neutralbasen

- Die für Anionbasen entwickelten Formeln gelten auch für Neutralbasen wie Ammoniak, NH_3 .

z.B. Berechnung des pH-Wertes einer wässrigen $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ Ammoniak-Lösung:

$$pK_{B, \text{NH}_3} = 14 - pK_{S, \text{NH}_4} = 14 - 9,2 = 4,8$$

- Dementsprechend ist Ammoniak eine schwache Base, es gilt:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10} C) = \frac{1}{2}(4,8 - (-2)) = 3,4$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,4 = 10,6$$

Pufferlösungen und Indikatoren

- Pufferlösungen sind Gemische aus einer schwachen Säure und der konjugierten schwachen Base, HA/A⁻. Beispiele:

Puffergemisch	HA	A ⁻
HAc + NaAc	HAc	Ac ⁻
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺ + NH ₃	HNH ₃ ⁺	NH ₃ ⁰⁻
H ₂ CO ₃ + HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻

- Puffergemische dienen dazu, den pH-Wert einer Lösung weitgehend konstant zu halten, auch wenn Säure oder Base zugefügt wird oder wenn diese im Verlauf einer chemischen Reaktion entsteht.

Pufferlösungen und Indikatoren

- Bei einem Puffergemisch werden hinzukommende H_3O^+ -Ionen die schwache Base protonieren:



- und hinzukommende OH^- -Ionen die schwache Säure deprotonieren:



- Sowohl H_3O^+ - als auch OH^- -Ionen werden vom Puffergemisch gebunden.
- Der pH-Bereich, in dem ein Puffer wirksam ist, ergibt sich aus dem K_s -Wert der Säure:

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_s * [HA]}{[A^-]} \quad pH = pK_s - \log_{10} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Pufferlösungen und Indikatoren

- Die größte Pufferwirkung zeigt ein 1:1-Gemisch aus Säure und konjugierter Base.
- Wegen $[HA] = [A^-]$
gilt für den pH-Wert:

$$\begin{aligned} pH &= pK_S - \log_{10} \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_S - \log_{10} 1 \\ &= pK_S - 0 \end{aligned}$$

Also $pH = pK_S$.

Pufferlösungen und Indikatoren

- Wird das Verhältnis $[HA]/[A^-]$ durch Zufügung von H_3O^+ oder OH^- verändert, so ist die Änderung des pH-Wertes klein, solange der Puffer nicht erschöpft ist. In der Praxis ist der Bereich von $pK_S - 1$ bis $pK_S + 1$ der nutzbare Pufferbereich. So puffern die oben genannten Puffersysteme wirksam im Bereich von ± 1 um die folgenden pH-Werte (= pK_S -Werte der Säuren):

HAc + NaAc	4,7
$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	7,1
$NH_4^+ + NH_3$	9,2
$H_2CO_3 + HCO_3^-$	6,5

- Der pH-Wert eines Puffergemischs ist **nicht** von der Gesamtkonzentration der Komponenten abhängig, sondern nur vom **Verhältnis** der Konzentrationen.
- Die Gesamtkonzentration bestimmt aber die **Pufferkapazität**.

Pufferkapazität - Beispiele

- Zu
- a) 1 l reinem Wasser,
 - b) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils 0,011 mol l⁻¹ HAc und NaAc
 - und c) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils 0,11 mol l⁻¹ HAc und NaAc

wird jeweils 1 ml konzentrierte Salzsäure ($C = 10 \text{ mol l}^{-1}$) gegeben. Dies entspricht einer zugebenen Menge von 0,01 mol HCl. Wie ändern sich die pH-Werte?

- Das Protolyse-Gleichgewicht liegt praktisch auf der rechten Seite:



- Nach der HCl-Zugabe wird die Essigsäuremenge um 0,01 mol erhöht und die Acetat-Menge um 0,01 mol erniedrigt.

Pufferkapazität - Beispiele

	$\text{pH}_{\text{vorher}}$	$\text{pH}_{\text{nachher}}$	ΔpH
a)	7	$-\log_{10}C = 2,0$	5
b)	4,7	$4,7 - \log_{10}(0,021/0,001) = 3,4$	1,3
c)	4,7	$4,7 - \log_{10}(0,12/0,10) = 4,6$	0,1

Indikatoren

- Indikatoren sind Farbstoffe, die in einem charakteristischen pH-Bereich, dem ***Umschlagsbereich***, ihre Farbe verändern.

Indikator	Umschlagsbereich	Farbe im Sauren	Farbe im Basischen
Lackmus	5,0 – 8,0	rot	blau
Methylrot	4,4 – 6,2	rot	gelb
Phenolphthalein	8,2 – 10,0	farblos	violett

- Indikatoren sind farbige schwache Säuren oder Basen, deren konjugierte Formen eine andere Farbe aufweisen.



Indikatoren

- Am Umschlagspunkt liegt ein 1:1-Gemisch der beiden Formen $HInd$ und Ind^- vor. Die Puffergleichung ergibt die Beziehung zwischen dem pH-Wert des Umschlagspunktes und dem pK_S -Wert der sauren Form des Indikators:

$$pH_{Ump} = pK_{S, HInd} - \log_{10} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Für $[HInd] = [Ind^-]$ gilt:

$$pH = pK_S$$

- Wie auch bei Puffern gilt, daß in einem Bereich von ± 1 um den Umschlagspunkt das Verhältnis $[HInd] / [Ind^-]$ zwischen 10 und 0,1 variiert. So ist für den Umschlagsbereich meist ein pH-Bereich von ≈ 2 angegeben.
- Geschickt gewählte Mischungen von Indikatoren dienen als Universalindikatoren zur pH-Bestimmung bei unbekanntem wässrigen Lösungen.

Lewis-Säuren und -Basen, Komplexverbindungen

- Viele Brønsted-Basen können nicht nur eine Bindung zu H^+ aufbauen, wobei die konjugierte Säure entsteht, sondern auch zu anderen positiv geladenen Ionen; die chemische Bindung erfolgt dabei durch ein freies Elektronenpaar aus der Valenzschale der Base (dative oder koordinative Bindung). Verbindungen, die so zustande gekommen sind, nennt man Komplexverbindungen
- Das Lewis-Säure-Base-Konzept ist ein Versuch, die Gemeinsamkeiten zwischen Komplexbildungsreaktion und Brønsted-Säure-Base-Reaktionen hervorzuheben. Danach ist eine Lewis-Base ein Molekül oder Ion mit einem freien Elektronenpaar in der Valenzschale. Eine Lewis-Säure ist ein Teilchen mit einer Elektronenpaarlücke und kann so eine dative Bindung einer Base annehmen.
- Alle Brønsted-Basen sind auch Lewis-Basen, der wesentliche Unterschied tritt bei der Säuredefinition auf: H^+ ist ebenso wie Metallionen eine Lewis-Säure, nach Brønsted aber nur das von einer Säure abgegebene Teilchen.

Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

- Das auf Wasser bezogene Säure-Base-Konzept von Arrhenius kann auf andere Lösungsmittel erweitert werden. Hier ist die Säure eine Substanz, die in der Lösung das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet. Eine Base bildet das charakteristische Anion des Lösungsmittels. Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base, der Neutralisation, entsteht das Lösungsmittel als eines der Reaktionsprodukte.

Beispiele:



Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

Lösungsmittel	saures Ion	basisches Ion	typische Säure	typische Base
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	HCl	NaOH
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂
H ₂ NOH	H ₃ NOH ⁺	HNOH ⁻	[H ₃ NOH]Cl	K[HNOH]
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	HCl	CH ₃ COONa
SO ₂	SO ²⁺	SO ₃ ²⁻	SOCl ₂	Cs ₂ SO ₃
N ₂ O ₄	NO ⁺	NO ₃ ⁻	NOCl	AgNO ₃
COCl ₂	COCl ⁺	Cl ⁻	[COCl]AlCl ₄	CaCl ₂

Grundlagen der Chemie

Redox-Reaktionen

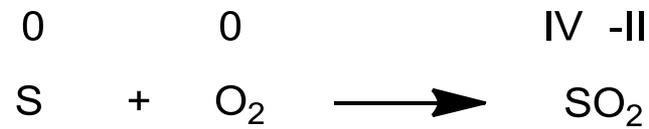
Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie

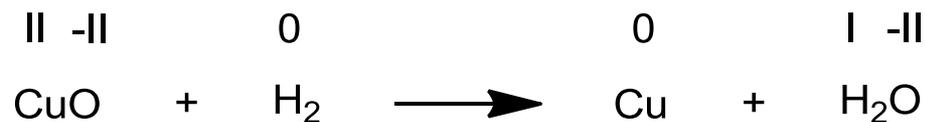
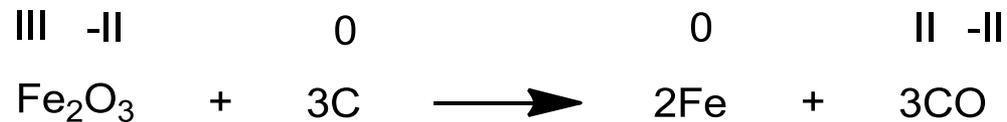


Oxidation und Reduktion

- **Oxidation** – ursprünglich die Aufnahme von Sauerstoff, z.B. die Verbrennung von Magnesium oder Schwefel:



- **Reduktion** – ursprünglich der Entzug von Sauerstoff, z.B. bei der Gewinnung von Eisen und Kupfer aus den Oxiden:



Oxidation und Reduktion

- Die **Oxidationszahlen** der Elemente werden
 - bei der **Aufnahme** von Sauerstoff **größer**,
 - bei der **Abgabe** von Sauerstoff **kleiner**.

- Das Gleiche ergibt sich auch bei der Reaktion mit anderen Nichtmetallen wie Chlor:



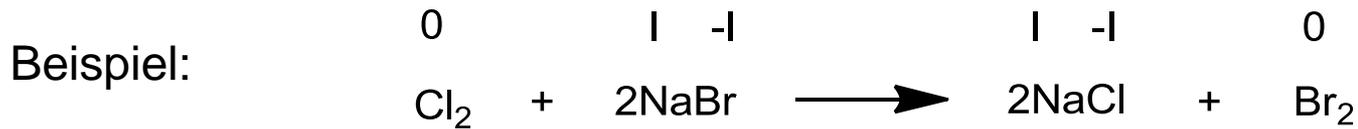
- Magnesium wird auch hier in die Oxidationsstufe II überführt. In beiden Fällen werden die beiden Valenzelektronen des Magnesiums entfernt. Jetzt können wir die Begriffe Oxidation und Reduktion allgemeiner definieren:

Oxidation - Elektronen werden abgegeben, die Oxidationszahl erhöht sich.

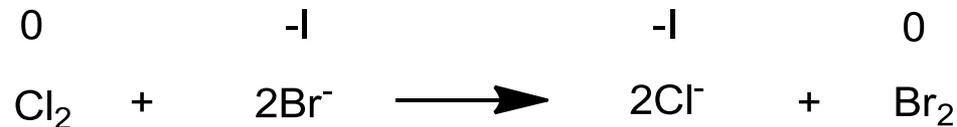
Reduktion - Elektronen werden aufgenommen, die Oxidationszahl erniedrigt sich.

Oxidation und Reduktion

- Chemische Reaktionen, bei denen Oxidationen und Reduktionen stattfinden, sind an der Änderung von Oxidationszahlen zu erkennen.



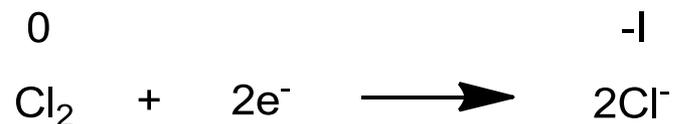
- Ohne das an der Reaktion unbeteiligte Na^+ :



- Hier wird Br^- durch die Abgabe eines Elektrons oxidiert:



- Chlor wird durch die Annahme eines Elektrons reduziert:



Oxidation und Reduktion

- Allgemein gilt:



- Reduzierte und oxidierte Form bilden ein Redoxpaar; $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ und $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ sind Redoxpaare.
- Solche Reaktionen, bei denen eine Elektronenübertragung stattfindet, nennt man **Redoxreaktionen**. Hier sind immer zwei **Redoxpaare** beteiligt.

Redoxgleichungen

- Multiplizieren mit den angegebenen Faktoren ergibt zwei Teilgleichungen mit jeweils 10 e⁻; mit der so ausgeglichenen Elektronenbilanz können die Teilgleichungen addiert werden und zwar wird die Summe der Ausgangsstoffe und die Summe der Endstoffe der beiden Gleichungen gebildet:



- Beachte:
 Die **Summe der Ladungen** auf jeder Seite der Gleichung muss gleich sein. Auf die Seite mit überschüssiger negativer Ladung werden im Fall einer sauren Lösung H₃O⁺ -Ionen zugefügt, im Fall einer basischen Lösung werden OH⁻ -Ionen auf die Seite mit geringerer negativer Ladung zugefügt. Die **Zahl der Atome jeder Atomsorte** muss auf beiden Seiten der Gleichung gleich sein; der Ausgleich erfolgt durch Wasser.

Grundlagen der Chemie

Elektrochemie

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elektrischer Strom

- Ein elektrischer Strom ist ein Fluß von elektrischer Ladung: z.B. in Metallen sind Elektronen die Träger des elektrischen Stromes. Werden an einem Ende eines Metalldrahtes Elektronen hineingedrückt, so schieben diese die Elektronen im Draht vor sich her und am anderen Ende des Drahtes treten Elektronen aus – elektrische Neutralität bleibt gewahrt (die Zahl der pro Zeiteinheit eintretenden und austretenden Elektronen ist gleich).
- Der Elektronenfluss ist ähnlich einer Strömung einer Flüssigkeit.
- Der Druck mit dem die Elektronen in den Draht gezwungen werden, wird elektrische Spannung oder **elektrisches Potential** genannt.
- **Elektrisches Potential** wird in **Volt V** gemessen

Elektrischer Strom

- Die Einheit für die **elektrische Ladung** (Ladungsmenge) ist das **Coulomb C**.
- Die **Stromstärke** wird in **Ampere A** gemessen. 1 Ampere entspricht dem Fluß von 1 Coulomb pro Sekunde.
- Um eine Ladung von 1 Coulomb gegen ein Potential von 1 Volt zu bewegen, muß eine Energie von 1 Joule aufgebracht werden.

$$1 J = 1 V * C$$

Elektrolyse

- Metalle setzen dem Stromfluß einen Widerstand entgegen, der mit den Schwingungen der Metall-Ionen um ihre Gitterpunkte zusammenhängt; die schwingenden Ionen behindern die Elektronen in ihrer Bewegung.
- Bei Steigender Temperatur nimmt die thermische Schwingung zu und mit ihr der elektrische Widerstand. Je größer der Widerstand, desto höher ist das benötigte Potential, um eine bestimmte Stromstärke aufrechtzuerhalten. Nach dem Ohmschen Gesetz für ein Potential E , einen Widerstand R und eine Stromstärke I :

$$E = R * I$$

- Der **Widerstand** wird in **Ohm** Ω gemessen.

$$1 \Omega = 1 V/A$$

- Die **Leitfähigkeit** ist der Kehrwert des Widerstands. Sie wird in **Siemens** S gemessen.

$$1 S = 1 \Omega^{-1}$$

Elektrolytische Leitung

- Beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte wird die Ladung durch Ionen getragen. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können. Die **elektrolytische Leitung** erfolgt deshalb in **Lösungen von Elektrolyten** oder in **geschmolzenen Salzen**.

- *Dabei treten chemische Veränderungen der beteiligten Ionen auf.*

Beispiel - Elektrolyse einer Schmelze von Natriumchlorid

- In die Schmelze tauchen zwei inerte Elektroden. Eine Spannungsquelle drückt Elektronen in die linke Elektrode, die deshalb als negativ geladen angesehen werden kann. Die Elektrode wird die Kathode genannt. Aus der rechten, positiven Elektrode, die Anode, werden Elektronen abgezogen.
- Im elektrischen Feld zwischen den Elektroden werden die positiven Na^+ -Ionen (Kationen) von der negativ geladenen Kathode angezogen und die negativen
- Cl^- -Ionen (Anionen) werden von der positiv geladenen Anode angezogen.
- Die **Kationen** wandern zur **Kathode**.
- Die **Anionen** wandern zur **Anode**.

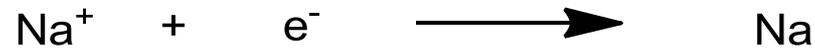
Elektrolyse

- Damit der Ladungstransport über die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt erfolgen kann, muss eine chemische Spezies im Elektrolyten Elektronen aus der Kathode übernehmen und somit reduziert werden.
- An der Anode muss eine andere Spezies Elektronen abgeben und somit oxidiert werden.

Elektrodenprozesse am Beispiel NaCl

■ Kathoden-Prozess

Die Na^+ -Ionen nehmen an der Kathode Elektronen auf und werden zu Na-Atomen **reduziert**.



■ Anoden-Prozess

Chlorid-Ionen werden an der Anode zu Cl-Atomen **oxidiert**. Die bilden dann Cl_2 -Molekülen.



■ Gesamtvorgang



■ Der Gesamtvorgang wird **Elektrolyse** genannt.

