

Skript zur Vorlesung

**Allgemeine
und
Anorganische Chemie
für
Naturwissenschaftler**



Wintersemester 2013/2014
Teil 1: Allgemeiner Teil

Dr. Christian Buchsbaum

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
1 Chemie	1
1.1 Was ist Chemie und womit beschäftigt sie sich?	1
1.2 Historische Entwicklung der Chemie	1
1.3 Elemente, Verbindungen und Gemische	3
2 Atomtheorie	5
2.1 DALTON-Atomtheorie	5
2.2 Das Elektron	6
2.3 Das Proton	8
2.4 Das Neutron	8
2.5 Radioaktivität	9
2.6 Atommodell nach RUTHERFORD	10
2.7 Atomsymbole	11
2.8 Isotope	12
2.9 Atommassen	13
3 Elektronenstruktur der Atome	15
3.1 Elektromagnetische Strahlung, Kerngrößen	15
3.2 Atommodell nach BOHR	15
3.3 Quantenmechanisches Atommodell	16
3.4 Orbitalbesetzung	19
3.5 Periodensystem	19
4 Stöchiometrie	25
4.1 Atome, Moleküle, Ionen	25
4.2 Chemische Verbindungen	25
4.3 Das Mol	26
4.4 Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen	27
4.5 Reaktionsgleichungen	28
4.6 Lösungen und Stoffmengenkonzentrationen	29
5 Chemisches Gleichgewicht	31
5.1 Reversible und irreversible Reaktionen	31
5.2 Massenwirkungsgesetz	31
5.3 Lage des Gleichgewichts und deren Beeinflussung	34

6	Thermodynamik und Kinetik	37
6.1	Enthalpie	37
6.2	Satz von HESS	38
6.3	Entropie und Freie Enthalpie	39
6.4	Kinetik	40
6.5	Geschwindigkeitsgesetze	42
6.6	Radikalische Kettenreaktion	45
7	Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe	47
7.1	Phasenbegriff	47
7.2	Gase	47
7.2.1	Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen	49
7.3	Flüssigkeiten	50
7.4	Wasserstoffbrückenbindungen	51
7.5	Feststoffe	53
7.6	Phasenübergänge als Änderung des Aggregatzustands	54
7.7	Phasendiagramme	54
7.7.1	Phasendiagramm und Eigenschaften von Wasser	54
7.7.2	Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid	57
7.8	Wasser als Lösungsmittel	58
7.9	Löslichkeitsprodukt	60
8	Chemische Bindung	63
8.1	Van-der-Waals-Bindung	63
8.2	Wasserstoffbrückenbindungen	64
8.3	Metallische Bindung I	65
8.4	Ionische Bindung	66
8.5	Kovalente Bindung	71
8.5.1	LEWIS-Formeln	72
8.5.2	Molekülorbitale	77
8.5.3	Metallische Bindung II	82
9	Säuren und Basen	85
9.1	Ionenprodukt des Wassers	86
9.2	Säure–Base-Konzept nach BRØNSTED	87
9.3	pH-Wert	88
9.4	Starke und schwache BRØNSTED-Säuren und -Basen	89
9.5	Mehrprotonige Säuren	95
9.6	Reaktion von Salzen mit Wasser	96
9.7	Puffersysteme	98
9.8	LEWIS-Säuren und -Basen	101
10	Elektrochemie	109
10.1	Oxidation und Reduktion	109
10.2	Oxidationszahlen	110

10.3 Redox-Gleichungen	113
10.4 Redoxpotentiale und Spannungsreihe	116
10.5 NERNST-Gleichung	122
A Errata	127
B Periodensystem	129

Abbildungsverzeichnis

1.1	Auftrennung von Materie bis hin zum Element.	3
2.1	Versuche mit Kathodenstrahlen: Ablenkung im elektrischen und im magnetischen Feld.	7
2.2	Öltröpfchenversuch nach MILLIKAN.	7
2.3	Kanalstrahlexperiment.	8
2.4	Prinzip des RUTHERFORD-Versuchs.	10
2.5	Prinzip eines Massenspektrometers.	13
3.1	BOHRSCHE Atommodell.	16
3.2	Konstruktive Interferenz zweier Wellen.	17
3.3	Destruktive Interferenz zweier Wellen.	17
3.4	Grenzflächendarstellungen: s-Orbital, p-Orbitale, d-Orbitale.	18
3.5	Energetische Abfolge von Atomorbitalen.	20
3.6	Tendenzen im PSE: Atomradius, Ionisierungsenergie, Elektronegativität.	23
6.1	Ein Molekül A_2 reagiert mit einem Molekül X_2	41
6.2	Energiediagramme für eine exotherme und endotherme Reaktion.	41
6.3	Energiediagramme für eine endotherme Reaktion mit und ohne Katalysator.	42
6.4	Energiediagramme für eine endotherme Reaktion mit und ohne Katalysator; Darstellung mit Katalysator-Komplexen.	43
7.1	Prinzip eines Barometers.	48
7.2	Prinzip eines Manometers.	48
7.3	Elektrischer Dipol.	50
7.4	Anordnung von Dipolen in einer Flüssigkeit.	50
7.5	Atom ohne Dipolmoment. Atom mit temporärem Dipolmoment. Induzierte temporäre Dipole bei benachbarten Atomen.	51
7.6	LEWIS-Formel von Wasser.	52
7.7	Wassermolekül und Ladungsverteilung; verschiedene Schreibweisen.	52
7.8	Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen.	52
7.9	Siedepunkte der Element-Wasserstoff-Verbindungen der Gruppen 14 bis 17.	53
7.10	Nahordnung in Quarzglas.	54
7.11	Aggregatzustände und Übergänge.	54
7.12	Phasendiagramm von Wasser.	55
7.13	Anordnung von Wassermolekülen im Eis.	56
7.14	Auftragung der Dichte von Wasser gegen die Temperatur.	57
7.15	Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid.	58

8.1	Elementare Halogene: kovalente Radien.	64
8.2	Ausschnitt aus der DNA.	65
8.3	Gasförmige Na-Atome lagern sich zum Kristall zusammen.	66
8.4	Überlappung der Valenzorbitale von zwei Wasserstoffatomen und von einem Wasserstoff- und einem Chloratom.	72
8.5	Die freien Elektronenpaare am Chloratom dürfen in dieser Darstellung nicht fehlen.	72
8.6	Überlagerung von zwei s-Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen.	77
8.7	Überlagerung von zwei p-Atomorbitalen zu zwei Molekülorbitalen.	78
8.8	Überlagerung von zwei p-Atomorbitalen zu zwei π -Molekülorbitalen.	78
8.9	Molekülorbital-Diagramm des Wasserstoffmoleküls.	79
8.10	Molekülorbital-Diagramm eines hypothetischen Heliummoleküls.	79
8.11	Molekülorbital-Diagramm des Sauerstoffmoleküls.	80
8.12	Mögliche LEWIS-Formeln des O ₂ -Moleküls.	80
8.13	MO-Diagramm von HF.	81
8.14	MO-Diagramme von Li ₂ , Li ₃ , Li ₄	82
8.15	Valenzband von metallischem Li.	83
8.16	2s- und 2p-Bänder von metallischem Be.	84
8.17	Vergleich der Bänder eines Leiters, Halbleiters und Isolators.	84
10.1	Ein Kupferstab taucht in eine Zinksulfatlösung und umgekehrt.	117
10.2	Ein Kupferstab taucht in eine Kupfersulfatlösung, ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung.	118
10.3	Wasserstoffelektrode.	120

Tabellenverzeichnis

1.1	Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste.	4
1.2	Heterogene Gemische.	4
2.1	Massen und Ladungen von Atombausteinen.	9
3.1	Elektronenkonfigurationen der ersten 18 Elemente.	21
9.1	Dissoziationskonstanten einiger Säuren und Basen.	92
10.1	Ausschnitt aus der Elektrochemischen Spannungsreihe. Normalpotentiale bei 298,15 K.	119

Beispielverzeichnis

0.1	Beispiele	xiv
1.1	Umsetzung von Malachit mit Holzkohle	2
2.1	Gesetz der multiplen Proportionen: Kohlenstoff und Sauerstoff	5
2.2	Gesetz der multiplen Proportionen: Schwefel und Sauerstoff	6
2.3	Schreibweise von Elementsymbolen mit Ordnungs- und Massenzahlen	12
2.4	Schreibweise von einatomigen Ionen mit Ordnungs- und Massenzahlen	12
2.5	Relative Atommassen von Kohlenstoff und Wasserstoff	13
2.6	Relative Atommasse von Chlor	14
3.1	Neben- und Magnetquantenzahlen für $n = 1$ und $n = 2$	19
3.2	Elektronenkonfigurationen von Stickstoff und Sauerstoff	19
4.1	Atome, Moleküle, Ionen	25
4.2	Verbindung aus Al^{3+} und SO_4^{2-}	26
4.3	Verbindung aus Na^+ und O^{2-}	26
4.4	Molare Masse von Mo	26
4.5	Massenanteil von Fe in Fe_3O_4	27
4.6	Reaktionsgleichung: Na und H_2O	28
4.7	Reaktionsgleichung: H^+ und H_2O	29
4.8	Reaktionsgleichung: Verbrennung von Ethan	29
5.1	Reversible Reaktion (Ammoniak-Synthese)	31
6.1	Exotherme Reaktion ($\Delta H < 0$)	37
6.2	Enthalpie und Richtung der Reaktion	38
6.3	Enthalpie für $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ aus Einzelreaktionen	38
6.4	Enthalpie für $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ aus Einzelschritten	39
7.1	Gleiche chemische Zusammensetzungen, aber verschiedene Phasen	47
7.2	Partialdruck	49
7.3	Löslichkeit von Milchsäure in Wasser	59
7.4	Cl^- -Konzentration in gesättigter AgCl-Lösung	60
7.5	Ag^+ -Konzentration in gesättigter AgCl-Lösung bei vorgegebener Cl^- -Konzentration	61
8.1	Elektronenkonfigurationen im NaCl	67
8.2	Elektronenkonfigurationen im Al_2O_3	67
8.3	Ionisierungsenthalpie $\text{Na}_{(\text{g})}$	68

8.4	Elektronenaffinität von $F_{(g)}$ und $Ne_{(g)}$	68
8.5	Koordinationszahlen in NaCl	68
8.6	Koordinationszahlen in CaF_2	68
8.7	Summenformel bei Al + C	68
8.8	Gitterenthalpie für NaCl	70
8.9	Gitterenthalpie für NaCl (BORN–HABER-Kreisprozess)	70
8.10	LEWIS-Formel von H_2	73
8.11	H_2 -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	73
8.12	HF-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	73
8.13	CO-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	74
8.14	O_2 -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	74
8.15	S_2^{2-} -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	74
8.16	NH_4^+ -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	75
8.17	CO_3^{2-} -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel	76
9.1	OH^- -Konzentration bei vorgegebener H_3O^+ -Konzentration	88
9.2	pK_S -Wert von Essigsäure und pK_B -Wert der konjugierten Base Acetat	92
9.3	pH-Wert von Essigsäure mit $c_0 = 0,01$ mol/L	95
9.4	pH-Wert von Acetat-Lösung mit $c_0 = 0,01$ mol/L	95
9.5	pH-Wert von NH_4Cl -Lösung mit $c_0 = 0,3$ mol/L	97
9.6	Zugabe von Säure zu einer Pufferlösung	100
9.7	Ansetzen eines Puffers	100
9.8	Reaktion von BF_3 mit F^-	101
9.9	LEWIS-Formel von SF_4	102
9.10	Ag^+ in Komplexen	104
9.11	Aluminium in Komplexen	104
9.12	Weitere Komplexe	104
9.13	Benennung verschiedener Komplexe	105
10.1	Oxidation und Reduktion in Reaktionsgleichungen	109
10.2	Oxidationszahlen von einatomigen Teilchen	110
10.3	Oxidationszahlen aus LEWIS-Formeln	110
10.4	Mehr Beispiele für Oxidationszahlen	111
10.5	Reaktion von $CaCO_3$ mit CO_2 und H_2O – Redox-Reaktion?	113
10.6	Schwimmbad-Gleichung	113
10.7	Redox-Reaktion: Permanganat und Hydrazin	114
10.8	Verkehrskontrolle	115
10.9	Blei, Blei(IV)-oxid und Blei(II)-sulfat	122
10.10	DANIELL-Element in der NERNSTschen Gleichung bei Standardzuständen	123
10.11	DANIELL-Element in der NERNSTschen Gleichung bei Nicht-Standardzuständen	124