Konventionen zu Elektrodenprozessen

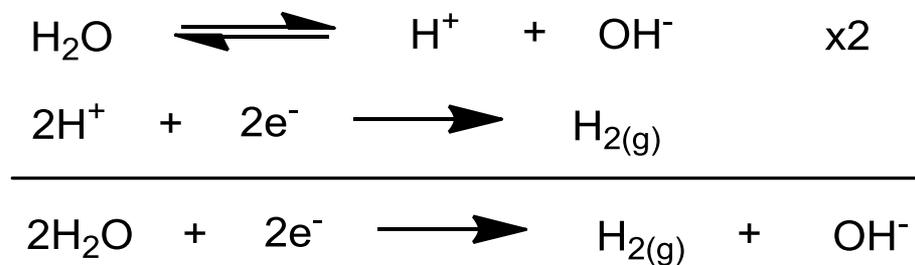
	Kathode	Anode
angezogene Ionen	Kationen	Anionen
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktion	Reduktion	Oxidation
Pole bei Elektrolyse	–	+
Pole bei galvanischer Zelle	+	–

Elektrolyse

- Durch Elektrolyse von geschmolzenem NaCl werden metallisches Natrium und Chlorgas technisch hergestellt. Auf die gleiche Art werden andere reaktionsfähige Metalle wie K und Ca hergestellt. ***Diese Metalle kann man nicht durch Elektrolyse von Salzen in wässriger Lösung erhalten:*** Wasser ist an den Elektrodenprozessen beteiligt.

1. Elektrolyse einer NaCl-Lösung

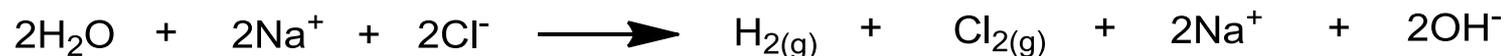
- ***Kathoden-Prozess:***



- ***Anoden-Prozess:***



- ***Gesamtreaktion:***



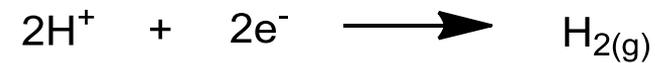
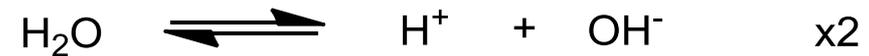
Elektrolyse

- Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl wird das Anion des Elektrolyten entladen, das Kation jedoch nicht.
- An der Kathode werden H^+ -Ionen entladen, Wasserstoff wird abgeschieden und außerdem bilden sich OH^- -Ionen.
- An der Anode werden die Cl^- -Ionen entladen und Chlorgas scheidet sich ab.
- Die Na^+ -Ionen bleiben unverändert in der Lösung. In dem Maß, wie Cl^- -Ionen aus der Lösung entfernt werden, bilden sich die OH^- -Ionen, und am Schluss enthält die Lösung nur noch Na^+ - und OH^- -Ionen. Durch Eindampfen der Lösung wird festes NaOH erhalten. Der Prozess dient zur technischen Herstellung von Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxid.

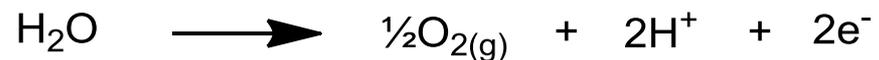
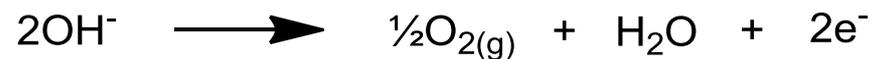
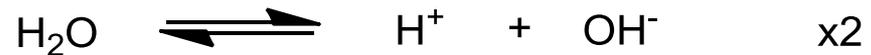
Elektrolyse

2. Elektrolyse einer Na₂SO₄-Lösung

■ *Kathoden-Prozess:*

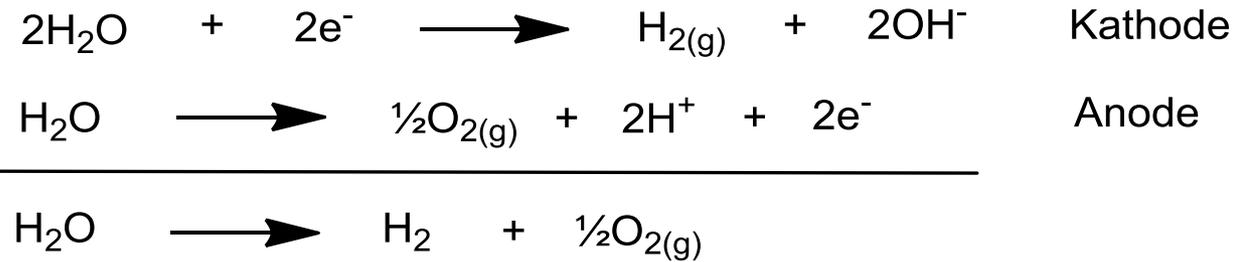


■ *Anoden-Prozess:*



Elektrolyse

- **Gesamtreaktion an Kathode und Anode:**



- Insgesamt wird Wasser in seine Elemente zerlegt.

Elektrolyse

3. Elektrolyse einer CuSO_4 -Lösung und einer CuCl_2 -Lösung

- Bei der Elektrolyse einer wässrigen CuSO_4 -Lösung zwischen inerten Elektroden erfolgt der Ladungstransport in der Lösung durch Cu^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen, von denen nur die Cu^{2+} -Kationen entladen werden. Der Anodenprozess ist der gleiche wie bei der Natriumsulfat-Lösung.



- Bei der Elektrolyse einer CuCl_2 -Lösung werden sowohl die Kationen wie die Anionen des Kupferchlorids entladen. Es wird Kupfermetall und Chlorgas abgeschieden.



Elektrochemie - Versuche

- Galvanische Elemente
- Daniell-Element
 - Normalpotential, die Spannungsreihe
- Passivierung
- Lokalelement/Korrosion

Galvanische Elemente

- Ein galvanisches Element dient als eine elektrische Stromquelle.
- Die Reaktion von Zink-Metall mit Cu(II)-Ionen in wässriger Lösung ist eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden. Wie üblich kann man sich die Reaktion in zwei Halbreaktionen zerlegt denken. Man kann aber auch die Halbreaktionen tatsächlich räumlich getrennt an den Elektroden einer galvanischen Zelle ablaufen lassen.
- **Daniell-Element**

Die Halbzelle auf der linken Seite besteht aus einer Zn-Elektrode, die in eine ZnSO ₄ -Lösung taucht.	Die Halbzelle auf der rechten Seite besteht aus einer Cu-Elektrode, die in eine CuSO ₄ -Lösung taucht.
Anode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Kathode: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Galvanische Elemente

- Die beiden Halbzellen sind durch eine poröse Wand getrennt, die eine Vermischung der Lösungen verhindert aber den Durchtritt von Ionen gestattet.
- Wenn die beiden Elektroden über einen Draht elektrisch leitend miteinander verbunden werden, fließen Elektronen von der Zn-Elektrode zur Cu-Elektrode.
- An der Zn-Elektrode wird Zink-Metall zu Zn(II)-Ionen **oxidiert**. Die entstehenden Elektronen verlassen das Daniell-Element durch diese Elektrode und diese wird Minuspol genannt. Da eine Oxidation stattfindet, ist diese auch die Anode (vgl. Tabelle oben) der Zelle.
- Die Elektronen fließen durch den Draht zur Cu-Elektrode, wo sie die Reduktion von Cu(II)-Ionen zu Kupfer-Metall bewirken. Kupfer scheidet sich auf dieser Elektrode ab. Die Elektronen fließen in die Zelle ein - die Elektrode wird der Pluspol oder Kathode genannt.

Galvanische Elemente

- Außerhalb der Zelle fließen die Elektronen vom Minus- zum Pluspol. Innerhalb der Zelle erfolgt der Stromfluss durch Ionenbewegung. Die Anionen müssen von der Kathode zur Anode und die Kationen in umgekehrter Richtung wandern.
- Von der Anode werden Zn(II)-Ionen an die Lösung abgegeben.
- An der Kathode werden Cu(II)-Ionen aus der Lösung entfernt.
- Die poröse Trennwand verhindert die mechanische Vermischung der Lösungen. Wenn die Cu(II)-Ionen in Kontakt mit der Zn-Elektrode kämen, käme es zur direkten Übertragung von Elektronen und kein Strom würde durch den Draht fließen.

Galvanische Elemente

- Die ohne Stromfluss gemessene Spannung des galvanischen Elementes ist die **Elektromotorische Kraft** EMK der Zelle. Aufgrund dieser Potentialdifferenz kann die galvanische Zelle Arbeit leisten.
- Die Zelle wird auch funktionieren, wenn im Anodenraum ein anderer Elektrolyt als ZnSO_4 und wenn ein anderes Metall als Kupfer als Kathode dienen wurde.
- Es ist auch möglich ein galvanisches Element aus Halbzellen, in denen Redoxpartner von Nichtmetallen beteiligt sind herzustellen.

Die elektromotorische Kraft

- Je größer die Tendenz zum ablaufen der chemischen Reaktion in der Zelle ist, desto größer ist ihre EMK. **Sie hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und von der Temperatur ab.**
- Die Standard-EMK ΔE^0 bezieht sich auf die EMK einer Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen und wird auch für 25 °C angegeben.
- Bei dem Daniell-Element ist das Zink oxidiert worden und das Kupfer reduziert. Warum?
- Die Spannungsreihe

Elektrodenpotentiale

- Die gemessene EMK einer Zelle ist die Differenz der Potentiale der beiden Halbzellen ΔE^0 . Um Potentialdifferenzen zwischen beliebigen Kombinationen zweier Halbzellen berechnen zu können, wurde eine Standard-Halbzelle definiert und deren Potential zu 0 V festgelegt. Als Standard-Zelle wurde die **Normalwasserstoffelektrode NWE** eingeführt.
- In dieser Halbzelle wird eine plattinierte Platinelektrode in eine Lösung von H_3O^+ -Ionen getaucht und mit H_2 -Gas umspült. Es wird unter Standardbedingungen gemessen.
- ***Das Normalpotential E^0 einer Halbzelle ist die EMK der galvanischen Zelle, die sich bei der Kombination dieser Halbzelle mit der NWE ergibt.***
- z.B. Das Wasserstoff-Zink-Element

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Für die NWE hat man willkürlich das Elektrodenpotential $E^0 = 0,00 \text{ V}$ festgelegt.
- Wenn das Normalpotential einer gegebenen Halbzelle mit einem positiven Vorzeichen angegeben wird, heißt es, dass die Elektrode der Pluspol (Kathode) im Vergleich zur NWE ist. Ein positives Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur NWE eine Reduktion freiwillig abläuft:



- Die Reaktion läuft freiwillig von **links** nach **rechts**.

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Wenn das Normalpotential einer gegebenen Halbzelle mit einem negativen Vorzeichen angegeben wird, heißt es, daß die Elektrode der Minuspol (Anode) im Vergleich zur NWE ist. Ein negatives Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur NWE eine Oxidation freiwillig abläuft:



- Die Reaktion läuft freiwillig von **rechts** nach **links**.

Beachte:

Das Vorzeichen für das Normalpotential bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess. Man spricht deshalb von **Reduktionspotentialen**.

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Die gemessenen Normalpotentialen werden nach zunehmenden positiven Elektrodenpotential geordnet und so ergibt sich die **Spannungsreihe**.
- Die Spannungsreihe kann auch schematisch dargestellt werden, wobei die EMK einer beliebigen galvanischen Zelle aus zwei Standard-Elektroden abgelesen werden kann.
- z.B. für das Daniell-Element:

$$E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$

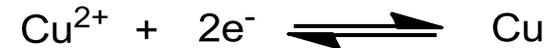
Schematische Darstellung der Spannungsreihe für einige Standard-Elektroden

↑ E^0/V

+0,80



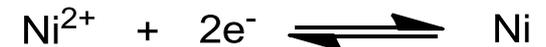
+0,34



0,00



0,25

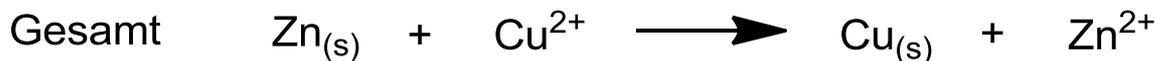


-0,76



Normalpotential, die Spannungsreihe

- In einer galvanischen Zelle läuft immer ein **Redoxprozess** ab. Will man die Reaktionsgleichung der Gesamtreaktion als Summe zweier Halbreaktionen formulieren, so ist die an der Anode ablaufende Halbreaktion in umgekehrter Reihenfolge anzugeben. Das zugehörige Normalpotential wird mit umgekehrten Vorzeichen berücksichtigt ($-E^0$, Anode). Addition der Werte ergibt dann die EMK, z.B. bei dem Daniell-Element:



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

Normalpotential, die Spannungsreihe

- Mit Hilfe von Normalpotentialen kann man Aussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen auch außerhalb von elektrochemischen Zellen machen.
- Ein ***Oxidationsmittel*** nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert.
- ***Je positiver das Normalpotential ist, desto stärker oxidierend wirkt es.***
- Beispiele: F_2 , MnO_4^- , Cl_2 , $Cr_2O_7^{2-}$
- Ein ***Reduktionsmittel*** gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert.
- ***Je negativer das Normalpotential ist, desto stärker reduzierend wirkt es.***

Normalpotential, die Spannungsreihe

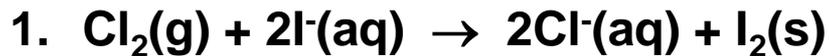
- Beispiele: Li, Na, K, Ca, Ba
- Wenn alle beteiligten Substanzen einer Reaktion mit der Aktivität 1 anwesend sind, zeigen die Normalpotentiale an, ob die Reaktion ablaufen wird. Wenn die EMK der Gesamtreaktion positiv ist, kommt es zur Reaktion.
- ***Das Normalpotential, das zum Oxidationsmittel gehört, muss positiver sein als dasjenige, das zum Reduktionsmittel gehört.***
- Die H^+ -Ionen einer Säure (mit Ionenaktivität von 1) können nur solchen Metalle oxidieren, deren Normalpotential negativ ist. Die werden ***unedle Metalle*** genannt. Die ***edlen Metalle*** mit positiven Normalpotentialen werden von Säuren nicht angegriffen.

Edle Metalle $E^0 > 0$

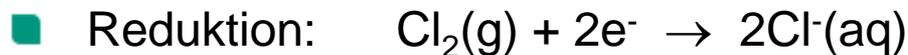
Unedle Metalle $E^0 < 0$

Beispiele

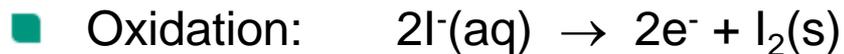
- Werden folgende Reaktionen freiwillig ablaufen?



- Halbreaktionen:



$$E^0 = +1,36 \text{ V}$$

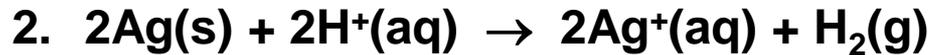


$$\underline{-E^0 = -0,54 \text{ V}}$$

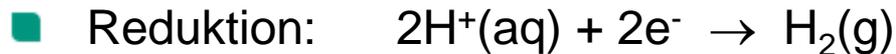
$$\text{EMK} = +0,82 \text{ V}$$

- Die EMK ist positiv, die Reaktion läuft ab. $E^0(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) > E^0(\text{I}_2|\text{I}^-)$, Chlor ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Iod.

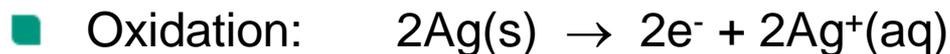
Beispiele



■ Halbreaktionen:



$$E^0 = 0,00 \text{ V}$$



$$\underline{-E^0 = -0,80 \text{ V}}$$

$$\mathbf{EMK = -0,80 \text{ V}}$$

■ Die EMK ist negativ, die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Die entgegengesetzte Reaktion (Reduktion von Ag^+ mit H_2) würde ablaufen.

Grundlagen der Chemie

Elektrochemie Teil 2

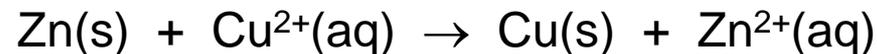
Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Die von einer galvanischen Zelle abgegebene elektrische Energie errechnet sich aus der EMK der Zelle mal der abgegebenen Elektrizitätsmenge. Bei dem Daniell-Element z.B. werden Cu^{2+} -Ionen durch die zwei abgegebenen Elektronen von Zink zu Kupfermetall reduziert. Wenn ein Mol Zink und ein Mol Cu(II) -Ionen reagieren, wird eine Elektrizitätsmenge von zwei Mol Elektronen übertragen:



- Allgemein für eine Anzahl Mol Elektronen n gilt:

$$\begin{aligned} \text{Elektrizitätsmenge} &= n * NA * e = n * 6,023 * 10^{23} * 1,6021 * 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{mol}} \\ &= n * 96524 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

mit 96524 C/mol ($\approx 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$) = 1 Faraday (1 F).

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Die erzeugte elektrische Energie W für das Daniell-Element beträgt:

$$\begin{aligned}W &= 2F * \Delta E = 2 * 96500 \frac{C}{mol} * 1,10 V \\ &= 212 * 10^3 CV/mol \\ &= 212 kJ/mol\end{aligned}$$

- Hier wurde die reversible EMK ΔE^0 des Standard-Daniell-Elements verwendet und der errechnete Wert von 212 kJ/mol ist die **maximale** Arbeit, die mit einer Zelle dieser Art geleistet werden kann.
- Die maximale Arbeit, die mit einer chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck geleistet werden kann, entspricht der **Abnahme** der freien Enthalpie des Systems.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Eine chemische Reaktion läuft freiwillig ab, wenn die Änderung der freien Enthalpie negativ ist: $\Delta G < 0$. Für das Standard-Daniell-Element ist somit $\Delta G = -212 \text{ kJ/mol}$. Allgemein gilt:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

- Wenn die Reaktionsenthalpie mit einer Standard-EMK ΔE^0 berechnet wird, erhält sie das Symbol ΔG^0 .
- Eine Reaktion läuft nur freiwillig ab, wenn $\Delta G < 0$, d.h. wenn $\Delta E > 0$ (positiv) ist.
- Mit Hilfe von Normalpotentialen kann man ΔG^0 - und ΔS^0 -Werte berechnen (ΔH^0 -Werte sind messbar).

Beispiel 1

- Wie groß ist ΔG^0 und ΔS^0 für die Reaktion:



$$\text{EMK} = +1,137 \text{ V}$$

$$\text{EMK} = \Delta E^0 = E^0(\text{Reduktion/Kathode}) + E^0(\text{Oxidation/Anode})$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$= -2 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} * 1,137 \text{ V}$$

$$= -219,4 \text{ kJ/mol}$$

(n = 2, es werden 2 mol Elektronen übertragen)

Beispiel 1

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{-254,0 \text{ kJ/mol} + 219,4 \text{ kJ/mol}}{298\text{K}} \\ &= -0,116 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} = -116 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\end{aligned}$$

- Da ΔS^0 negativ ist, nimmt die Ordnung im System zu. Dies ist verständlich, da ein Gas verbraucht wird und ein Feststoff entsteht.

Beispiel 2

- Wie groß ist E^0 für die Halbreaktion $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$?
- Das Normalpotential ergibt sich **nicht** aus der Summe der Normalpotentiale von



- sondern aus den freien Reaktionsenthalpien:

		$\Delta G^0 = -nFE^0$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$E^0 = -0,440 \text{ V}$	$\Delta G^0 = 2 * 0,440 * F$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^0 = +0,771 \text{ V}$	$\Delta G^0 = -1 * 0,771 * F$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$		$\Delta G^0 = 0,109 * F$

$$E^0(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}) = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{-0,109 F}{3F} = -0,036 \text{ V}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernstsche Gleichung

- Normalpotentiale können auch zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten dienen.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

- Wenn wir von natürlichen auf dekadische Logarithmen umrechnen, gilt:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -2,303 RT \log_{10} K$$

$$\Delta E^0 = \frac{2,303 RT \log_{10} K}{nF}$$

- Mit den Zahlenwerten für R und F bei einer Temperatur von 298 K ergibt sich:

$$\Delta E^0 = \frac{0,05916}{n} \log_{10} K \text{ Volt}$$

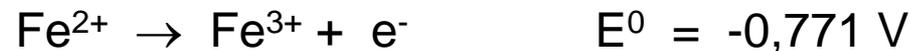
Beispiel 3

- Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion bei 298 K?



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^{+}]}$$

- Halbreaktionen:



$$\Delta E^0 = +0,028 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = \frac{0,05916}{n} \log_{10} K \text{ Volt}$$

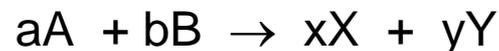
$$\log_{10} K = \frac{0,028 \text{ V}}{0,0592 \text{ V}} = 0,47 \rightarrow K = 3,0$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernstsche Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\text{für } Q = \frac{a^x(X) * a^y(Y)}{a^a(A) * a^b(B)}$$

für die Reaktion



- Der Reaktionsquotient Q enthält die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Substanzen in der Formulierungsweise wie im Massenwirkungsgesetz (MWG). Der Standardzustand eines Gases oder eines gelösten Stoffes ist ein definierter Zustand mit einer Aktivität von 1. Abweichungen vom idealen Verhalten aufgrund von intermolekularen oder interionischen Wechselwirkungen werden durch Korrekturfaktoren, den Aktivitätskoeffizienten f berücksichtigt.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

■ Aktivität eines gelösten Stoffes:

$$a = f * c \quad c \text{ in mol/l} \quad f \leq 1 \quad \text{für verdünnte Lösungen } f \approx 1$$

■ Aktivität eines Gases mit Partialdruck p:

$$a = \frac{f}{101,3 \text{ kPa}} * p \quad p \text{ in kPa} \quad \text{für ideale Gase } f = 1$$

- Für einen gelösten Stoff werden wir annehmen, dass seine Aktivität dem Zahlenwert seiner Stoffmengenkonzentration in mol/l entspricht.

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

■ Mit $\Delta G = -nF\Delta E$ und $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$

Erhalten wir aus

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Umrechnung auf dekadische Logarithmen:

Gleichung 1
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log_{10} Q$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

Umsetzung mit den Zahlenwerten für R, F und T (298K):

Gleichung 2

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

- Gleichungen 1 und 2 sind zwei Formen der Nernstschen-Gleichung (Walther Nernst 1889).
- Wenn alle beteiligten Stoffe mit Aktivität gleich 1 vorliegen (Standardzustand), dann ist $\log_{10} Q = 0$ und $\Delta E = \Delta E^0$.
- Mit der Nernst'schen-Gleichung kann die EMK einer beliebigen Zelle berechnet werden, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzustände vorliegen.

Beispiel 1

- Welche EMK hat die Zelle



Reduktion:	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	$E^0 = 1,36 \text{ V}$
Oxidation:	$\text{Ni}(\text{s}) \rightarrow 2\text{e}^{-} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$-E^0 = -0,25 \text{ V}$
Gesamt:	$\text{Ni}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$\Delta E^0 = +1,61 \text{ V}$

$$n = 2; a(\text{Cl}_2) = \frac{p(\text{Cl}_2)}{101,3 \text{ kPa}} = 1$$

Nach Gleichung 2:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{a(\text{Ni}^{2+}) * a^2(\text{Cl}^{-})}{a(\text{Cl}_2)} = 1,61 - \frac{0,0592}{1} \log_{10} \frac{0,01 * 0,2^2}{1} \text{ V}$$

$$\Delta E = 1,71 \text{ V}$$

Beispiel 2

- Welche EMK hat die Zelle



Reduktion:	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	$E^0 = 0,136 \text{ V}$
Oxidation:	$\text{Sn} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Sn}^{2+}$	$-E^0 = -0,126 \text{ V}$
Gesamt:	$\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$	$\Delta E^0 = +0,010 \text{ V}$

Nach Gleichung 2:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,010 - \frac{0,0592}{2} \log_{10} \frac{1,00}{0,001} \text{ V}$$

$$\Delta E = -0,079 \text{ V}$$

- Ein negativer Wert für ΔE zeigt, daß die Reaktion nicht abläuft. Dieses zeigt wie Konzentrationseffekte manchmal die Polung der Zelle gegenüber der Zelle unter Standardbedingungen umkehren können.

Das Reduktionspotential einer Halbreaktion

- Das Reduktionspotential einer Halbreaktion ergibt sich, wenn die Aktivitäten der beteiligten Spezies und E anstelle von ΔE in die Nernstsche-Gleichung eingesetzt werden. Für:



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{1}{a(M^{n+})} V$$

$$E \approx E^0 + \frac{0,0592}{n} \log_{10} [M^{n+}] V$$

Beispiel 3

- Wie groß ist das Elektrodenpotential einer $Zn^{2+} | Zn$ -Elektrode bei 298 K, wenn $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$?

$$E \approx E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} [Zn^{2+}] \text{ V} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,0592}{n} \log_{10} 0,1 \text{ V} = -0,79 \text{ V}$$

Wichtig!

Bei der Berechnung des Reduktionspotentials für eine Halbreaktion mit Hilfe von Gleichung 1 oder 2 ist auf das Vorzeichen vor dem Logarithmischen Teil zu beachten.

- Das negative Vorzeichen gilt, wenn in der Halbreaktionsgleichung die **reduzierte** Spezies auf der **rechten** Seite steht und das Produkt der Aktivitäten der Stoffe auf dieser Seite der Gleichung somit im **Zähler** des Reaktionsquotienten Q steht.

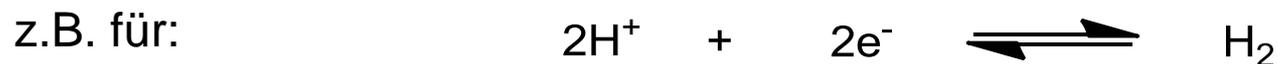
Das Reduktionspotential einer Halbreaktion

- Häufig findet man die Nernstsche-Gleichung mit positiven Vorzeichen vor dem logarithmischen Glied und dem Kehrwert für Q:

Gleichung 3

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ Volt}$$

- [Ox] und [Red] stehen für die Produkte aus den Aktivitäten der Stoffe auf der Seite der Halbreaktionsgleichung mit der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.



ist H^+ die oxidierte und H_2 die reduzierte Spezies und Gleichung 3 lautet:

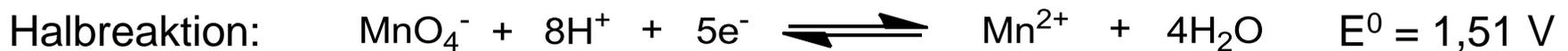
$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{2} \log_{10} \frac{a^2(\text{H}^+)}{a(\text{H}_2)} \text{ Volt}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

- Wenn an einer Halbreaktion H^+ - oder OH^- -Ionen beteiligt sind, ist das Reduktionspotential pH-abhängig. Oft aber nicht immer sind Oxidationsmittel in saurer, Reduktionsmittel in basischer Lösung stärker wirksam.

Beispiel

- Wie groß ist das Reduktionspotential einer Permanganat-Lösung mit $[MnO_4^-] = 0,1 \text{ mol/l}$, die Mn^{2+} -Ionen mit $[Mn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ enthält bei $pH = 1$ und bei $pH = 5$



Nach Gleichung 3 (mit Aktivitäten gleich Stoffmengenkonzentrationen)

$$E = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \log_{10} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \text{ V}$$

Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen, Nernst'sche Gleichung

Bei $pH = 1$, $[H^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$:

$$E = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \log_{10} \frac{10^{-1} * 10^{-8}}{10^{-3}} \text{ V} = 1,44 \text{ V}$$

Bei $pH = 5$, $[H^+] = 10^{-5} \text{ mol/l}$:

$$E = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \log_{10} \frac{10^{-1} * 10^{-40}}{10^{-3}} \text{ V} = 1,06 \text{ V}$$

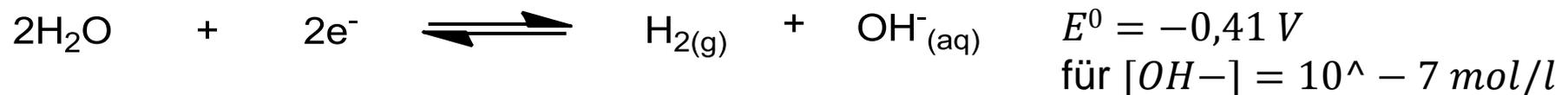
Weil in der Reaktion 8 H^+ -Ionen auf der Seite der oxidierten Spezies stehen, ist das Potential in starkem Maße pH-abhängig.. z.B. Cl^- -Ionen können bei $pH = 1$ durch MnO_4^- leicht oxidiert werden aber nicht bei $pH = 5$ ($E^0(Cl_2|Cl) = 1,36 \text{ V}$).

Elektrodenpotentiale und Elektrolyse

- Die berechnete EMK einer galvanischen Zelle entspricht dem maximalen Potential dieser Zelle. Bei der Elektrolyse läuft der umgekehrte chemische Prozeß ab. Es muß dem Potential der Zelle ein äußeres Potential entgegengesetzt werden, das mindestens so groß wie die EMK der Zelle ist. Diese entspricht der **Zersetzungsspannung**.

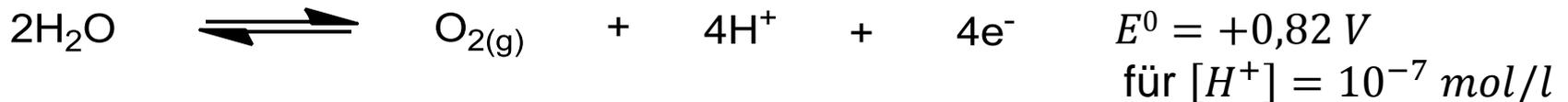
Überspannung - Beispiel

- Elektrolyse einer wässrigen CuCl_2 -Lösung.
- An der Kathode (Reduktion) sind 2 Reaktionen möglich:



Überspannung - Beispiel

- Unter Berücksichtigung der OH^- -Ionenkonzentration von 10^{-7} mol/l ergibt sich mit der Nernstschen-Gleichung der nebenstehende E-Wert für die Wasserstoff-Abscheidung.
- Das positivere Reduktionspotential für die Kupfer-Halbreaktion zeigt, daß Cu^{2+} leichter als Wasser reduzierbar ist. An der Kathode scheidet sich Kupfer ab.
- An der Anode (Oxidation) sind auch 2 Reaktionen möglich:



- Da die Spezies mit dem negativeren Potential leichter oxidierbar ist, sollte sich Sauerstoff abscheiden. Tatsächlich wird jedoch Chlor abgeschieden!

Zersetzungsspannung, Überspannung

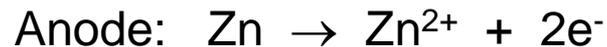
- Wenn zur Elektrolyse ein höheres Potential als aus den Reduktionspotentialen berechnet benötigt wird, spricht man von einer **Überspannung**.
- Es gilt: Zersetzungsspannung = ΔE für die Elektrolyse + Überspannung
- Der Betrag der Überspannung hängt ab von:
 - a) dem Elektrodenmaterial
 - b) der Oberflächenbeschaffenheit
 - c) der Stromdichte an der Elektrode.

Zersetzungsspannung, Überspannung

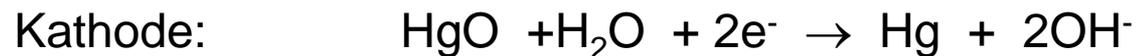
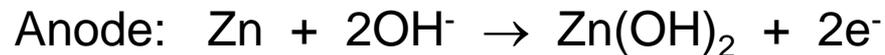
- Bei der Abscheidung von Metallen sind die Überspannungen meist gering, aber zur Abscheidung von Wasserstoff- oder Sauerstoffgas sind sie oft erheblich.
- Bei Veränderung der Konzentrationen in der Lösung können unterschiedliche Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse auftreten.
- Eine besonders hohe Überspannung wird für Wasserstoff an Zink-, Blei- und Quecksilber-Elektroden gefunden, während bei einer Platin-Elektrode ist die Wasserstoff-Überspannung 0 V.

Elektrochemische Spannungsquellen

■ Leclanché-Element

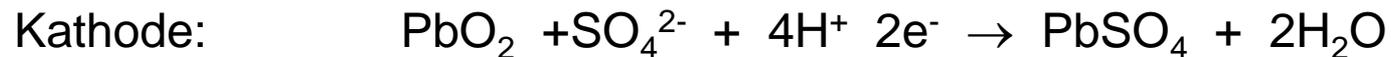
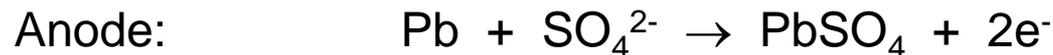


■ Zn-HgO-Zelle



Elektrochemische Spannungsquellen

■ Blei-Akkumulator



■ Ni-Cd-Zelle



Lokalelement/Korrosion

Bei der Korrosion von Metallen spielt die Bildung kleiner galvanischer Elemente an der Oberfläche von Metallen eine wichtige Rolle, also die Bildung von Lokalelementen. Ein Lokalelement entsteht, wenn die Oberfläche eines unedlen Metalls mit einem edleren Metall in Berührung kommt und ein Elektrolyt die Berührungsstelle umgibt. Ein Beispiel ist Zink, das sich trotz seines negativen Normalpotentials nicht in schwach saurer Lösung gemäß



löst, da das Metall eine hohe Überspannung für Wasserstoff besitzt. Die Überspannung für Wasserstoff ist an Platin sehr viel kleiner. Berührt man nun das in Säure eintauchende Zink-Stück mit einem Platindraht, so setzt sofort Wasserstoffentwicklung am Platindraht ein, da die von Zink abgegebenen Elektronen in den Pt-Draht fließen und dort ohne kinetische Hemmung auf H_3O^+ -Ionen übertragen werden. (z.B. Versuch mit Pt/Zn-Lokalelement)

Trockenelemente

- Als Taschenlampenbatterien benutzt man Trockenelemente.

1. Leclanché-Element

- Das Leclanché-Element besteht aus einem als Anode wirkenden Zinkbehälter, der mit einer feuchten Paste aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid (als Elektrolyt) gefüllt ist. Ein Graphitstab mit MnO_2 umhüllt dient als Kathode. Die Elektrodenvorgänge sind kompliziert, können aber wie folgend etwa erfaßt werden:

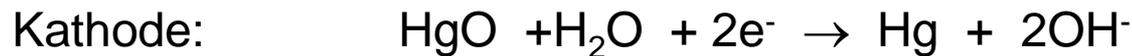


- Das Element liefert eine Spannung von 1,25 bis 1,50 V.

Trockenelemente

2. Zn-HgO-Zelle

- Für kleine Apparate dient ein Trockenelement, das aus einem Zinkbehälter als Anode, einem Graphitstab als Kathode und einer feuchten Mischung von Quecksilber(II)-oxid und Kaliumhydroxid als Elektrolyten besteht. Ein poröses Papier trennt das HgO von der Zink-Anode. Das Potential liegt bei 1,35 V.



Akkumulatoren

- Akkumulatoren sind wiederaufladbare galvanische Elemente, bei denen sich die bei der Stromentnahme (Entladen) ablaufenden Reaktionen durch Zufuhr elektrischer Energie (Laden) wieder umkehren lassen. Akkus besitzen einen Wirkungsgrad von $\approx 90\%$ (vgl. Wärmekraftmaschinen mit maximal 35 %).

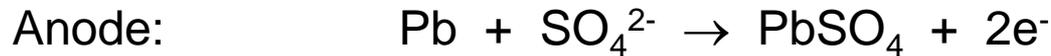
1. Blei-Akkumulator

- Dieser Akku besteht aus einer Blei-Anode und als Kathode wirkt Gitter aus Blei, das mit Blei(IV)-oxid geschichtet ist. Als Elektrolyt dient 20 %ige Schwefelsäure. Der zugrunde liegende Redox-Vorgang ist:



- Beim Entladen des Akkus verläuft die Reaktion von links nach rechts, beim Aufladen in umgekehrter Richtung.