Vorwort

Bei dem Wort „Chemie“ denken viele Menschen entweder an das zweitschlimmste Schulfach (dicht hinter Physik) oder an eine böse, undurchschaubare „Macht“, die für die Zerstörung der Welt, wenn nicht gar des gesamten Universums, verantwortlich ist. – So ähnlich ergeht es dem Autor dieser Zeilen, wenn er den Satz „Schreib mal ein Vorwort!“¹ hört.

Glücklicherweise sind sowohl die Leserinnen und Leser dieser Zeilen sowie der Schreiber eben jener in der glücklichen Lage, ihre Voreingenommenheit abzulegen und wissenschaftlich und sachlich an die Sache heranzugehen.

Die Chemie ist für Ihr Studium kein Nebenfach, sondern Grundlage. Sie werden sehen, dass – egal, ob Sie Physik, Biowissenschaften² oder Geowissenschaften studieren – Chemie überall drinsteckt und letzten Endes gar nicht so kompliziert ist.

Die Chemie ist – wie es alle Naturwissenschaften sind – eine spannende Wissenschaft. Denken Sie bitte immer daran!

Zum Skript

Dieses Skript zur Vorlesung wurde erstellt auf Basis meiner vorbereiteten Unterlagen zur Vorlesung sowie auf den tatsächlich in der Vorlesung vermittelten Inhalten.

Sie halten die erste überarbeitete Version in Händen³.

Ich möchte mich ganz herzlich bei meiner Erstkorrekturin Silke D. Thoms und beim Zweitkorrektor Jürgen Glinnemann bedanken.

Dieses Skript erhebt keinerlei Anspruch auf Fehlerfreiheit und Vollständigkeit. Es soll vielmehr verstanden werden als Stichwort- und Konzeptesammlung; es ist immens wichtig, dass Sie als Zuhörerinnen und Zuhörer die Inhalte der Vorlesung und dieses Skriptes vor- und nachbereiten.

Literatur

Begleitend zur Vorlesung und zum Studium sei folgende Literatur empfohlen:

- C. E. MORTIMER, U. MÜLLER: *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*. 10. Auflage. Stuttgart: Thieme, 2010.
- E. RIEDEL, C. JANIÁK: *Anorganische Chemie*. 8. Auflage. Berlin, New York: de Gruyter, 2011.

¹Dieser Satz stammt aus einem Selbstgespräch.

²Die Bezeichnung „Biologie“ finde ich persönlich viel cooler.

³Auf Papier, wenn Sie das Skript ausgedruckt haben, oder auf Ihrem Pad in jeglicher Form.

- A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG (Bearb.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Auflage. Berlin, New York: de Gruyter, 2007.

Diese Bücher sind für Angehörige der Universität auch als eBook verfügbar.

Technische Hinweise

Mathematische Gleichungen sind wie folgt gekennzeichnet: (9.2) (vgl. S. 87).

Reaktionsgleichungen sind wie folgt gekennzeichnet: [R 1.1] (vgl. S. 2).

Wichtige Definitionen, Gesetze etc.

stehen in solchen Kästchen.

Beispiel 0.1: Beispiele

stehen in solchen Kästchen.

Formale Ladungen werden in roter Schrift dargestellt: $[\text{Na}^{\oplus}]^+$, Oxidationszahlen in grüner: $^{\text{+III-III}}\text{TiN}$. Reale Ladungen wie Ionen- und Partialladungen haben die Textfarbe: $\text{Sn}^{2^{\delta+}}$, $\text{HCl}^{\delta+ \delta-}$. Das dient der besseren Lesbarkeit dieses Skriptes; in einer Klausur dürfen Sie gerne Ihren üblichen Stift verwenden (außerdem ist mindestens „rot“ die Korrekturfarbe).

Ich wünsche Ihnen viel Erfolg und Spaß in und mit der Vorlesung.

Christian Buchsbaum, im Oktober (und nochmal im Dezember) 2013

Kapitel 1

Chemie

Das vorliegende Kapitel soll einen kurzen Überblick geben über die Chemie, deren Definition als naturwissenschaftliche Disziplin sowie deren Beschäftigungsgebiete. Daran schließt sich eine kurze Geschichte der Chemie vom Altertum bis zur heutigen modernen Wissenschaft. Am Ende steht die noch heute gültige Elementdefinition.

1.1 Was ist Chemie und womit beschäftigt sie sich?

Definition

Chemie ist die Wissenschaft, die sich mit der Charakterisierung, Zusammensetzung und Umwandlung von Stoffen befasst.

Gegenstand der Chemie sind

- Zusammensetzung und Struktur von Substanzen,
- Kräfte, die Substanzen zusammenhalten,
- Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Substanzen; daraus werden Aussagen über die Struktur von Substanzen möglich. Dies wiederum ermöglicht Identifizierung und Klassifizierung von Substanzen.

Hauptanliegen der Chemie ist die *chemische Reaktion!*

- Wie werden Stoffe ineinander umgewandelt?
- Unter welchen Bedingungen laufen Stoffumwandlungen ab?
- Wie schnell laufen sie ab?
- Wie werden unerwünschte Reaktionen unterdrückt und erwünschte Reaktionen gefördert?
- Welche Energien werden umgesetzt?
- Wie lassen sich natürlich vorkommende Stoffe künstlich herstellen?
- Wie lassen sich nicht natürlich vorkommende Stoffe herstellen?