Akkumulatoren



- Die Spannung des Bleiakkus beträgt 2,04 V. Vgl. 1,53 V als Differenz der entsprechenden Normalpotentiale; die größere gemessene Spannung ergibt sich aus der Nernstschen-Gleichung, wenn die gegenüber den Standardkonzentrationen veränderten Werte berücksichtigt werden. Die $[\text{Pb}^{2+}]$ ist durch Bildung des schwerlöslichen PbSO_4 auf $\approx 0,0001$ mol/l verringert, die $[\text{H}^+]$ ist in der 20 %igen Säure erhöht; beachte hierbei, daß die $[\text{H}^+]$ in das Potential der PbO_2 –Reduktion eingeht mit einer 4. Potenz.
- Die Gleichung zeigt, daß mit zunehmender Entladung des Akkus die Schwefelsäure-Konzentration abnimmt. Der Ladungszustand läßt sich daher durch Messen der Säurekonzentration bzw. der Säuredichte überprüfen.

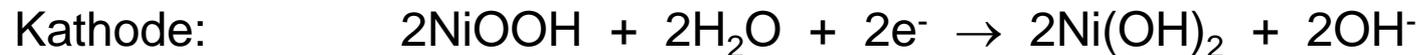
Akkumulatoren

- Der Ladungsvorgang ist eine Elektrolyse. Der Lage der Normalpotentiale nach sollte an der Anode nicht Blei, sondern der edlere Wasserstoff abgeschieden werden ($E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$), was durch die hohe Überspannung von Wasserstoff am Elektrodenmaterial Blei nicht geschieht. Die notwendige Überspannung setzt saubere Elektroden voraus. Nach einer Verunreinigung des Elektrolyten ist ein Bleiakku nicht wieder aufladbar. Bleiakkus werden als Autobatterien verwendet, in denen meist sechs Zellen in Serie geschaltet sind, um eine Spannung von 12 V zu liefern.

Akkumulatoren

2. Ni-Cd-Zelle

- Die Nickel-Cadmium-Zelle („NiCad-Zelle“) kann ebenfalls wieder geladen werden. Sie hat eine größere Lebensdauer als ein Blei-Akku, ist aber teurer in der Herstellung. Sie hat ein Potential von etwa 1,4 V.



Potentiometrische Titration

- Die pH-Abhängigkeit von Reduktionspotentialen, an denen H^+ -Ionen mitwirken, kann zur elektrochemischen pH-Wertmessung ausgenutzt werden. Hier wird eine Bezugselektrode benötigt, deren Potential unabhängig von den Bedingungen in der Lösung ist, sowie eine Elektrode, deren Potential pH-abhängig ist. Als pH-abhängige Elektrode kann die Wasserstoffelektrode dienen, meistens wird jedoch die bequemer handzuhabende Glaselektrode verwendet.
- Eine Glaselektrode besteht aus einer kleinen, dünnwandigen Glaskugel, in der sich eine Pufferlösung mit einem bestimmten pH-Wert befindet. Die H^+ -Ionen dieser Lösung diffundieren in eine Oberflächenschicht auf der Innenseite der Glaskugel ein. Wenn man die Glaselektrode in die zu messende Lösung eintaucht, diffundieren H^+ -Ionen auch in die Außenseite der Glaskugel ein und zwar in einem Maße, das von der $[H^+]$ abhängt. Dadurch baut sich zwischen den beiden Seiten der Glasmembran ein pH-abhängiges Potential auf. Das gemessene Potential hängt von der Konstruktion der Glaselektrode und vom Potential der Bezugselektrode ab. In der Regel zeigt die Skala des Geräts pH-Einheiten an Stelle von Volt an. Zur Eichung dienen Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert.

pH-Messung mit einer Glaselektrode und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode

- Eine Bezugselektrode mit definiertem, konstantem Potential ist z.B. die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Sie besteht aus einem Silberdraht, der in eine KCl-Lösung mit $[KCl] = 0,1 \text{ mol/l}$ taucht; außerdem ist festes Silberchlorid anwesend. Über das Löslichkeitsprodukt des AgCl und die definierte Chlorid-Konzentration der KCl-Lösung stellt sich eine definierte Ag^+ -Konzentration ein, so daß ein definiertes Elektrodenpotential von $E(Ag^+ | Ag) = 0,2814 \text{ V}$ resultiert.

Potentiometrische Titration

- Bei einer potentiometrischen Titration dient eine elektrochemische Potentialmessung zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes. Ein Beispiel ist eine Säure-Base-Titration, bei welcher der pH-Wert mit einem pH-Meter verfolgt wird.
- Mit geeigneten Elektroden kann man auch die Konzentrationen anderer Ionensorten in der Lösung verfolgen. z.B. die quantitative Bestimmung von Ag^+ -Ionen durch Titration mit einer Cl^- -Lösung bekannter Konzentration. z.B. Eine Ag^+ -Lösung enthält 10,0 mmol Ag^+ in 100 ml Lösung und wird mit einer Cl^- -Lösung einer Konzentration 0,1 mol/l titriert. In dem Maße wie AgCl ausfällt, verringert sich die Ag^+ -Konzentration und damit das Potential an einer Elektrode aus Ag-Metall. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, d.h. die zugegebene Cl^- -Menge genau der Ag^+ -Menge entspricht, ist $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ und $[\text{Ag}^+]$ ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von AgCl . Mit überschüssigen Cl^- -Ionen nimmt $[\text{Ag}^+]$ weiter ab. Bei der Messung wird noch eine Bezugselektrode benötigt.

Potentiometrische Titration

Volumen zugegebene Cl ⁻ Lösung /ml	Lösungs-Volumen V/ml	n(Cl ⁻) /mmol	[Cl ⁻] /mmol/ml	n(Ag ⁺) /mmol	[Ag ⁺] /mmol/ml	E = 0,80 + 0,0592 · log [Ag ⁺]
0	100	-	-	10,0	0,1	0,74
50	150	-	-	5,0	0,033	0,71
90	190	-	-	1,0	5,3 · 10 ⁻³	0,67
99	199	-	-	0,1	5,0 · 10 ⁻⁴	0,61
100	200	-	1,3 · 10 ⁻⁵	-	1,3 · 10 ⁻⁵	0,51
101	201	0,1	5,0 · 10 ⁻⁴	-	3,4 · 10 ⁻⁷	0,42
110	210	1,0	4,8 · 10 ⁻³	-	3,6 · 10 ⁻⁸	0,36
200	300	10,0	3,3 · 10 ⁻²	-	5,1 · 10 ⁻⁹	0,31

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

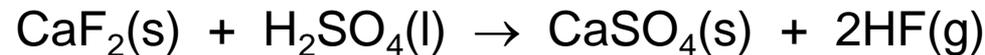
- Die Halogene Fluor und Chlor können mittels Elektrolyse aus Salzen gewonnen werden.

Fluor

- Da es kein chemisches Oxidationsmittel gibt, das stark genug wirkt, um Fluorid-Ionen zu Fluor zu oxidieren, muß ein elektrochemisches Verfahren angewendet werden. Da Wasser leichter als das Fluorid-Ion oxidierbar ist, kommt nur die Elektrolyse in wasserfreiem Medium in Betracht.
- Die Elektrolyse erfolgt mit einer Lösung von Kaliumfluorid in wasserfreiem, flüssigen Fluorwasserstoff. Reiner Fluorwasserstoff leitet den elektrischen Strom nicht gut genug aber bei der Auflösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff entstehen HF_2^- -Ionen, die zusammen mit den K^+ -Ionen als Ladungsträger dienen.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Der benötigte Fluorwasserstoff wird aus Flussspat CaF_2 und Schwefelsäure hergestellt:



- Elektrolyse von HF mit KF anwesend:

Kathode:	$2\text{HF} + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{HF}_2^-$
Anode:	$\text{HF}_2^- \rightarrow 1/2\text{F}_2 + \text{HF} + \text{e}^-$
	$\text{HF} \rightarrow 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{F}_2$

- Im Hydrogendifluorid-Ion ist ein F^- -Ion über eine Wasserstoff-Brücke an ein HF-Molekül gebunden:



- Diese ist eine relativ starke Bindung. Je nach Menge des gelösten KF sind auch noch höher aggregierte Hydrogenfluoride anwesend (H_2F_3^- usw.)

Chlor

- Chlor wird großtechnisch durch Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung hergestellt, wobei als weitere Produkte Natriumhydroxid und Wasserstoff anfallen.



- In einer wässrigen NaCl-Lösung liegen die Ionen Na^+ und Cl^- neben einer geringen Menge H_3O^+ - und OH^- -Ionen vor.
- Für die Elektrolyse sind die folgenden Halbreaktionen zu berücksichtigen:

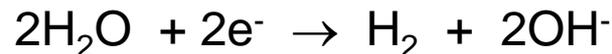
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	$E^0 = -2,714 \text{ V}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = 0,000 \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +1,229 \text{ V}$
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}$	$E^0 = +1,3595 \text{ V}$

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Aus den entsprechenden Normalpotentialen wird man erwarten, daß an der Kathode Wasser zu Wasserstoff reduziert wird und an der Anode zu Sauerstoff oxidiert wird.



- Daher werden Elektrodenmaterialien verwendet, die einen anderen Ablauf der Reaktion ermöglichen.
- Die Chloralkali-Elektrolyse erfolgt nach dem Diaphragma-, Membran- oder Amalgam-Verfahren. Die ersten beiden sind fast gleich. An der Stahl-Kathode entsteht Wasserstoff und OH⁻ Ionen, laut



- Die Anoden- und Kathodenraum sind durch ein poröses Diaphragma getrennt. Die Trennung ist notwendig, damit das an der Anode gebildete Chlor nicht mit dem Wasserstoff und den OH⁻ -Ionen in Kontakt kommt.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Beim Amalgam-Verfahren wird eine Quecksilber-Kathode eingesetzt, die eine hohe Überspannung für Wasserstoff aufweist, so daß es nicht zur Abscheidung von H₂ kommt. An der Kathode werden Na⁺ -Ionen zu Natrium reduziert, das sich im Quecksilber auflöst (Amalgam von Na):



- Das gegenüber dem Normalpotential deutlich höhere Potential des Redoxpaares lässt sich qualitativ mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung deuten.

$$E = E^0 + 0,0592 * \log_{10} \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Na}]}$$

- Durch die Bildung der Natrium-Quecksilber-Legierung (Amalgam) gilt die Annahme [Na] = 1 **nicht** mehr.

Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

Die Konzentration von elementarem Natrium in der Lösung darf nicht mehr als unverändert gegenüber der Messung unter Standardbedingungen angenommen werden.

- Durch die Bildung der Lösung in Quecksilber wird $[Na]$ eher kleiner sein, $[Na^+]/[Na]$ also größer und damit $0,0592 * \log_{10} [Na^+]/[Na]$ positiv, so dass der negative Wert für E^0 einen kleineren Betrag erhält.
- Das gebildete Natrium-Amalgam wird anschließend außerhalb der Elektrolysezelle in einer Graphit-katalysierten Reaktion mit Wasser umgesetzt, wobei die gewünschten Produkte der Reduktion entstehen:



Elektrolyse zur technischen Gewinnung von Elementen

- Das zurückerhaltene Quecksilber wird erneut als Kathodenmaterial eingesetzt. Die Anode besteht aus Graphit oder aus beschichtetem Titan. Beide Materialien haben eine so viel höhere Überspannung für Sauerstoff im Vergleich zu Chlor, daß als Anodereaktion hauptsächlich die Oxidation von Chlorid auftritt. Durch die räumliche Trennung der NaOH- von der Cl₂ – Entstehung wird die Bildung von Hypochlorit, OCl⁻, verhindert.

Elektrolytische Verfahren zur Metallgewinnung

- Schmelzflusselektrolyse

- Unedle Elemente wie Na, Mg oder Al sind durch ihre negativen Normalpotentiale charakterisiert (-2,71, -2,36, -1,66). In wässrigen Lösungen von Salzen dieser Kationen werden an der Kathode daher H⁺-Ionen reduziert. Die elektrochemische Reduktion gelingt erst in Abwesenheit von leichter reduzierbaren Ionen, also in der Schmelze eines entsprechenden Salzes.
- Die Elektrolyse einer Schmelze von NaCl wurde bereits besprochen:

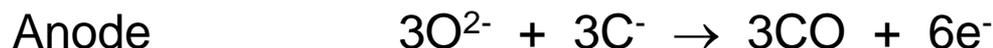


- Die Schmelzflusselektrolyse wird auch zur Gewinnung von anderen Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet.

Elektrolytische Verfahren zur Metallgewinnung

- Schmelzflusselektrolyse

- Aluminium ist das mengenmäßig bedeutendste Metall, das durch Schmelzflußelektrolyse gewonnen wird. Ausgangsstoffe für die Elektrolyse sind die Bauxite, die als Hauptbestandteil AlOOH oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ (wasserhaltige Formen von Al_2O_3) enthalten. Anders als im Fall des NaCl ist bei den Bauxiten eine elektrolysierbare Schmelze nicht durch einfaches Erhitzen zugänglich, da der hohe Schmelzpunkt von Aluminiumoxid ($> 2000\text{ °C}$) dies unmöglich macht.
- Als ein Lösungsmittel für Aluminiumoxid wird daher eine Schmelze von Kryolith, Na_3AlF_6 verwendet. Eine Lösung von etwa 10 % Aluminiumoxid in Kryolith schmilzt bei $\approx 960\text{ °C}$. In der Praxis kann man den Schmelzpunkt durch Zusatz von Lithiumfluorid weiter senken.
- Die Elektrolyse, bezogen auf Al_2O_3 läuft wie folgend ab:



Raffination von Kupfer

- Während sich unedle Metalle aus wässriger Lösung nicht abscheiden lassen, können Metalle, die gegenüber Wasserstoff hinreichen edle sind, aus den Lösungen ihrer Salze in Wasser gewonnen werden. Die Raffination von Kupfer ist ein besonderes Beispiel hierfür, da die benötigte Kupfersalz-Lösung erst im Verlauf der Elektrolyse entsteht.
- Wird zwischen zwei Kupfer-Elektroden, die in eine leitende Lösung eintauchen, eine Spannung angelegt, so finden folgende Reaktionen statt:



- Die notwendige Spannung ist klein, da keine Zellspannung kompensiert, sondern lediglich der Widerstand des Elektrolyten überwunden werden muss.

Raffination von Kupfer

- Besteht die Anode aus Rohkupfer und die Kathode aus Reinkupfer, so findet eine Reinigung des Kupfers statt. Unedle Verunreinigungen (Eisen, Zink) gehen mit in Lösung, scheiden sich aber bei der geringen Zellspannung nicht wieder ab. Edlere Verunreinigung (Silber, Platin, Gold) werden durch die nicht hinreichend aufgeladene Anode nicht oxidiert und sammeln sich im Anodenschlamm, aus dem sie gewonnen werden können. Das gewonnene Kupfer hat eine Reinheit von 99,95%.

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie - Chemie der Nichtmetalle

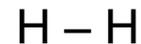
Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Wasserstoff

- Wasserstoff ist das leichteste Element. Normalerweise kommt er als H_2 – Moleküle vor:

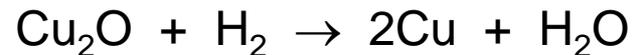


- Der Aufbau aus Molekülen der relativen Masse 2 bedingt einige Besonderheiten im Vergleich mit anderen Gasen. H_2 –Moleküle bewegen sich bei einer gegebenen Temperatur schneller als Stickstoff- oder Sauerstoff-Moleküle, wodurch sich ungewöhnlich hohe Werte für die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wärmeleitfähigkeit ergeben.
- *Versuch: Diffusion von Wasserstoff und Luft durch poröse Keramik.*
- *Versuch: Wärmeableitung von glühendem Pt durch Luft und Wasserstoff.*

Wasserstoff

- Wasserstoff wird als **Reduktionsmittel** verwendet.

Beispiel: Kupfer(I)-Oxid wird zum Metall reduziert:



- Wasserstoff wird zu Wasser oxidiert.
- Die stark exotherme Verbrennung von H_2 mit Sauerstoff braucht erst eine Aktivierung:



- Versuch: Zünden von H_2 in einem Ballon.

Wasserstoff

- Wird H_2 vor dem Anzünden mit Sauerstoff vermischt, so entsteht Knallgas, das sich in heftiger Reaktion zu Wasser umsetzt.
- Versuch: Zünden von H_2/O_2 –Mischung in einem Ballon.

Wasserstoff - Herstellung

- Technisch wird Wasserstoff neben der nur im geringen Umfang betriebenen **Elektrolyse von Wasser** durch Reaktion von **Wasser** mit **Erdgas**, **Erdölfraktionen** oder **Kohle** erzeugt:

1. Elektrolyse vom angesäuerten Wasser



- ## 2. Die Umsetzung von Wasser mit Kohlenwasserstoffen ist das heute wichtigste Verfahren. z.B. mit Methan als Kohlenwasserstoff:

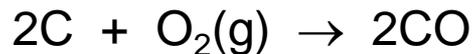


Wasserstoff - Herstellung

3. Die Reduktion von Wasserdampf mit heißem Koks führt zu einem CO-reicheren Gasgemisch (**Wassergas**):



- Da sowohl Kohlenmonoxid wie Wasserstoff brennbar sind, kann Wassergas als Brennstoff dienen.
- Die Energie für die endotherme Reaktion wird durch die Verbrennung eines Teils der Kohle gewonnen:



Wasserstoff - Herstellung

- Das Verfahren ist autotherm. Dazu wird abwechselnd Luft und Wasserdampf über den Koks geleitet; im ersten Fall verbrennt der Koks und heizt sich auf (Heißblasen), im zweiten Fall tritt die Bildung des Wassergases ein, wobei sich der Koks abkühlt (Kaltblasen).
- Das entstehende Kohlenmonoxid wird mit Wasserdampf weiter umgesetzt:



Wassergasgleichgewicht

- Bei 500 °C liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite.
- Das entstehende Kohlendioxid wird mit Wasser unter Druck ausgewaschen.
- Die Hauptmenge des hergestellten Wasserstoffs wird für die **Ammoniak-Synthese**, für **Crack-Prozesse** und für **Hydrierungen** eingesetzt.

Sauerstoff

- Sauerstoff ist das häufigste aller Elemente auf der Erde.

Rang	Element	Symbol	Massenanteil/ %
1	Sauerstoff	O	49,2
2	Silicium	Si	25,7
3	Aluminium	Al	7,5
4	Eisen	Fe	4,7
5	Calcium	Ca	3,4
6	Natrium	Na	2,6
7	Kalium	K	2,4
8	Magnesium	Mg	1,9
9	Wasserstoff	H	0,9
10	Titan	Ti	0,6
11	Chlor	Cl	0,2
12	Phosphor	P	0,1
13	Mangan	Mn	0,1
14	Kohlenstoff	C	0,09
15	Schwefel	S	0,05
	alle anderen		0,56

Sauerstoff

- In der Luft ist elementarer Sauerstoff zu etwa 21,0 Volumen-% oder 23,2 Massen-% enthalten. Die meisten Minerale enthalten gebundenen Sauerstoff. Beispiele sind Silicate, Oxide, Sulfate und Carbonate und auch SiO_2 , der Hauptbestandteil im Sand. Der menschliche Körper besteht zu über 60 % aus gebundenem Sauerstoff.
- Luft ist ein Gasgemisch. Seine genaue Zusammensetzung hängt von der Höhenlage ab. Auf Höhe des Meeresspiegels ist der Hauptbestandteil Stickstoff mit einem Volumenanteil von etwa 78 %. Neben Sauerstoff mit 21% sind Ar (0,933 %), CO_2 (0,036 %) und Ne (0,0018 %) auch wichtige Bestandteile.
- Über 99 % des technisch produzierten Sauerstoffs werden durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft gewonnen.

Verflüssigung von Gasen

- Wegen der intermolekularen Anziehungskräfte verhalten sich Moleküle so ähnlich, als hätten sie eine klebrige Oberfläche. Wegen der hohen Geschwindigkeiten der Moleküle und wegen der großen Zahl von Stößen können die Moleküle in einem Gas jedoch nicht aneinander haften bleiben.
- Bei Absenkung der Temperatur nehmen die Molekülgeschwindigkeiten ab und die Stöße werden weniger heftig. Jetzt können die Moleküle aneinander haften bleiben.
- Bei einer Erhöhung des Drucks sind die Moleküle weniger voneinander entfernt und die Anziehungskräfte werden deshalb wirksamer.
- Bei Druckerhöhung und/oder Temperaturerniedrigung weicht das Gas immer mehr vom idealen Verhalten ab und wird schließlich flüssig.

Verflüssigung von Gasen

- Je höher die Temperatur, desto höher ist der benötigte Druck, um ein Gas zu verflüssigen. Für jedes Gas gibt es eine Temperatur, oberhalb der es sich nicht mehr verflüssigen lässt, gleichgültig wie hoch der angewandte Druck ist. Diese Temperatur heißt kritische Temperatur. Der kritische Druck ist der Mindestdruck, der zur Verflüssigung des Gases bei seiner kritischen Temperatur benötigt wird.
- Die kritische Temperatur zeigt die Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte eines Stoffes. Bei geringen Anziehungskräften liegt die kritische Temperatur tief; bei Temperaturen darüber ist die Molekularbewegung zu heftig, um die Moleküle im flüssigen Zustand aneinander haften zu lassen.

Verflüssigung von Gasen

- Kritische Daten einiger Substanzen:

Substanz	kritische Temperatur (K)	kritischer Druck (Mpa)
He	5,3	0,229
H ₂	33,3	1,3
N ₂	126,1	3,39
CO	134	3,55
O ₂	154,4	5,04
CH ₄	190,2	4,62
CO ₂	304,2	7,38
NH ₃	405,6	11,3
H ₂ O	647,2	22,05

Verflüssigung von Gasen

- Die Substanzen in der Tabelle sind nach steigender kritischer Temperatur geordnet. Beim Helium sind die Anziehungskräfte besonders schwach, es kann nur unterhalb von 5,3 K als Flüssigkeit vorkommen. Die starken Anziehungskräfte zwischen Wasser-Molekülen lassen den flüssigen Zustand beim Wasser bis 647,2 zu. Es ist klar, daß etliche Gase nur verflüssigt werden können, wenn sie auf Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur abgekühlt werden. Um Gase abzukühlen, benutzt man den **Joule-Thomson-Effekt** (1852 – 1862 von James Joule und William Thomson (Lord Kelvin) untersucht).

Joule-Thomson-Effekt

- Wenn man den Druck in einem komprimierten Gas verringert, expandiert es und kühlt sich dabei ab. Bei der Expansion wird Arbeit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte geleistet. Die Energie zu dieser Arbeitsleistung wird der kinetischen Energie der Moleküle entnommen, weshalb das Gas sich abkühlt.

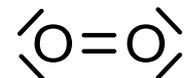
Luftverflüssigung nach Linde

- Flüssige Luft wird aus trockener Luft, aus der das Kohlendioxid entfernt wurde, erhalten.
- Bei der Luftverflüssigung nach dem **Linde-Verfahren** wird Luft komprimiert, wobei sie sich erwärmt. Nach dem Abkühlen der komprimierten Luft mit Kühlwasser lässt man sie auf Normaldruck expandieren, wobei sie sich weiter abkühlt. Diese Kaltluft dient nun zum Vorkühlen der komprimierten Luft, die dann nach der Expansion noch kälter wird, bis sie schließlich flüssig wird.
- Stickstoff hat einen niedrigeren Siedepunkt, -196 C , als Sauerstoff, -183 C und die Abtrennung des Sauerstoffs von dem Stickstoff erfolgt durch fraktionierte Destillation.

Sauerstoff

■ Disauerstoff O₂

- Unter Normalbedingungen ist elementarer Sauerstoff ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, das aus O₂-Molekülen besteht.



- **Verflüssigt sieht Sauerstoff hellblau aus.** Die Dichte von Sauerstoff ist höher als die Dichte des Wassers. In Wasser ist Sauerstoff etwas besser löslich als Stickstoff.
- Das O₂-Molekül ist ziemlich stabil und es dissoziiert erst bei hohen Temperaturen. Bei 3000 °C beträgt der Dissoziationsgrad 6 %.



Sauerstoff

- Die Umsetzung mit Sauerstoff (Oxidation) erfolgt meist erst bei hohen Temperaturen. Mit vielen Stoffen erfolgen langsame Oxidationen („stille Verbrennung“), z.B. das Rosten und das Anlaufen von Metallen.
- In reinem Sauerstoff laufen Oxidationen viel schneller ab. Ein glimmender Holzspan brennt in Sauerstoff mit heller Flamme, Schwefel verbrennt mit intensiv blauem Licht zu SO_2 :



- Noch stärker wird die Verbrennung durch flüssigen Sauerstoff gefördert. Trotz der tiefen Temperatur von -183 °C verbrennt ein glimmender Holzspan in flüssigem Sauerstoff heftig mit heller Flamme.
- Die Lewis-Formel beschreibt das Molekül unzureichend, da Sauerstoff paramagnetisch ist und zwei ungepaarten Elektronen besitzt. Mit der MO-Theorie ist sowohl die Bindungsordnung als auch der Paramagnetismus zu verstehen.

MO-Theorie

- Mit der Theorie von Lewis konnte formal das Auftreten bestimmter Moleküle erklärt werden. z.B. Sauerstoff und Wasserstoff können das Molekül H_2O bilden aber nicht ein Molekül der Zusammensetzung H_4O . Wieso aber ein gemeinsames Elektronenpaar zur Energieabgabe und damit zur Bindung führt blieb unverständlich.
- Im Gegensatz zur Ionenbindung ist die Atombindung mit klassischen Gesetzen nicht zu erklären. Erst **die Wellenmechanik** führte zum Verständnis der Atombindung.
- Es gibt zwei Näherungsverfahren, die zwar von verschiedenen Ansätzen ausgehen, aber in wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führen:
 - die **Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)**
 - und die **Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)**

MO-Theorie

- Man kann für einzelne **Atome** ein **Energieniveauschema von Atomorbitalen** aufstellen (Atomorbitaltheorie, **AO-Theorie**).
- Ähnlich stellt man in der **MO-Theorie** für das **Molekül als Ganzes** ein **Energieniveauschema von Molekülorbitalen** auf.
- Zunächst müssen wir die AO-Theorie verstehen.

MO-Theorie

- Die Teilchen heißen Lichtquanten oder Photonen und haben eine definierte Energie, die proportional zur Frequenz ist:

$$E = h * \nu$$

- wobei h die Planck-Konstante ist.
- Wenn Gase oder Dämpfe von chemischen Substanzen hoch erhitzt oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden leuchten sie. Das emittierte Licht lässt sich in ein Linienspektrum zerlegen, das Licht jeder Linie hat eine definierte Wellenlänge. Jedes Element weist ein charakteristisches Linienspektrum auf.
- Mit dem Bohr-Atommodell (von Niels Bohr in 1913 entwickelt) können wir das Spektrum für das Wasserstoff-Atom genau erklären. Das Wasserstoff-Atom besteht aus einem Elektron und einem Atomkern, der nur ein Proton enthält. Nach der Bohr-Theorie gilt folgendes:

AO-Theorie – die Wellenmechanik

- Die Elektronenstruktur der Atome beherrscht die chemischen Eigenschaften des Atoms. Hier fassen wir die wichtigsten Ergebnisse der AO-Theorie zusammen.
- Elektromagnetische Strahlen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit, c , aus und können je nach Experiment als Welle oder als Teilchenstrahl aufgefaßt werden. Die Wellen werden ihre Wellenlänge λ und Frequenz ν charakterisiert, die miteinander in Beziehung stehen:

$$c = \lambda * \nu$$

- Mit der Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung als Wellenbewegung werden viele ihrer Eigenschaften erfolgreich erfaßt. Es gibt jedoch andere Eigenschaften (z.B. ? Effekt), die sich nur verstehen lassen, wenn man die Strahlung als Teilchenstrom beschreibt. Max Planck stellte 1900 die Quantentheorie vor.

Das Bohr-Atommodell

1. Das Elektron kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Die Bahnen werden auch **Energieniveaus**, **Energiezustände**, **Energieeterme** oder **Schalen** genannt. Die Bahnen sind konzentrisch um den Atomkern angeordnet. Jede Bahn wird mit einem Buchstaben (K, L, M, N,...) oder einer Zahl $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ bezeichnet.
2. Für jede Bahn, auf der das Elektron den Kern umkreist, hat das Elektron eine bestimmte Energie. Diese Energie ist für die innerste Bahn (K-Schale, $n = 1$) am niedrigsten. Wenn das Elektron von einer äußeren auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird die Energiedifferenz der Bahnen als ein Lichtquant abgestrahlt.
3. Wenn sich das Elektron auf der innersten Bahn befindet und die geringste Energie hat, befindet sich das Atom im **Grundzustand**. Durch Zufuhr von Energie kann das Elektron auf eine größere Bahn springen und einen höheren Energiezustand annehmen; diesen nennt man **angeregten Zustand**.

Das Bohr-Atommodell

1. Wenn das Elektron von einem angeregten Zustand auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt und in Form eines Lichtquants emittiert. Der Energiebetrag entspricht der Differenz der Energien des höheren und des niedrigeren Energiezustands. Dem Lichtquant entspricht eine bestimmte Frequenz und Wellenlänge gemäß

$$E = h * \nu$$

- Es trägt zu einer charakteristischen Spektrallinie bei. Andere Spektrallinien gehören zu Elektronensprüngen zwischen anderen Energieniveaus.
- Durch gleichsetzen der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektron mit der Zentrifugalkraft des kreisenden Elektrons konnte Bohr die Energie E_n berechnen, die das Elektron in der n-ten Bahn hat.

Elektrostatische Anziehungskraft (r = Radius der Kreisbahn)

$$F_{el} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Das Bohr-Atommodell

- Zentrifugalkraft

$$F_Z = \frac{mV^2}{r}$$

m = Masse des Elektrons

- Für eine stabile Umlaufbahn gilt: $-F_{el} = F_Z$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mV^2}{r}$$

- Die Gesamtenergie des Elektrons ist die Summe von kinetischer Energie und potentieller Energie:

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

Das Bohr-Atommodell

- E_{kin} ist die Energie, die von der Bewegung des Elektrons stammt.

$$E_{kin} = \frac{mV^2}{2}$$

- E_{pot} ist die Energie, die durch die elektrostatische Anziehung zustande kommt (s.o).

$$E_{pot} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- Dann ist die Gesamtenergie:

$$E = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{mV^2}{2}$$

- aber

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mV^2$$

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Das Bohr-Atommodell

- Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik sollte das umlaufende Elektron Energie in Form von Licht abstrahlen und aufgrund des ständigen Geschwindigkeitsverlustes auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen. Bohr machte die Annahme, daß das Elektron nicht auf beliebigen Bahnen den Kern umkreisen kann, sondern daß es nur ganz bestimmte Kreisbahnen gibt, auf denen es sich strahlungsfrei bewegen kann. Die erlaubten Bahnen sind solche, bei denen der Bahndrehimpuls des Elektrons (mvr) ein ganzzahliges Vielfaches der Grundeinheit $h/2\pi$ ist.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

- n ist eine ganze Zahl (1,2,3,.....,∞), sie wird Quantenzahl genannt.

Das Bohr-Atommodell

- Jetzt mit:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mV^2$$

- und auflösen nach r, erhält man:

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- Wenn wir die Werte für die Konstante h, m, e und ϵ_0 einsetzen, erhalten wir daraus:

$$r = n^2 * 0,53 * 10^{-10} \text{ m}$$

- Das Elektron darf sich nicht in beliebigen Abständen vom Kern aufhalten, sondern nur auf Bahnen mit den Abständen $0,53 \text{ \AA}$, $4 \cdot 0,53 \text{ \AA}$, $9 \cdot 0,53 \text{ \AA}$, usw.

Das Bohr-Atommodell

- Für die Geschwindigkeit der Elektronen erhält man durch einsetzen von

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- In

$$V = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$V = \frac{1}{n} \frac{e^2}{2h\epsilon_0}$$

- und unter Berücksichtigung der Konstanten

$$V = \frac{1}{n} * 2,18 * 10^6 \text{ m/s}$$

Das Bohr-Atommodell

- Durch Einsetzen von

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$$

- In

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

- Erhält man für die Energie des Elektrons:

$$E = \frac{-m e^4}{8\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

- Das Elektron kann nicht beliebige Energiewerte annehmen, sondern es gibt nur ganz bestimmte Energiezustände, die durch die Quantenzahl n festgelegt sind.

Das Bohr-Atommodell

- Beim Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau E_2 mit der Quantenzahl $n = n_2$ auf ein Energieniveau E_1 mit der Quantenzahl $n = n_1$ wird nach dieser Gleichung die Energie

$$E_2 - E_1 = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- frei. Durch Kombination mit der Planck-Einstein-Gleichung, $E = h\nu = hc \cdot 1/\lambda$ erhält man

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

- Diese Gleichung entspricht der experimentell gefundenen Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- mit $R = me^4 / 8\varepsilon_0^2 h^2$

Das Bohr-Atommodell

- Mit der Bohr-Theorie kann das beobachtete Spektrum des Wasserstoff-Atoms exakt berechnet werden. Bei Atomen mit mehreren Elektronen ist die Theorie nicht so erfolgreich. Das Bohr-Atommodell musste deshalb modifiziert werden.

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie Teil 2

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



AO-Theorie

■ Wellenmechanik

- So wie Licht als Teilchenstrahl aufgefasst werden kann, gilt umgekehrt auch, dass jeder Strahl von beliebigen Teilchen als Welle beschreiben werden kann.

■ Die de Broglie - Beziehung

- Die Energie E eines Photons (Lichtquant) steht mit der Lichtfrequenz über die Planck-Gleichung in Beziehung.

$$E = h * \nu$$

$$E = h * \frac{c}{\lambda}$$

AO-Theorie

- Mit der Einstein-Gleichung $E = mc^2$, (m ist die effektive Masse des Photons) erhält man:

$$mc^2 = h * \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

- Nach de Broglie (1924) kann nicht nur einem mit der Lichtgeschwindigkeit c fliegenden Photon, sondern auch jedem anderen fliegenden Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Dabei ist m die Masse und v die Geschwindigkeit des Teilchens. Das Produkt mv nennt man den Impuls.

AO-Theorie

- Beispiel
- Welche Wellenlänge entspricht einem Elektron, das auf der 1. Bahn im Wasserstoff-Atom mit $2,19 * 10^6 \text{ m/s}$ fliegt?
- $Masse = 9,11 * 10^{-28} \text{ g}$

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,63 * 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}}{9,11 * 10^{-31} \text{ kg} * 2,19 * 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 3,32 * 10^{-10} \text{ m} = 332 \text{ pm}$$

AO-Theorie

■ Wellenmechanik

- Jedes bewegte Objekt kann als Welle aufgefasst werden. Bei gewöhnlichen Objekten sind die zugehörigen Wellenlängen so extrem klein, dass die Welleneigenschaften nicht nachweisbar sind. Bei Teilchen mit sehr kleinen Massen (z.B. Elektronen oder Neutronen) können die Wellenlängen experimentell bestimmt werden.

■ Die Heisenberg-Unschärferelation

- Nach der Heisenberg-Unschärferelation (1926) kann man von kleinen Teilchen wie Elektronen nie gleichzeitig Ort und Impuls bestimmen.