1.2 Historische Entwicklung der Chemie

Handwerkskünste (bis 600 v. Chr.)

Zu den Handwerkskünsten zählen:

- Erzeugung von Metallen aus Erzen,

- Töpferei,
- Brauerei,
- Herstellung von Farbstoffen und Heilmitteln.

Die Vorgehensweise beruht dabei auf Erfahrung, hinter den Vorgängen steht kein theoretisches Konzept. Es handelt sich sozusagen um „empirische Chemie“.

Beispiel 1.1: Umsetzung von Malachit ($\approx \text{CuCO}_3$) mit Holzkohle



Nach heutigem Verständnis:



Griechische Theorie (600 bis 300 v. Chr.)

Die griechische Theorie ging davon aus, dass alle Stoffe aus den vier Elementen Erde, Feuer, Wasser, Luft in wechselnden Massenverhältnissen bestehen.

LEUKIPP und DEMOKRIT schlugen bereits eine Atomtheorie vor: Alle Stoffe bestehen aus kleinsten (unteilbaren) Teilchen.

Alchemie (300 v. Chr. bis 1650 n. Chr.)

Die Alchemie ist die Synthese von griechischer Philosophie und (ägyptischen) Handwerkskünsten.

Großes Interesse bestand zu dieser Zeit in der Stoffumwandlung von unedlen Metallen wie Fe und Pb in Edelmetall (hauptsächlich in Au). Es herrschte der Glaube an die Existenz eines Umwandlungsstoffes („Stein der Weisen“).

Phlogiston (1650 bis 1790)

Jeder brennbare Stoff enthält Phlogiston, das bei Verbrennung abgegeben wird. Der Stoff verliert somit Masse. Die folgende Reaktion ist ein Beleg für diese Theorie:



Allerdings gibt es einen Haken an der Sache: Metalle z. B. *gewinnen* beim Verbrennen an Masse.

Moderne Chemie (seit 1790)

Die moderne Chemie wurde wesentlich begründet von Antoine LAVOISIER (1743–1794).

Er formulierte unter anderem das

Gesetz von der Erhaltung der Masse

Im Verlauf einer chemischen Reaktion ist kein Verlust oder Gewinn von Masse zu beobachten; die Gesamtmasse aller reagierenden Stoffe ist gleich der Gesamtmasse der Produkte.

Er verwendete den noch heute gültigen Elementbegriff und stellte fest: Ein Metall ist ein Element; Metallkalk ist eine Verbindung aus Metall und Luftsauerstoff.

1.3 Elemente, Verbindungen und Gemische

Das Elementkonzept von Robert BOYLE (1661) wurde bestätigt von LAVOISIER. Es gilt folgende

Elementdefinition

Ein Element ist ein Stoff, der chemisch nicht in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Eine Verbindung entsteht durch das Zusammenfügen von Elementen (Abb. 1.1).

1799 formulierte Joseph PROUST das

Gesetz der konstanten Proportionen

Eine Verbindung besteht immer aus den gleichen Elementen im gleichen Massenverhältnis. Beispiel H_2O : $m(\text{H}) : m(\text{O}) = 11,19\% : 88,81\%$

Zum Abschluss dieses Kapitels findet sich in Tab. 1.1 eine Aufstellung der 15 häufigsten Elemente in der Erdkruste sowie in Tab. 1.2 eine Übersicht über heterogene Gemische sowie gängige Trennmethode.

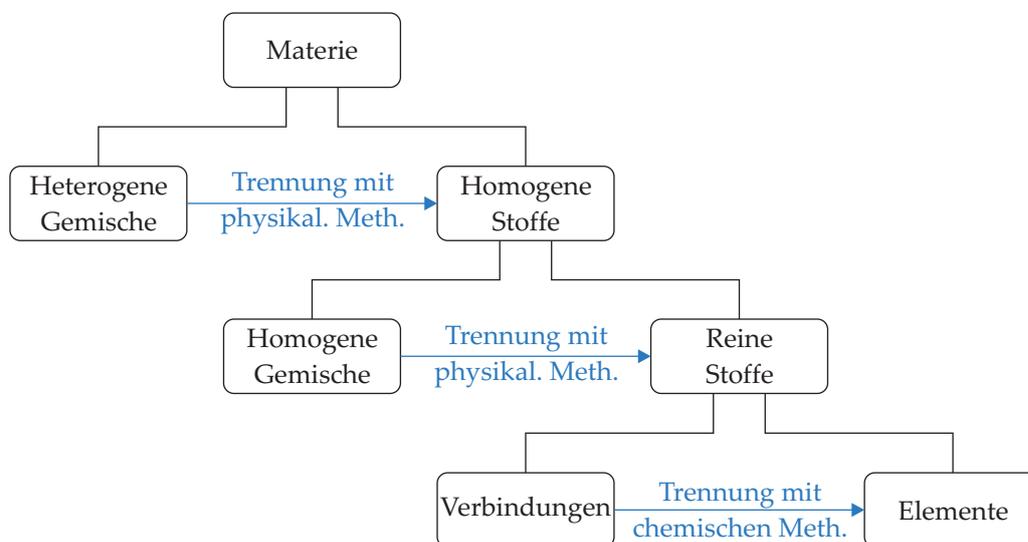


Abbildung 1.1: Auftrennung von Materie bis hin zum Element.

Tabelle 1.1: Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste.

Platz	Element	Massen-%
1	O	49,2
2	Si	25,7
3	Al	7,5
4	Fe	4,7
5	Ca	3,4
6	Na	2,6
7	K	2,4
8	Mg	1,9
9	H	0,9
10	Ti	0,6
11	Cl	0,2
12	P	0,1
13	Mn	0,1
14	C	0,09
15	S	0,05
	Rest	0,56

Tabelle 1.2: Heterogene Gemische.

Aggregatzustand	Bezeichnung	Beispiel	Trennung (Beispiele)
fest + fest	Gemenge	Granit, Sand + Salz	Sortieren, Sieben, Flotation, ...
fest + flüssig	Suspension	Schlamm	Sedimentieren, Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren, ...
flüssig + flüssig	Emulsion	Milch	Zentrifugieren, Scheidetrichter, ...
fest + gasförmig	Aerosol	Rauch	Sedimentieren, Filtrieren, elektrostat. Trennung, ...
flüssig + gasförmig	Aerosol	Nebel, Schaum	Sedimentieren, ...

Kapitel 2

Atomtheorie

2.1 DALTON-Atomtheorie

Die Vorstellungen von LEUKIPP und DEMOKRIT (s. Abschnitt 1.2) über Atome waren der Ausgangspunkt für DALTONS Atomtheorie:

Antike Atome

Bei Zerteilung von Materie gelangt man irgendwann zu kleinsten Teilchen, die unteilbar (gr.: „atomos“) sind.

Weitere Vorarbeiten von u. a. BOYLE und NEWTON mündeten in DALTONS Atomtheorie mit folgenden Hauptpostulaten:

DALTONS Hauptpostulate

1. Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elementes sind gleich^a, Atome verschiedener Elemente sind verschieden.
2. Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt. Atome werden weder zerstört noch gebildet noch umgewandelt.
3. Eine chemische Verbindung ergibt sich aus der Verknüpfung von zwei oder mehr Elementen. Eine bestimmte Verbindung enthält immer die gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis verknüpft sind.

^aHeute wissen wir, dass es Isotope gibt.

DALTON leitete seine Atomtheorie nur aus dem Gesetz von der Erhaltung der Masse und dem Gesetz der konstanten Proportionen her und ergänzte um das

Gesetz der multiplen Proportionen

Gehen zwei Elemente X und Y mehr als eine Verbindung ein, stehen die jeweiligen Massen von X in einem kleinen ganzzahligen Verhältnis zueinander.

Beispiel 2.1: Gesetz der multiplen Proportionen: Kohlenstoff und Sauerstoff

Kohlenstoff reagiert mit Sauerstoff je nach Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Verbindungen (CO und CO₂).

In einer Verbindung kommen auf 12 g Kohlenstoff 16 g Sauerstoff, in der anderen kommen auf 12 g Kohlenstoff 32 g Sauerstoff. Das Massenverhältnis von Sauerstoff beträgt also 1 : 2.

Beispiel 2.2: Gesetz der multiplen Proportionen: Schwefel und Sauerstoff

Schwefel reagiert mit Sauerstoff je nach Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Verbindungen (SO_2 und SO_3).

In einer Verbindung kommen auf 32 g Schwefel 32 g Sauerstoff, in der anderen kommen auf 32 g Schwefel 48 g Sauerstoff. Das Massenverhältnis von Sauerstoff beträgt also 2 : 3.

2.2 Das Elektron

Humphry DAVY entdeckte 1807/1808 die Elemente

Na, K, Ca, Sr, Ba

bei der Zersetzung entsprechender Verbindungen durch elektrischen Strom.

Er schloss daraus, dass die Bindungskräfte zwischen den Atomen elektrischer Natur sein müssen.

Es folgten Experimente zur Elektrolyse von FARADAY. Basierend auf FARADAYS Arbeiten schlug George Johnstone STONEY vor, elektrische Ladungsträger zu postulieren und sie mit dem Namen Elektron (e^-) zu bezeichnen.

Im weiteren Verlauf wurden viele Experimente mit Kathodenstrahlen durchgeführt. In einem evakuierten Glasgefäß befinden sich zwei Elektroden: Kathode (negative Elektrode) und Anode (positive Elektrode). Aus der Anode (Metallscheibe) treten Elektronen aus, die durch das elektrische Feld zwischen den Elektroden in Richtung Anode beschleunigt werden. Durch ein Loch in der Anode können Elektronen hindurch fliegen. Der Teilchenstrahl lässt sich dann durch ein elektrisches oder magnetisches Feld ablenken (Abb. 2.1).

Es wurde folgendes beobachtet:

1. Je größer die Ladung q der Teilchen, desto größer die Ablenkung.
2. Je größer die Masse m der Teilchen, desto kleiner die Ablenkung.

Wenn genügend Experimente durchgeführt werden, lässt sich das Verhältnis von Ladung q zu Masse m der Teilchen berechnen. Es ergibt sich

$$\frac{q}{m} = -1,7588 \cdot 10^8 \frac{\text{C}}{\text{g}} \quad .$$

Elektronenladung (MILLIKAN, 1909)

MILLIKAN bestimmte die Elektronenladung in folgendem Experiment:

Zwischen zwei horizontal angebrachten Kondensatorplatten wird Luft durch Röntgenstrahlung ionisiert, wobei freie Elektronen entstehen. Anschließend wird Öl zwischen die Platten gesprüht. Die feinen Öltröpfchen nehmen Elektronen der ionisierten Luft auf und werden damit