AO-Theorie

- Die Lage von Körpern sehen wir mit Hilfe von Licht. Um ein kleines Objekt wie ein Elektron zu orten, ist Licht mit sehr kurzer Wellenlänge notwendig. Da kurzwelliges Licht eine hohe Frequenz hat und sehr energiereich ist, wenn es das Elektron trifft, erteilt es ihm einen zusätzlichen Impuls. Der Versuch, das Elektron zu orten verändert seinen Impuls drastisch.
- Nach Heisenberg ist die Unschärfe bei der Bestimmung des Orts Δx mit der Unschärfe des Impulses $\Delta(mv)$ verknüpft durch:

$$\Delta x * \Delta(mV) \geq \frac{h}{4\pi}$$

- Ein Elektron in einem Atom wird besser als stehende Welle beschrieben; mathematisch dien dazu die Wellenfunktion, ψ . Jede stehende Welle hat eine definierte Energie und besitzt charakteristische Knotenflächen. Die Ladungsdichte des Elektrons ist ψ^2 und beträgt Null auf die Knotenflächen. Die stehende Welle eines Elektrons in einem Atom heißt Orbital. Zu ihrer Berechnung dient die Schrödinger-Gleichung.

Quantenzahlen

- Jedes Orbital wird durch drei Quantenzahlen bezeichnet und hat eine charakteristische Gestalt für die Ausdehnung der Ladungsdichte.
- Die **Hauptquantenzahl** n entspricht etwa die Zahl n im Bohr-Atommodell. n bezeichnet die Schale, zu der ein Elektron gehört. Die Schale ist ein Bereich, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons relativ hoch ist. Der Zahlenwert für n muss eine positive ganze Zahl sein:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

- Je größer der Zahlenwert, desto weiter ist die Schale vom Atomkern entfernt und desto höher ist die Energie des Elektrons.

Quantenzahlen

- Jede Schale kann in **Unterschalen** aufgeteilt werden.
- Die Zahl der Unterschalen ist gleich n .
- Für $n = 1$ gibt es nur eine Unterschale, für $n = 2$ sind es zwei usw. Jede Unterschale wird mit einer **Nebenquantenzahl** l bezeichnet. Die möglichen Zahlenwerte, die l annehmen kann, hängen von der Hauptquantenzahl der Schale ab. l kann die folgenden Werte annehmen:

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

- Wenn $n = 1$ ist, gibt es nur einen Wert für l , nämlich $l = 0$, und damit nur eine Unterschale. Wenn $n = 2$ ist, kann l die Werte 0 oder 1 haben.

Quantenzahlen

- Die Unterschalen werden häufig mit Buchstaben anstelle der l-Werte bezeichnet:

l = 0, 1, 2, 3, 4, ...

Symbol: s, p, d, f, g, ...

- Jede Unterschale besteht aus einem oder mehreren Orbitalen. Die Anzahl der Orbitale ist $2l + 1$:

Unterschale: s p d f g

l: 0 1 2 3 4

Zahl der Orbitale: 1 3 5 7 9

- Zur Unterscheidung der Orbitale in einer Unterschale dient die **Magnetquantenzahl** m. Für eine gegebene Unterschale mit Nebenquantenzahl l kann m folgende Werte annehmen:

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l$$

Quantenzahlen

- Für $l = 0$ gibt es nur den Wert $m = 0$: es gibt ein s-Orbital. Für $l = 1$ kann m gleich -1 , 0 oder $+1$ sein, das sind drei p-Orbitale. Für $l = 2$ gibt es fünf d-Orbitale mit $m = -2, -1, 0, +1$ oder $+2$.
- Jedes Orbital in einem Atom wird durch einen Satz der drei Quantenzahlen, n , l , und m identifiziert.
- Um ein Elektron vollständig zu beschreiben, benötigt man noch eine vierte Quantenzahl, die **Spinmagnetquantenzahl** s . Ein einzelnes Elektron ist ein kleiner Magnet. Man kann dies durch die Annahme einer ständigen Drehung („Spin“) des Elektrons um seine Achse deuten. Eine kreisende Ladung ist ein elektrischer Strom und erzeugt ein Magnetfeld. Die Spinmagnetquantenzahl kann nur einen von zwei Werten annehmen:

$$s = +1/2 \text{ oder } -1/2$$

Quantenzahlen

■ Wellenmechanik

■ Im ganzen lässt sich der Zustand eines Elektrons in einem Atom mit den vier Quantenzahlen erfassen:

1. **n** bezeichnet die Schale und den mittleren Abstand vom Atomkern.
2. **l** bezeichnet die Unterschale und Gestalt des Orbitals. In Abwesenheit magnetischer Felder sind alle Orbitale einer Unterschale energetisch gleichwertig.
3. **m** bezeichnet die Orientierung des Orbitals.
4. **s** bezieht sich auf den Spin des Elektrons.

■ Das Pauli-Prinzip

■ Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich die Elektronen eines Atoms in mindestens einer der vier Quantenzahlen unterscheiden.

Orbitalbesetzung und die Hund-Regel

- Nach der Hund-Regel verteilen sich Elektronen auf entartete (energiegleiche) Orbitale so, dass eine maximale Zahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin resultiert.
- Die Hund-Regel ist eine Folge der negativen Ladung der Elektronen. Sie stoßen sich gegenseitig ab, und wenn die Wahl unter verschiedenen energetisch gleichwertigen Orbitalen besteht, verteilen sie sich auf verschiedene Orbitale, bevor es zu Paarung im gleichen Orbital kommt.
- Die Zahl der ungepaarten Elektronen in einem Atom, Ion oder Molekül kann mit magnetischen Messungen festgestellt werden. Eine **paramagnetische** Substanz, die ungepaarte Elektronen besitzt, wird in ein Magnetfeld **hineingezogen**. Die Stärke des Magnetismus hängt von der Zahl der ungepaarten Elektronen ab. Eine **diamagnetische** Substanz wird von einem Magnetfeld schwach **abgestoßen**.

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- In der Schrödinger-Gleichung sind die Wellenfunktion ψ und die Elektronenenergie E miteinander verknüpft.

$$E\psi = H\psi$$

- Hier steht H für den „Hamiltonian“. Die Gleichung kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

- V potentielle Energie des Elektrons
- m Masse des Elektron
- h Planck-Konstante
- E Elektronenenergie für eine bestimmte Wellenfunktion ψ .

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- Diejenigen Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, werden **Eigenfunktionen** genannt.
- Die Energiewerte, die zu den Eigenfunktionen gehören, nennt man **Eigenwerte**.
- Die Energiefunktionen beschreiben die möglichen stationären Schwingungszustände im Wasserstoffatom.
- Die Wasserstoffeigenfunktionen haben die allgemeine Form

$$\Psi_{n, l, m} = [N] * [R_{n, l}(r)] * [\chi_{l, m}(\theta, \varphi)]$$

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- N ist eine Normierungskonstante. Ihr Wert ist durch folgende Bedingung festgelegt:

$$\int |\psi|^2 dV = 1$$

- Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen ist gleich 1. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, heißen die Wellenfunktionen normierte Funktionen.
- Die Wellenfunktion wird im allgemein nicht als Funktion der kartesischen Koordinaten x, y, z angegeben, sondern als Funktion der Polarkoordinaten r, θ, φ . Die Polarkoordinaten eines beliebigen Punktes P erhält man aus den kartesischen Koordinaten wie folgt:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- $R_{n,l}(r)$ wird Radialfunktion genannt. $|R_{n,l}(r)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der man das Elektron in beliebiger Richtung im Abstand r von Kern antrifft. Durch die Radialfunktion wird die Ausdehnung der Ladungswolke des Elektrons bestimmt.
- Die Radialfunktion hängt nur von den Quantenzahlen n und l ab.
- Die Winkelfunktion $\chi_{l,m}(\theta, \varphi)$ gibt den Faktor an, mit dem man die Radialfunktion R in der durch θ und φ gegebenen Richtung multiplizieren muss, um den Wert von ψ zu erhalten. Dieser Faktor ist unabhängig von r . $\chi_{l,m}(\theta, \varphi)$ bestimmt also die Gestalt und räumliche Orientierung der Ladungswolke. Diese Funktion wird auch Kugelflächenfunktion genannt, da V die Änderung von ψ auf der Oberfläche einer Kugel von Radius r angibt.
- Die Winkelfunktion hängt nicht von der Hauptquantenzahl n ab.

Die Wellenfunktion, Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

- s-Orbitale besitzen eine konstante Winkelfunktion und sind daher kugelsymmetrisch. Man kann die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer bestimmten Kugelschale anzutreffen durch eine radiale Dichte angeben. Bei den 2s-, 3s, usw. Orbitalen kommen Knotenflächen an denen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechselt vor.
- p- und d-Orbitale setzen sich aus einer Radialfunktion und einer winkelabhängigen Funktion zusammen. Alle p-Orbitale und alle d-Orbitale gleicher Hauptquantenzahl besitzen dieselbe Radialfunktion.

Die Winkelfunktion hängt nicht von der Hauptquantenzahl n ab.

- Zur Darstellung der Winkelfunktion als χ oder χ^2 eignen sich Polardiagramme. Solche Darstellungen werden manchmal fälschlich als Orbitale bezeichnet. Hier werden zwar die Richtungen maximaler Elektronendichte richtig wiedergegeben, aber die wahre Elektronendichteverteilung der Orbitale erhält man nur bei Berücksichtigung der gesamten Wellenfunktion

$$\psi_{n, l, m} = [N] * [R_{n, l}(r)] * [\chi_{l, m}(\theta, \varphi)]$$

- und genaugenommen kommt nur der Darstellung von ψ die Bezeichnung Orbital zu.

Molekülorbitale

- Die kovalente Bindung kann als das Resultat des Überlappens zweier Atomorbitale angesehen werden. Das gemeinsame Orbital, das dabei entsteht, nennt man ein Molekülorbital (abgekürzt MO).
- Mathematisch handelt es sich um eine Wellenfunktion, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein System ergibt, an dem zwei Atomkerne beteiligt sind. Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Atomorbitale; insbesondere gilt das Pauli-Prinzip und ein MO kann mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein.
- Wie bei einem Atom sind zahlreiche Orbitale unterschiedlicher Energie zu berücksichtigen, die von den Elektronen des Moleküls nach dem Aufbauprinzip besetzt werden.
- Entsprechend der Bezeichnung von Atomorbitalen mit den Buchstaben s, p, d, werden MOs mit den griechischen Buchstaben σ , π , δ bezeichnet.

Molekülorbitale

- Bei der Überlappung von AOs überlagern sich deren Wellenfunktionen. Die MOs des Wasserstoff-Moleküls kann man sich als Ergebnis der Überlagerung der AOs von zwei Wasserstoff-Atomen vorstellen. Die additive Überlagerung der beiden 1s-Orbitale führt zu einer Wellenverstärkung, im Bereich zwischen den Atomkernen resultiert eine erhöhte Elektronenladungsdichte. Die Anziehung der Atomkerne durch diese Ladung hält das Molekül zusammen.
- Das so entstehende Molekülorbital nennt man ein bindendes Sigma-Orbital σ .
- Bei der Überlagerung der Atomorbitale muss die Gesamtzahl der Orbitale unverändert bleiben.

Die Anzahl der Atomorbitale von beiden Atomen zusammengenommen muss gleich der Anzahl der gebildeten Molekülorbitale sein.

Molekülorbitale

- Aus den beiden 1s-Orbitalen der zwei H-Atome muß sich außer dem bindenden Sigma-Orbital noch ein zweites MO ergeben. Durch eine subtraktive Überlagerung der Wellenfunktion kommt ein antibindendes Sigma-Orbital σ^* zustande. Dabei resultiert im Bereich zwischen den Atomkernen eine geringe Elektronendichte, genau auf halbem Weg zwischen den Kernen ist sie Null.
- Molekülorbitale sind in der einfachsten Näherung Linearkombinationen von Atomorbitalen.
- Abkürzung: LCAO-Näherung.
- **Energieniveaudiagramm des H₂-Moleküls.**
- Mit diesem Diagramm versteht man, warum ein He₂-Molekül nicht existiert.

MO-Theorie

- Bei den Elementen der zweiten Periode müssen außer den s-Orbitalen auch die p-Orbitale berücksichtigt werden.
- ***Es lassen sich nicht beliebige AOs zu MOs kombinieren, sondern nur Atomorbitale vergleichbare Energie und gleicher Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse.***
- Die Kombination eines p_x -Orbitals mit einem p_z -Orbital z.B. ergibt kein MO, die Gesamtüberlappung ist null, es tritt keine bindende Wirkung auf.
- Bei den möglichen Linearkombinationen zweier p-AOs entstehen zwei Gruppen von MOs, die sich in der Symmetrie ihrer Elektronenwolken unterscheiden.

MO-Theorie

- Bei den aus p_x -Orbitalen gebildeten MOs ist die Symmetrie ebenso wie bei den aus s-Orbitalen gebildeten MOs rotationssymmetrisch in Bezug auf die Kernverbindungsachse des Moleküls. Solche MOs werden als σ -MOs bezeichnet.
- Die Linearkombination zweier p_y - bzw. zweier p_z -Atomorbitale führt zu einem anderen MO-Typ. Die Ladungswolken sind nicht mehr rotationssymmetrisch zur Bindungsachse. Diese werden π -MOs genannt.

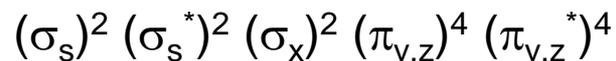
Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

■ Homonukleare zweiatomige Moleküle

■ F₂-Molekül und O₂-Molekül

- Da beim Fluor und beim Sauerstoff die Energiedifferenz zwischen den 2s- und 2p-Atomorbitalen groß ist, erfolgt keine Wechselwirkung zwischen den 2s- und 2p_x-Orbitalen. Die 2s-Orbitalen kombinieren daher nur miteinander zu den σ_s - und σ_s^* -MOs und die 2p_x-Orbitale zu den σ_x - und σ_x^* -MOs. Bei gleichem Kernabstand und gleicher Orbitalenergie ist die Überlappung zweier σ -Orbitale stärker als die zweier π -Orbitale. Das σ_x -MO ist daher stabiler als die entarteten $\pi_{y,z}$ -MOs.

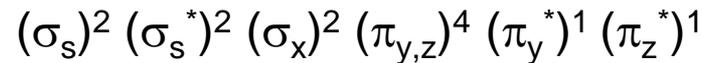
- Für F₂ sind 14 Valenzelektronen vorhanden. Sie besetzen die 7 energieärmsten Molekülorbitale:



- Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des σ_x -Molekülorbitals und es gibt eine σ -Bindung.

Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

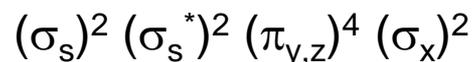
- Das O₂-Molekül hat die Elektronenkonfiguration:



- Die Bindungsenergie entsteht durch die Besetzung des σ_x -Molekülorbitals und eines π -Molekülorbitals. Die Elektronen im π_y^* - und π_z^* -MO haben aufgrund der Hund'schen Regel den gleichen Spin und das Molekül ist paramagnetisch.

Energieniveaudiagramme für zweiatomige Moleküle

- **N₂ - Molekül**
- Wenn die Energiedifferenz zwischen den 2s- und 2p-Atomorbitalen klein ist, tritt eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen auf. Die σ - und σ^* -MOs besitzen jetzt keinen reinen s- oder p-Charakter mehr, sondern sind s-p-Hybridorbitale. Die Hybridisierung führt zu einer Stabilisierung der σ_s -Mos und zu einer Destabilisierung der σ_x -MOs, dadurch werden die $\pi_{y,z}$ -MOs stabiler als das σ_x -MO.
- Die Energiedifferenz 2s-2p nimmt vom Neonatom zum Boratom von 25 eV auf 3 eV ab. Für das N₂-Molekül erhält man daher ein unter Berücksichtigung der 2s-2p-Wechselwirkung anderes Energieniveaudiagramm als bei O₂ und F₂.
- Das N₂-Molekül hat die Elektronenkonfiguration:



Bindungsordnung

- Für Moleküle mit Zweizentrenbindungen definiert man eine Bindungsordnung:

$$\text{Bindungsordnung} = (\text{Anzahl der Elektronen in bindenden MOs} - \text{Anzahl der Elektronen in antibindenden MOs})/2$$

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Hier müssen wir die Symmetrien der Valenzorbitale der Beiden Atome (A und B) und auch ihre relativen Energien berücksichtigen. Näherungsweise kann man dazu die Ionisierungsenergien benutzen.
- z.B. HF.
- Die 1. Ionisierungsenergie von H beträgt 13,6 eV, die von F 17,4 eV. Die 2p-Orbitale von F sind also stabiler als das 1s-Orbital des H-Atoms.

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Die günstigste Energie für eine Wechselwirkung mit dem 1s-Orbital von H besitzen die 2p-Orbitale des F-Atoms, die Wechselwirkung mit dem 2s-Orbital des F-Atoms bleibt unberücksichtigt. Nur das p_x -Orbital besitzt die für eine Linearkombination geeignete Symmetrie. Das p_y - und das p_z -Orbital sind π -Orbitale, deren Kombination mit dem 1s-Orbital die Gesamtüberlappung null ergibt. Die Linearkombination des 1s-Orbitals mit dem F- $2p_x$ -Orbital ergibt das bindende σ -MO und das antibindende σ^* -MO. Das Energieniveaudiagramm zeigt, dass das bindende MO mehr dem 2p-Orbital des F-Atoms, das antibindende MO mehr dem 1s-Orbital des H-Atoms ähnelt. Die beiden Bindungselektronen sind mehr beim Kern des F-Atoms lokalisiert als beim Kern des H-Atoms. Die kovalente Bindung ist nicht mehr symmetrisch, sondern es ist eine polare Atombindung.

Heteronukleare zweiatomige Moleküle

- Für den allgemeinen Fall zweiatomiger heteronuklearer Moleküle AB (B elektronegativer als A) gilt:
- Die Linearkombination der Atomorbitale führt zu Molekülorbitalen, bei denen **die bindenden MOs** mehr den Charakter der Orbitale der **elektronegativen B-Atome** besitzen, während **die antibindenden MOs** mehr den Orbitalen der **A-Atome** ähneln.