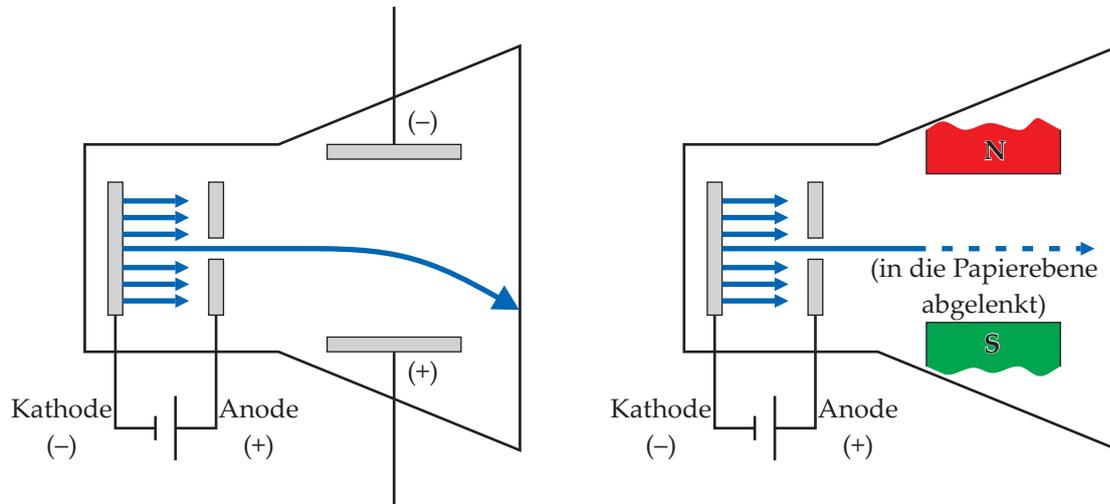


Abbildung 2.1: Versuche mit Kathodenstrahlen (Elektronen): Ablenkung im elektrischen (links) und im magnetischen (rechts) Feld.

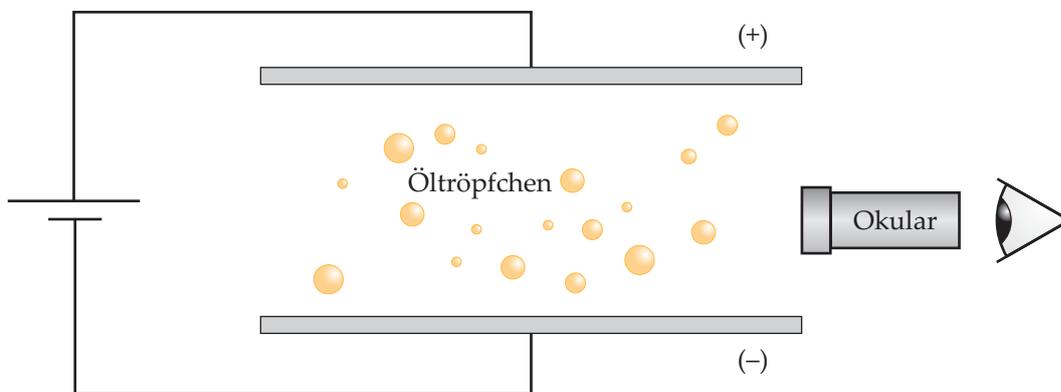


Abbildung 2.2: Öltröpfchenversuch nach MILLIKAN.

selbst zu geladenen Teilchen. Am Kondensator wird nun die Spannung so eingestellt, dass ein bestimmtes Tröpfchen nicht mehr steigt oder sinkt (Prinzip Abb. 2.2).

Aus der Tröpfchengröße lässt sich das Volumen des Tröpfchens bestimmen, aus der bekannten Dichte des Öls die Masse des Tröpfchens. Öltröpfchen sind in der Lage, nicht nur ein, sondern mehrere Elektronen aufzunehmen. Die Ladung eines Öltröpfchens ist also ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung. Nach zahlreichen Messungen lässt sich die kleinste vorkommende Ladung („Elementarladung“ e) bestimmen:

Ladung des Elektrons:

$$q_{e^-} = -e = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\Rightarrow \text{aus } \frac{q_{e^-}}{m_{e^-}} \Rightarrow m_{e^-} = 9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

$$= 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

2.3 Das Proton

Aus Atomen und Molekülen lassen sich Elektronen entfernen. Zurück bleiben positive geladene Teilchen. Der Betrag der positiven Ladung entspricht der Anzahl der entfernten Elektronen. Die zurückbleibenden positiv geladenen Teilchen können nun genau wie die Kathodenstrahlen (negativ geladene Teilchen) in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Solche Teilchenstrahlen werden als Kanalstrahlen bezeichnet.

Im Falle des Wasserstoffs liegen bei Entfernen aller (also des einzigen) Elektronen Protonen vor. Aus einem leicht abgewandelten Kathodenstrahllexperiment (als Kanalstrahllexperiment bezeichnet, Abb. 2.3) lässt sich das Verhältnis $\frac{q}{m}$ für das Proton (p^+) ermitteln:

$$\frac{q_{p^+}}{m_{p^+}} = +9,5791 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{g}}$$

und über die Elementarladung $+e = +1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Masse m_{p^+} :

$$\begin{aligned} m_{p^+} &= 1,6726 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ &= 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned} .$$

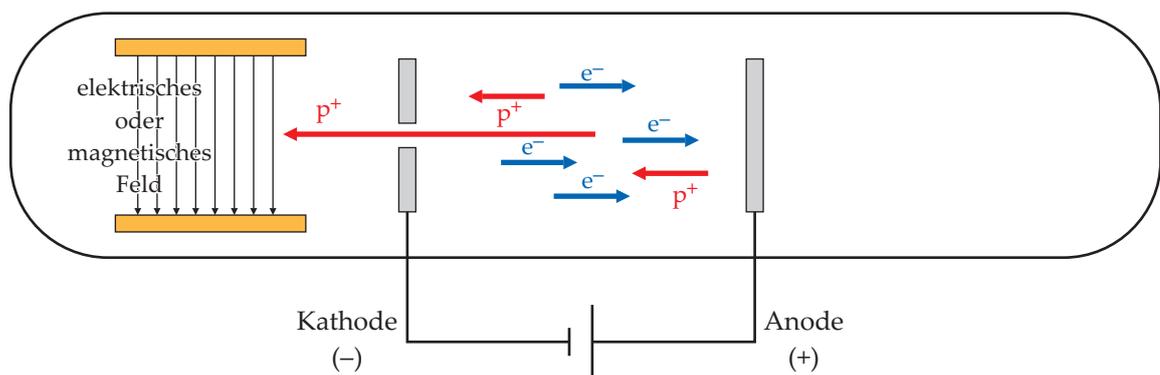


Abbildung 2.3: Kanalstrahllexperiment.

Das Verhältnis von Protonen- zu Elektronenmasse ergibt sich damit zu

$$\frac{m_{p^+}}{m_{e^-}} \approx 1836 \quad .$$

2.4 Das Neutron

Atome sind elektrisch neutral, was darin begründet liegt, dass die Anzahl der Protonen gleich der Anzahl der Elektronen ist.

Allerdings sind die Massen der (meisten) Atome größer als die Summe der Massen der Protonen und Elektronen.

RUTHERFORD postulierte 1920 ein Teilchen, das Masse besitzt, aber elektrisch neutral ist, und gab ihm den Namen Neutron (Symbol: n oder n^0). Nachgewiesen wurde es 1932 von CHADWICK.

Übersicht

Da Protonen und Neutronen im Atomkern zu finden sind, werden sie als Nucleonen (lat.: „nucleus“, der Kern) bezeichnet. Zusammen mit den Elektronen bilden die Nucleonen die Atombausteine.

Eine Übersicht über Massen und Ladungen der Atombausteine gibt folgende Tabelle:

Tabelle 2.1: Massen und Ladungen von Atombausteinen. Die Atomare Masseneinheit u wird in Abschnitt 2.9 erläutert.

Teilchen	$\frac{m}{\text{kg}}$	$\frac{m}{u}$	$\frac{q}{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}}$
e^-	$9,1094 \cdot 10^{-31}$	0,000 549	-1
p^+	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007 276	+1
n^0	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	1,008 665	± 0

2.5 Radioaktivität

Manche Atome zerfallen unter Abgabe von Strahlung in Atome anderer Elemente. Bekannt (seit BECQUEREL, 1896) sind drei Arten von Strahlung:

α -Strahlung: 2-fach positiv geladene Teilchen mit ungefähr 4-facher Protonenmasse. Es handelt sich dabei um Teilchen mit 2 Protonen und 2 Neutronen und somit um 2-fach positiv geladene Heliumionen (He^{2+}). Da alle beide Elektronen entfernt sind und somit nur noch der Kern vorhanden ist, spricht man auch von Heliumkernen oder α -Teilchen.

α -Teilchen haben Geschwindigkeiten von $v \approx 10\,000 \text{ km/s}$ bis $v \approx 30\,000 \text{ km/s}$.

β -Strahlung: Elektronen, $v \approx 13\,000 \text{ km/s}$

γ -Strahlung: Elektromagnetische Strahlung, $v = c = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Anwendungen

Um das Alter von z. B. Fossilien zu bestimmen, macht man sich die Tatsache zunutze, dass das Kohlenstoffisotop ^{14}C radioaktiv zerfällt. Die Massenverhältnisse der Kohlenstoffisotope betragen $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 98,9\% : 1,1\% : < 10^{-9}\%$. Das Verhältnis wird über die Zeit als konstant angenommen. In einem lebenden Organismus wird dieses Verhältnis durch Austausch mit der Umgebung konstant gehalten. Stirbt der Organismus, findet kein Austausch mehr statt, so dass ^{14}C -Atome zerfallen und nicht mehr ersetzt werden. Dadurch ändert sich das Verhältnis der Isotope. Die noch verbliebene Menge ^{14}C kann über die Messung der Radioaktivität ermittelt werden und so das Alter der Probe bestimmt werden.

Mit Hilfe des Zerfallsgesetzes (die Herleitung finden Sie in Abschnitt 6.5 ab Seite 42) lässt sich aus der Zahl der Teilchen zu Beginn (N_0) die momentane Zahl der Teilchen (N) berechnen:

Gesetz für den radioaktiven Zerfall

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.1)$$

λ ist dabei ein Faktor, der bekannt sein muss oder mit Hilfe der Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Nuklids berechnet werden kann:

Geschwindigkeitskonstante λ und die Halbwertszeit $t_{1/2}$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2.2)$$

2.6 Atommodell nach RUTHERFORD (1911)

RUTHERFORD führte Experimente mit Metallfolien und α -Strahlung durch (Abb. 2.4). Die von ihm z. B. verwendete Goldfolie hatte eine Dicke von $d \approx 0,004 \text{ mm}^1$.

Die α -Teilchen werden von einem radioaktiven Präparat ausgesendet und treffen auf eine dünne Metallfolie. Um die Folie ist ein photographischer Film angebracht, der empfindlich für ionisierende Strahlung (z. B. α -Strahlung) ist. Auf den Film treffende Strahlung färbt ihn an dieser Stelle schwarz.

RUTHERFORD beobachtete eine Schwärzung des Films jenseits der Metallfolie („geradeaus durch“), stellenweise aber auch an Positionen diesseits der Metallfolie. Ein Teil der α -Strahlung passierte die Folie ohne Ablenkung, ein anderer Teil wurde nicht nur leicht von seiner Flugbahn abgelenkt, sondern sogar vollständig zurückgeworfen.