Mehratomige Moleküle

- ***H₂O-Molekül***
- Bei der Bildung der MOs sind die möglichen Kombinationen der 1s-Orbitale der H-Atome mit dem 2s-Orbital and 2p-Orbital des O-Atoms zu berücksichtigen. Durch Kombination dieser sechs AOs müssen 6 MOs gebildet werden.
- ***CO₂ - Molekül***
- Bei der Bildung der MOs müssen auch π -MOs berücksichtigt werden.

Grundlagen der Chemie

Allgemeine Chemie Teil 3

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Oxide des Stickstoffs

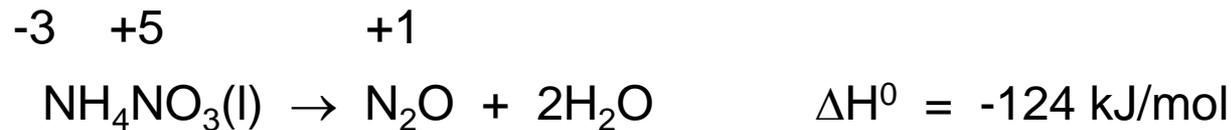
- Die Stickstoffoxide sind, mit Ausnahme von N_2O_5 , metastabile, endotherme Verbindungen, die beim Erhitzen in die Elemente entfallen. Es gibt Oxide mit den Oxidationszahlen +1 bis +5.

Oxidationszahl:	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxide:	N_2O	NO N_2O_2	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5

- Die Oxide NO und NO_2 besitzen ein ungepaartes Elektron und sind paramagnetisch. Bei Raumtemperatur existieren sie als stabile Radikale. Sie stehen im Gleichgewicht mit diamagnetischen Dimeren, die in den kondensierten Phasen bei tiefen Temperaturen überwiegen.

Oxide des Stickstoffs

- **Distickstoffmonoxid N_2O** ist ein farbloses reaktionsträges Gas. Obwohl es metastabil ist, zerfällt es erst oberhalb 600 °C in die Elemente. Es wird durch vorsichtiges Erhitzen von geschmolzenem Ammoniumnitrat hergestellt:



- Da es eingeatmet Halluzinationen und Lachlust hervorruft, wird es auch als Lachgas genannt. Medizinisch wird es als Narkosemittel verwendet, außerdem dient es als Treibgas in Sprühdosen für Schlagsahne.
- Das Molekül ist linear gebaut, isoelektronisch mit CO_2 , N_3^- und NO_2^+

Oxide des Stickstoffs

■ Stickstoffmonoxid NO, Distickstoffdioxid N₂O₂

- NO ist ein farbloses, giftiges Gas, das aus N₂ und O₂ in endothermer Reaktion entsteht.



- Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der linken Seite, selbst bei 3000 °C liegt die Ausbeute erst bei etwa 4 %. Durch Abschrecken kann man NO unterhalb von etwa 400 °C metastabil erhalten. Die früher im elektrischen Lichtbogen technisch durchgeführte Reaktion ist vom Ostwald-Verfahren abgelöst worden. Die Reaktion spielt aber in der Natur eine Rolle, da NO auf diese Weise in Gewittern entsteht. Als unerwünschte Nebenreaktion tritt sie auf, wenn Verbrennungsprozesse mit Luft bei hoher Temperatur ablaufen, z.B. in Gasbrennern, Flugzeugturbinen oder Automobilmotoren.

Oxide des Stickstoffs

- NO ist ein Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung. Nach dem Ostwald-Verfahren wird ein NH_3 -Luft-Gemisch über einen Platin- oder Pt/Rh-Netz bei 700 –1000 °C katalytisch verbrennt:



- Die Kontaktzeit am Katalysator beträgt nur etwa 1/1000 s. Dadurch wird NO sofort aus der heißen Reaktionszone entfernt und auf Temperaturen abgeschreckt, bei denen das metastabile NO nicht mehr in die Elemente zerfällt.
- Die Bindung im NO-Molekül kann am besten mit einem MO-Diagramm ähnlich dem des O_2 -Moleküls beschrieben werden. NO besitzt 11 Valenzelektronen und das π^* -Orbital ist nur mit einem Elektron besetzt. NO ist daher paramagnetisch und der Bindungsgrad beträgt 2,5.

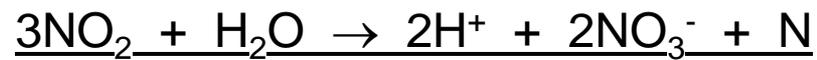
Oxide des Stickstoffs

- Durch Abgabe des einsamen Elektrons kann das NO-Molekül leicht zum Nitrosylkation NO^+ oxidiert werden. Dieses ist mit N_2 und CO isoelektronisch und besitzt den Bindungsgrad 3. Von NO^+ sind ionische Verbindungen bekannt, z.B. $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ (das als Zwischenprodukt bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren entsteht), NO^+BF_4^- und $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$. Mit Übergangsmetallen bildet NO^+ wie CO Komplexe. Der braune Ring beim NO_3^- -Nachweis entsteht durch das Komplexion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$. NO lagert sich an das Zentralion an und gibt dabei formal ein Elektron ab.
- Erst bei tiefen Temperaturen findet eine Assoziation von paramagnetischen NO -Molekülen zu diamagnetischen N_2O_2 -Molekülen statt.



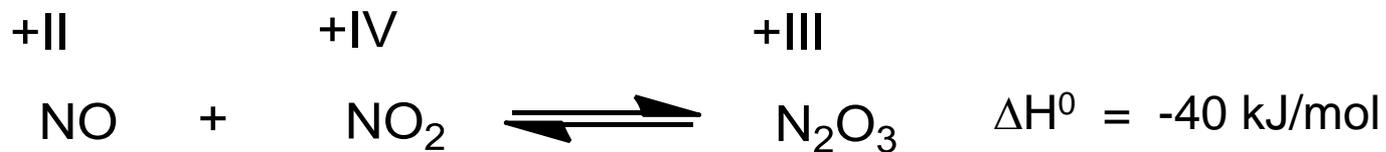
Oxide des Stickstoffs

- In Kontakt mit Sauerstoff reagiert NO bei Raumtemperatur sofort zu braunem NO₂. Da es eine exotherme Reaktion ist ($\Delta H^0 = -114 \text{ kJ/mol}$), verlagert sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen zugunsten des NO; oberhalb von 650 °C zerfällt NO₂ praktisch vollständig zu NO und O₂. Bei der **Herstellung von Salpetersäure** ist diese Reaktion von Bedeutung. Das durch die Ammoniak-Verbrennung gewonnene NO verbindet sich während der Abkühlung mit Sauerstoff zu NO₂. Dieses Gas wird zusammen mit überschüssigem Sauerstoff durch Rieseltürme geleitet, in denen es mit Wasser reagiert. Dabei disproportioniert das NO₂ zu Salpetersäure und NO; der überschüssige O₂ oxidiert das NO sofort wieder zu NO₂, das wie zuvor mit dem Wasser reagiert. Letztlich wird so das gesamte NO in Salpetersäure überführt:



Oxide des Stickstoffs

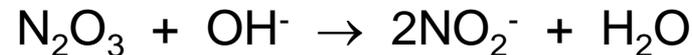
- Das Produkt aus dem Ostwald-Verfahren ist eine 69%ige Salpetersäure-Lösung (konz. HNO_3). Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 83 °C siedet. Im Labor kann reine Salpetersäure durch Erhitzen von Natriumnitrat (Chilesalpeter) mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden.
- Distickstofftrioxid N_2O_3** entsteht als blaue Flüssigkeit beim Abkühlen einer Mischung aus gleichen Stoffmengen der beiden Radikalmolekülen NO und NO_2 .



- Bereits oberhalb -10 °C zerfällt N_2O_3 in Umkehrung der Bildungsgleichung. N_2O_3 ist das Anhydrid der Salpetrigensäure, HNO_2 .

Oxide des Stickstoffs

- Mit Laugen reagiert N_2O_3 zu Nitriten:



- Das N_2O_3 -Molekül ist planar gebaut und enthält eine schwache N-N-Bindung. Es kann auch als Nitrosylnitrit beschrieben werden $[\text{NO}]^+[\text{NO}_2]^-$.

- **Stickstoffdioxid NO_2 , Distickstofftetraoxid N_2O_4**

- NO_2 ist ein braun, giftiges, paramagnetisches Gas, das zu farblosem diamagnetischen N_2O_4 dimerisiert.



- Bei 27 °C sind 20%, bei 100 °C 90% N_2O_4 dissoziiert. Bei -11 °C erhält man farblose Kristalle von N_2O_4 . NO_2 ist gewinkelt. N_2O_4 besteht aus planaren Molekülen mit einer schwachen N-N-Bindung.

Oxide des Stickstoffs

- NO_2 und N_2O_4 sind starke Oxidationsmittel.
- NO_2 ist das gemischte Anhydrid der Salpeter- und Salpetrigen-Säure. Mit Lauge reagiert NO_2 bzw. N_2O_4 nach:



- **Distickstoffpentaoxid N_2O_5** ist das Anhydrid der Salpetersäure und kann aus dieser durch Entwässern mit P_4O_{10} erhalten werden.



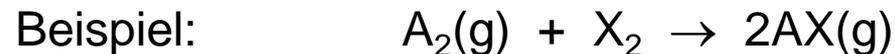
- N_2O_5 bildet farblose Kristalle die bei 32 °C sublimieren und mit Wasser zu HNO_3 reagieren. N_2O_5 zersetzt sich leicht zu NO_2 und O_2 . Festes N_2O_5 besitzt die ionogene Struktur $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ (Nitrylnitrat). Vom NO_2^+ -Ion sind farblose Salze bekannt z.B. NO_2ClO_4 . NO_2^+ ist auch in der Nitriersäure (konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4) vorhanden, mit der aromatische Kohlenwasserstoffe in Nitroverbindungen überführt werden können.

Reaktionskinetik

- Die Reaktionskinetik ist die Lehre der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.
- Wie schnell eine Reaktion abläuft, wird von einigen Faktoren kontrolliert, deren Erforschung Aufschluss darüber gibt, auf welche Weise die Reaktanden in die Reaktionsprodukte verwandelt werden.
- Die detaillierte Beschreibung, wie eine Reaktion im einzelnen abläuft, nennt man den **Reaktionsmechanismus**.
- Die meisten chemischen Umwandlungen laufen über mehrstufige Mechanismen ab.
- Genau genommen sind die Reaktionsmechanismen nur Vorstellungen über den Reaktionsablauf, deren Aussagen auf kinetischen Untersuchungen basieren. Es besteht oft keine Gewissheit, inwieweit der reale Ablauf den Vorstellungen entspricht.

Reaktionsgeschwindigkeit

- Unter Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder die Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit.
- Sie ist im allgemeinen irgendwelchen Potenzen der Konzentrationen der Reaktanden proportional.



- Die Reaktionsgeschwindigkeit v für die Reaktion zwischen A_2 und X_2 kann durch die Konzentrationszunahme von AX , $\Delta[AX]$, im Zeitintervall Δt ausgedrückt werden:

$$v(AX) = \Delta[AX]/\Delta t$$

Reaktionskinetik

- Da die Geschwindigkeit veränderlich ist, ist es exakter, die Intervalle durch Differentiale zu ersetzen:

$$V(AX) = \frac{\partial[AX]}{\partial t}$$

- Es gilt auch:

$$V(A_2) = V(X_2) = \frac{-\partial[A_2]}{\partial t} = \frac{-\partial[X_2]}{\partial t}$$

- Da die Konzentration von A_2 (bzw. X_2) abnimmt, ist $d[A_2]$ negativ, was für einen positiven Wert der Geschwindigkeit sorgt.

Reaktionskinetik

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich in der Regel während die Reaktion abläuft. Zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration von AX gleich Null. Sie steigt zunächst schnell an, während die von A_2 und X_2 schnell abnimmt. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto langsamer ändern sich die Konzentrationen.
- Bei den meisten Reaktionen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden ab. In dem Maße, wie sie verbraucht werden, verlangsamt sich die Reaktion. Die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion wird **Anfangsgeschwindigkeit** genannt.

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

- Für jede Reaktion kann eine mathematische Gleichung angegeben werden: das **Geschwindigkeitsgesetz**. Diese Gleichung setzt die Konzentration der Reaktanden in Beziehung mit der Reaktionsgeschwindigkeit.
- z.B. Für die Zersetzung von Distickstoffpentoxid zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff ist die Geschwindigkeit direkt proportional zur N_2O_5 -Konzentration.
- Die Proportionalitätskonstante ***k*** wird die **Geschwindigkeitskonstante** genannt.
- Die Art der Gleichung und der Wert von ***k*** müssen experimentell bestimmt werden. Der Zahlenwert von ***k*** hängt von der Temperatur und von der Substanz, auf die sich die Konzentrationsänderung bezieht, ab.

Reaktionsordnung

- Die **Reaktionsordnung** ist die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz. Man kann sie nicht aus der Reaktionsgleichung ableiten; sie muss experimentell bestimmt werden. Die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein und sie kann auch Null betragen.
- Beispiele:

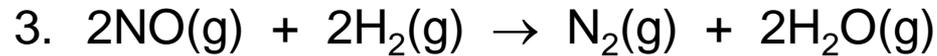


$$v(N_2O_5) = k * [N_2O_5] \quad \text{Reaktion 1. Ordnung}$$



$$v(NO_2) = k * [NO_2] * [HCl] \quad \text{Reaktion 2. Ordnung}$$

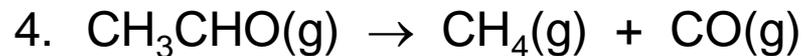
Reaktionsordnung



$$v(\text{NO}_2) = k * [\text{NO}]^2 * [\text{HCl}]$$

Reaktion 3.

Ordnung



$$v(\text{CH}_3\text{CHO}) = k * [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$$

Reaktionsordnung 3/2



$$v(\text{N}_2\text{O}) = k$$

Reaktion 0. Ordnung

Reaktionskinetik

- Die **Halbwertszeit** einer Reaktion ist **die benötigte Zeit, bis die Hälfte der Reaktanden verbraucht ist**.
- Bei Reaktionen erster Ordnung ist die Halbwertszeit konzentrationsunabhängig; bei anderen Reaktionen hängt sie von den Anfangskonzentrationen ab.
- Die Kollisionstheorie erklärt die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Basis Kollisionen zwischen den reagierenden Molekülen. Für eine effektive Kollision, die zur Reaktion führt, ist eine Minimalenergie und eine passende gegenseitige Ausrichtung der Moleküle erforderlich.

Theorie des Übergangszustands

- **Die Theorie des Übergangszustands** nimmt bei einem Reaktionsschritt die vorübergehende Bildung eines aktivierten Komplexes, oder Übergangszustandes an.
- In einem Energiediagramm werden die potentiellen Energien der Reaktanden, des aktivierten Komplexes und der Reaktionsprodukte dargestellt. Die Aktivierungsenergie ist die Differenz zwischen der Energie des aktivierten Komplexes und derjenigen der Reaktanden. Sie ist eine Energiebarriere auf dem Weg von den Reaktanden zu den Produkten. Je geringer die Aktivierungsenergie, desto schneller läuft die Reaktion ab.

Reaktionskinetik

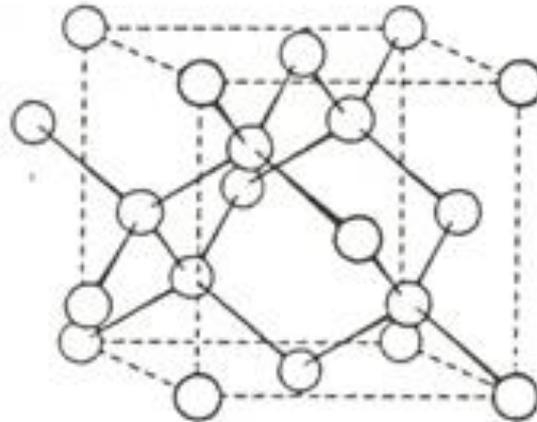
- **Reaktionsmechanismen** sind Vorstellungen über den Ablauf einer Reaktion im einzelnen; sie können aus einem oder mehreren Schritten bestehen. Die Zahl der beteiligten Moleküle an einem Schritt bestimmt die Reaktionsordnung dieses Schrittes. Die Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Schritte müssen so zusammenpassen, dass das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz richtig wiedergegeben wird. In einer mehrstufigen Reaktion ist der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend.
- Durch Temperaturerhöhung steigt der Anteil der Moleküle, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist. Als Resultat nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Arrhenius-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k , der Aktivierungsenergie E_a und der absoluten Temperatur T wieder:

$$k = A * e^{-E_a/RT}$$

- A ist eine Konstante, die für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist.
- Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie die Reaktion über einen anderen Weg ablaufen lassen, bei dem die Aktivierungsenergie niedriger ist.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe - Strukturen

- Elementarer Kohlenstoff tritt in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auf.
- Diamant besteht aus einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur, in der jedes Kohlenstoff-Atom mit vier anderen Kohlenstoff-Atomen kovalent verknüpft ist.



- Den Kohlenstoff-Atomen kann die sp^3 -Hybridisierung zugeschrieben werden. Dementsprechend ist Diamant extrem hart, sehr stabil (allerdings metastabil), hat einen sehr hohen Schmelzpunkt und leitet den elektrischen Strom nicht.

Hybridisierung und die Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie(VSEPR)

- Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül kann mit Hilfe der Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie vorausgesagt werden.
- Die **Valenzelektronen** eines Atoms ordnen sich **so weit wie möglich** voneinander an. Dabei werden **bindende** sowie **nichtbindende Elektronenpaare** berücksichtigt. **Nichtbindende Elektronenpaare** wirken **stärker abstoßend** auf die übrigen Elektronenpaare und beeinflussen die Molekülstruktur maßgeblich.
- Während mit der VSEPR-Theorie die Gestalt von Molekülen und Ionen leicht und fast immer richtig vorausgesagt wird, ist dies mit Hilfe der Atomorbitale nicht ohne weiteres möglich.

Hybridisierung und die Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie(VSEPR)

- Um Atomorbitale mit passender geometrischer Ausrichtung zu erhalten, werden die Wellenfunktionen geeigneter AOs mathematisch zu neuen Wellenfunktionen kombiniert (hybridisiert), wobei ein Satz von Hybridorbitalen erhalten wird. Durch Überlappung dieser Orbitale mit Orbitalen anderer Atome stellt man sich das Zustandekommen kovalenter Bindungen vor.

VSEPR – Beispiele der Anwendung

- Wie in der Lewis-Theorie betrachten wir bindende und nichtbindende (einsame) Elektronenpaare in folgender Art:
 1. Da die negativ geladenen Elektronenpaare einander abstoßen, werden sich die Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms gegenseitig so weit entfernt wie möglich voneinander anordnen. Die Molekülgestalt ist eine Konsequenz dieser gegenseitigen Elektronenpaar-Abstoßung.
 2. Alle Elektronen der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, sowohl die an Bindungen beteiligt wie auch die nichtbindenden Elektronenpaare.
 3. Die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei. Die Molekülgestalt selbst wird aber nur durch die Positionen der Atomkerne beschrieben.

VSEPR – Beispiele der Anwendung

- Die Molekülgeometrie hängt in erster Linie von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale ab. Wenn der Ladungsschwerpunkt aller Valenzelektronenpaare gleich weit vom Atomkern des Zentralatoms entfernt ist, so verteilen sich die Elektronenpaare so wie eine entsprechende Zahl von Punkten auf einer Kugeloberfläche mit größtmöglichen Abständen zwischen den Punkten

Hybridorbitale

- Wie kann man die tetraedrische Struktur des Methan-Moleküls verstehen?
- Im Grundzustand hat ein Kohlenstoff-Atom nur zwei ungepaarte Elektronen ($1s^2 2s^2 2p^2$) und man könnte denken, es könnten nur zwei kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoff-Atomen gebildet werden. Wir können jedoch durch Energiezufuhr ein Elektron des 2s-Orbitals in das noch unbesetzte p-Orbital überführen. In diesem angeregten Zustand hätten wir vier Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Durch Überlappung mit den Orbitalen von vier H-Atomen unter Bildung von kovalenten Bindungen wird Energie freigesetzt. Diese Energie ist größer als die zur Anregung des C-Atoms benötigte Energie, so dass insgesamt die Bildung der vier C-H-Bindungen energetisch begünstigt ist.

Hybridorbitale

- Durch das Verschmelzen von vier Orbitalen des Kohlenstoff-Atoms mit den Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen soll ein tetraedrisches CH_4 -Molekül entstehen. Dazu müßten die vier AOs des C-Atoms alle gleich sein und nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sein. Das $2s$ -Orbital des C-Atoms ist jedoch anders als die $2p$ -Orbitale, und die Achsen der $2p$ -Orbitale bilden untereinander Winkel von 90° und nicht von $109,47^\circ$, wie für eine tetraedrische Struktur gefordert.
- Zur Lösung des Problems bedenken wir, dass ein Orbital durch seine Wellenfunktion definiert ist. Die Wellenfunktion ist ein mathematischer Ausdruck, der sich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Der angeregte Zustand des C-Atoms kann durch eine s - und drei p -Wellenfunktionen mathematisch erfaßt werden. Man kann diese vier Wellenfunktionen mathematisch umformen und erhält vier andere, untereinander völlig gleichartige Wellenfunktionen, die wir sp^3 -Hybridorbitale nennen. Die Bezeichnung sp^3 bezeichnet den Typ und die Anzahl der Orbitale, die wir mathematisch kombiniert haben. Die Hochzahl bezeichnet keine Elektronenzahl.

Hybridisierung

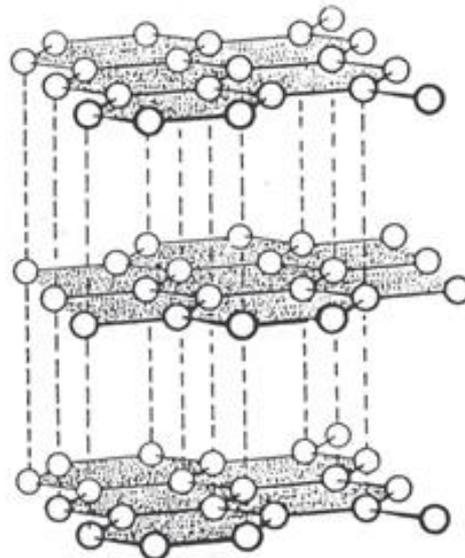
- Bei anderen Molekülen sind andere Hybridorbitale geeigneter, um die Bindungsverhältnisse zu erfassen. Bei der Hybridisierung müssen nicht alle AOs der Valenzschale beteiligt werden. Drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale werden bei der Kombination der Wellenfunktionen von einem s-Orbital und zwei p-Orbitalen erhalten. Die Vorausrichtungen der drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120° zueinander. Die Vorausrichtung des unbeteiligten p-Orbitals ist senkrecht zur Ebene- sp^2 -Orbital dienen zur Erfassung der Bindungsverhältnisse in trigonalen Molekülen (z.B. BF_3).
- Ein Satz von zwei sp -Hybridorbitalen resultiert aus der Kombination von einem s- und einem p-Orbital. Die zwei übrigen p-Orbitale bleiben unbeteiligt und haben ihre Ausrichtung senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der sp -Hybridorbitale.

Hybridorbitale

- Bei der Hybridisierung können auch d-Orbitale einbezogen werden. (z.B. sp^3d^2)
- Das Netzwerk der Kohlenstoff-Atome im Diamant kann als ein System von dreidimensional verknüpften, gewellten Sechsecken beschrieben werden. Die Sechsecke sind von der gleichen Art wie in der Verbindung Cyclohexan C_6H_{12} in der Sesselkonformation. Die C-C-Bindungslänge im Diamant ist 154 pm.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- Während Diamant ein hartes, farbloses und transparentes Material, ist Graphit ein weicher, schwarzer Festkörper mit einem gewissen metallischen Glanz. Die Kristall-Struktur ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus C-Atomen in der Art einer Bienenwabe verknüpft sind. Die parallel gestapelten Schichten werden durch schwache London-Kräfte zusammengehalten. Die Schichten lassen sich leicht gegenseitig verschieben, deshalb ist Graphit weich und als Schmiermittel verwendbar. Graphit hat eine geringere Dichte als Diamant.



Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

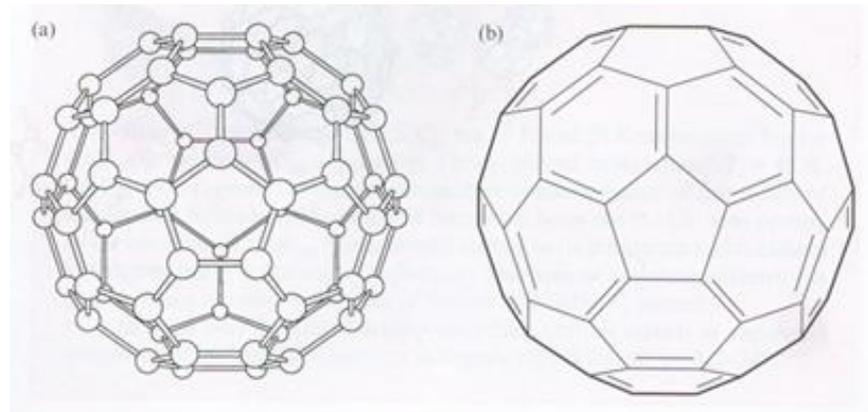
- Der kürzeste Abstand zwischen C-Atomen aus zwei benachbarten Schichten beträgt 335 pm. In einer Schicht ist jedes C-Atom an drei andere C-Atome gebunden und alle Bindungen sind völlig gleichartig. Die C-C-Bindungslänge im Graphit ist 141,5 pm, kürzer als in Diamant (154 pm), und zeigt einen Mehrfachbindungsanteil an. Die Bindungsverhältnisse können durch mesomere Grenzformeln wiedergegeben werden.
- Im Modell der Orbitale bildet jedes C-Atom drei σ -Bindungen mit drei C-Atomen unter Verwendung von sp^2 -Hybridorbitalen. Dem Winkel von 120° zwischen diesen Hybridorbitalen entsprechend, resultiert die planare Schicht von Sechsecken. Zu den σ -Bindungen trägt jedes C-Atom drei Valenzelektronen bei. Das vierte Valenzelektron ist daran nicht beteiligt; es gehört zu einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht orientiert ist. Das p-Orbital eines C-Atoms überlappt mit den p-Orbitalen der drei ihm nächsten C-Atome. Insgesamt entsteht dabei ein ausgedehntes π -Bindungssystem, das sich über die gesamte Schicht erstreckt, und zu dem jedes C-Atom mit einem Elektron beiträgt. Da man keine jeweils zwischen zwei C-Atomen lokalisierten Bindungen ausmachen kann, was einer der mesomeren Grenzformeln entsprechen würde, spricht man von einem delokalisierten π -Bindungssystem

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- In dem π -Bindungssystem sind die Elektronen verschiebbar. Dementsprechend ist Graphit ein elektrischer Leiter. Die Leitfähigkeit ist anisotrop, d. h. ungleich in unterschiedlichen Richtungen. Parallel zu den Schichten ist die Leitfähigkeit groß, senkrecht dazu ist sie gering.
- **Fullerene** sind Modifikationen des Kohlenstoffs, die aus käfigartigen Molekülen bestehen. Obwohl sie in jeder rußenden Flamme vorkommen, ist erst seit 1990 ein brauchbares Syntheseverfahren bekannt. Kohlenstoff aus Graphit-Elektroden wird mit einem elektrischen Lichtbogen in einer kontrollierten Helium-Atmosphäre verdampft. Der Dampf wird sofort an einer gekühlten Fläche kondensiert. Das Kondensat besteht in der Hauptsache aus C_{60} -Molekülen, außerdem sind C_{70} und in geringerer Menge noch größere Moleküle vorhanden.

Fullerene

- C_{60} , genannt Buckminsterfulleren, ist in Benzol mit magentaroter Farbe löslich und kann daraus kristallisiert werden. Das C_{60} -Molekül hat die Gestalt eines Fußballs, mit einem Muster aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken.



- Der C_{70} -Käfig hat 12 Fünf- und 25 Sechsecke mit einer länglichen Form.
- Die Bindungen in Fullerenen-Molekülen sind ähnlich wie beim Graphit.
- Variante der Synthese ermöglicht die Darstellung von kleinen Fullerenartigen Röhrrchen. Diese sogenannte „Single-Walled Nanotubes“ (SWNT) sind zur Zeit heftig geforscht, da die Anwendungen in dem „Molecular Electronics“-Gebiet anbieten.

Kohlenstoff und die Elemente der 4. Hauptgruppe

- **Silicium, Germanium und graues Zinn** kristallisieren ebenfalls im **Diamantgitter**.
- Die Bindungsstärke nimmt in Richtung Sn ab. Im Gegensatz zum Diamant ist daher ein kleiner Anteil der Valenzelektronen nicht mehr in bindenden Orbitalen lokalisiert, sondern im Gitter frei beweglich. Si, Ge und graues Sn sind Halbleiter während Diamant ein Isolator ist. Nichtmetallisches graues Sn ist nur unterhalb 13 C beständig, bei höheren Temperaturen ist metallisches Sn stabiler. Blei kristallisiert in einer typischen Metallstruktur (kdP).
- Welche Festkörper metallische Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind, lässt sich mit dem ***Energiebändermodell*** erklären.

Das Energiebändermodell

- Wir stellen uns vor, dass ein Metallkristall aus vielen isolierten Metallatomen eines Metaldampfes gebildet wird. Sobald sich die Atome einander nähern, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen ihnen, aufgrund welcher entsteht aus den äquivalenten AOs der einzelnen isolierten Atome, die die gleiche Energie besitzen, eine sehr dichte Folge von Energiezuständen.
- Die Atomorbitale sind zu einem Energieband aufgespalten.
- Wird ein Metallkristall aus 10^{20} -Atomen gebildet (als Beispiel, 1g Li enthält ungefähr 10^{23} -Atome) dann entstehen 10^{20} Energieniveaus unterschiedlicher Energie.

Das Energiebändermodell

- Man kann die Energiezustände eines Energiebandes als Molekülorbitale auffassen und das Zustandekommen des Energiebands mit der MO-Methode beschreiben. Bei der Wechselwirkung zweier Li-Atome entsteht durch Linearkombination der 2s-Orbitale, wie beim H₂-Molekül usw., ein bindendes und ein antibindendes MO. Die Linearkombination der 2s-Orbitale von drei Li-Atomen führt zu drei MOs (bindend, nichtbindend und antibindend). Durch Linearkombination aller 2s-Orbitale der Li-Atome eines Kristalls entsteht ein **Energieband**: eine dichte Folge von MOs, die sich über den gesamten Kristall erstrecken.
- Die Anzahl der MOs ist gleich der Anzahl der AOs, aus denen sie gebildet werden. Elektronen, die diese MOs besetzen, sind vollständig delokalisiert, ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über den ganzen Kristall.

Das Energiebändermodell

- Das aus den 1s-AOs der Li-Atome gebildete Band ist von dem aus den 2s-AOs gebildeten Energieband durch einen Energiebereich getrennt, in dem keine Energieniveaus liegen, die sogenannte **verbotene Zone**.
- Die aus den 2s- und 2p-AOs gebildeten Energiebänder sind so stark aufgespalten, dass die beiden Bänder überlappen. Sie sind nicht durch eine verbotene Zone voneinander getrennt.
- Für die Besetzung der Energieniveaus von Energiebändern mit Elektronen gilt das Pauli-Prinzip. Jedes Energieniveau kann also nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden.
- Die Breite einer verbotenen Zone hängt von der Energiedifferenz der AOs und der Stärke der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter ab. Je mehr sich die Atome im Kristallgitter einander nähern, um so stärker wird die Wechselwirkung der Elektronen, die Breite der Energiebänder wächst, und die Breite der verbotenen Zonen nimmt ab, bis schließlich die Bänder überlappen.

Das Energiebändermodell

- Die inneren Elektronen bleiben lokalisiert und sind an bestimmte Atomrümpfe gebunden.
- Die Energieniveaus der äußeren Elektronen, der Valenzelektronen, spalten stark auf. Die Breite der Energiebänder liegt in der Größenordnung von eV. Ist ein solches Band nur teilweise mit Elektronen besetzt, dann können sich die Elektronen quasi frei durch den Kristall bewegen, sie sind nicht an bestimmte Atomrümpfe gebunden (Elektronengas).

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Bei allen Metallen überlappt das Valenzband mit dem nächsthöheren Band. Beim Anlegen einer Spannung ist eine Elektronenbewegung möglich, da die Valenzelektronen zu ihrer Bewegung ausreichend viele unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen. Solche Stoffe sind daher gute elektrische Leiter.
- Bei den Alkalimetallen ist das Valenzband nur halb besetzt. Auch ohne Überlappung mit dem darüber liegenden p-Band wäre eine elektrische Leitung möglich.
- Die Erdalkalimetalle wären ohne diese Überlappung keine Metalle, da dann das Valenzband vollständig aufgefüllt wäre.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Da in Metallen auch bei der Temperatur $T = 0 \text{ K}$ die Elektronen wegen des Pauli-Verbots Quantenzustände höherer Energie besetzen müssen, haben die Elektronen einen Energieinhalt. Die obere Energiegrenze, bis zu der bei $T = 0 \text{ K}$ die Energieniveaus besetzt sind, heißt Fermi-Energie E_F . Sie beträgt z.B. für Li 4,7 eV. Bei einer Temperaturerhöhung können nur solche Elektronen Energie aufnehmen, die dabei in unbesetzte Energieniveaus gelangen. Da dies nur wenige Elektronen sind, also die, deren Energieniveaus dicht unterhalb der Fermi-Energie liegen, ändert sich die Energie des Elektronengases mit wachsender Temperatur nur wenig.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Bei Isolatoren ist das voll besetzte Valenzband vom leeren Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt. In einem voll besetzten Band findet beim Anlegen einer Spannung keine Leitung statt, da für eine Elektronenbeweglichkeit freie Quantenzustände vorhanden sein müssen, in die die Elektronen bei Zuführung elektrischer Energie gelangen können.
- Bei Halbleiter ist die verbotene Zone zwischen dem Leeren Leitungsband und dem Vollen Valenzband schmal. Durch Energiezufuhr (thermische oder optische Anregung) können nun Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen. Im Leitungsband findet Elektronenleitung statt. Im Valenzband entstehen durch das Fehlen von Elektronen positiv geladene Stellen. Eine Elektronenbewegung im nahezu vollen Valenzband führt zur Wanderung der positiven Löcher in entgegengesetzter Richtung (Löcherleitung).

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

- Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger stark zu. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit viel stärker, als sie durch die mit steigender Temperatur wachsenden Gitterschwingungen vermindert wird. Im Gegensatz zu Metallen nimmt daher die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark zu.
- Der Diamant ist ein Beispiel für einen Isolator. Das vollständig gefüllte Valenzband ist durch eine 5 eV breite verbotene Zone vom Leeren Leitungsband getrennt. In den anderen Elementen der 4. Hauptgruppe wird die verbotene Zone schmaler und es entsteht Halbleitung. Mit abnehmender Breite der verbotenen Zone nimmt die Energie ab, die erforderlich ist, Bindungen aufzubrechen und Elektronen aus den sp^3 -Hybridorbitalen zu entfernen. Beim grauen, nichtmetallischen Zinn sind die Bindungen bereits so schwach, daß bei 13 °C Umwandlung in die metallische Modifikation erfolgt.

Metalle, Isolatoren, Halbleiter

Diamant Struktur	Verbotene Zone
Kohlenstoff	5,3 eV
Silicium	1,1 eV
Germanium	0,72 eV
graues Zinn	0,08 eV