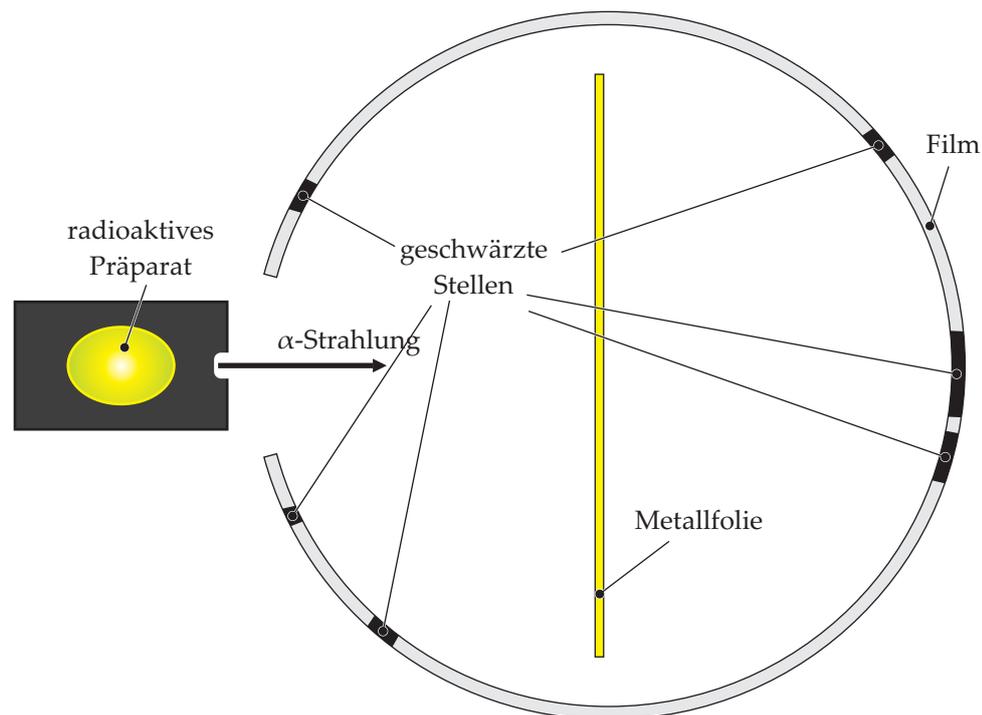


Abbildung 2.4: Prinzip des RUTHERFORD-Versuchs.

¹Bei einem Durchmesser für ein Au-Atom von $d_{\text{Au}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ergibt sich eine Goldschicht mit $\frac{4 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{3 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 1,3 \cdot 10^4 = 13\,000$ Atomen. Natürlich waren die Größenverhältnisse zur damaligen Zeit nicht bekannt, sie dienen hier nur der Veranschaulichung der Größenordnungen.

Konsequenzen

Er zog folgende Schlussfolgerungen:

Ergebnisse des RUTHERFORD-Versuchs

1. Es gibt einen Atomkern in der Mitte des Atoms.
2. Der Atomkern ist positiv geladen (Protonen im Kern).
3. Die Elektronen nehmen fast das ganze Volumen des Atoms ein.
4. Die Anzahl der Protonen ist gleich der Anzahl der Elektronen.

Größenverhältnisse

Die Durchmesser eines Atoms und seines Kerns lassen sich folgenden Bereichen zuordnen ($10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ (Ångström)):

$$\begin{aligned}
 d_{\text{Kern}} &\approx 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m} \\
 d_{\text{Atom}} &\approx 100 \text{ bis } 400 \text{ pm} \\
 &= 100 \cdot 10^{-12} \text{ bis } 400 \cdot 10^{-12} \text{ m} \\
 &= 1 \text{ bis } 4 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

$$\frac{d_{\text{Atom}}}{d_{\text{Kern}}} = \frac{10^{-10} \text{ m}}{10^{-15} \text{ m}} = 10^5$$

2.7 Atomsymbole

Bevor Isotope behandelt werden (Abschn. 2.8) folgt ein kurzer Abschnitt über die Schreibweise von Atomsymbolen.

Ein Atomsymbol ist folgendermaßen aufgebaut (für elektrisch neutrale Atome):



Dabei bedeuten

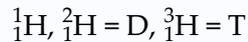
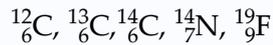
Z: Ordnungszahl oder Kernladungszahl (Anzahl der Protonen),

A: Massenzahl, entspricht der Gesamtzahl der Nucleonen: Anzahl Protonen + Anzahl Neutronen,

Sym: Elementsymbol.

Die Ordnungszahl muss nicht zwingend notiert werden, da das Elementsymbol genauso eindeutig ist.

Beispiel 2.3: Schreibweise von Elementsymbolen mit Ordnungs- und Massenzahlen



Massenzahlen stehen links oben, Kernladungszahlen links unten am Elementsymbol. ${}^{19}_9\text{F}$ bedeutet $Z = 9$ und damit Ordnungszahl 9, $19 - 9 = 10$ Neutronen.

Einatomige Ionen entstehen durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen. Es gilt folgende Schreibweise:

Beispiel 2.4: Schreibweise von einatomigen Ionen mit Ordnungs- und Massenzahlen



Die Ladung des Teilchens wird rechts oben an das betreffende Elementsymbol geschrieben.

${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$ bedeutet also, dass das Aluminium-Atom 13 Protonen, 14 Neutronen und drei positive (Elementar)ladungen (durch Abgabe von Elektronen) enthält.

Die Ladung einatomiger Ionen ist die Summe der positiven (Anzahl Protonen) und negativen (Anzahl Elektronen) Ladungen.

2.8 Isotope

Es gibt Atome bestimmter Elemente, die sich untereinander in ihrer Massenzahl A unterscheiden, sie werden als Isotope („iso“: gleich, „topos“: Ort; „am gleichen Ort“ (im Periodensystem)) bezeichnet.

Für chemische Reaktionen ist die unterschiedliche Masse von untergeordneter Bedeutung, da die chemischen Eigenschaften nicht von der Zusammensetzung des Atomkerns abhängen, sondern von der Anzahl Elektronen in der Valenzschale bestimmt werden. Natürlich vorkommende Isotopengemische können bedenkenlos unverändert eingesetzt werden.

Einige Elemente liegen isotopenrein (es gibt nur ein einziges Isotop) vor, z. B. ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{19}\text{F}$.

Isotope

Isotope sind Atome des gleichen Elements (gleiche Ordnungszahl Z), aber mit unterschiedlicher Massenzahl A .

Die Trennung von Isotopen erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines Massenspektrometers (Abb. 2.5).

Die Probe wird verdampft und mit Elektronen beschossen, wobei selbst Elektronen aus der Substanz entfernt werden. Die positiv geladenen Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt. Auf ihrer Flugbahn passieren diese Ionen z. B. ein magnetisches Feld und verändern dadurch ihre Flugbahn. Die Ablenkung ist abhängig von dem Verhältnis $\frac{q}{m}$ der Ionen. Durch Variation der magnetischen Feldstärke lassen die Flugbahnen ändern und so die einzelnen Ionenarten voneinander trennen. Ein Detektor am Ende der Strecke misst die Intensität des Teilchenstrahls.

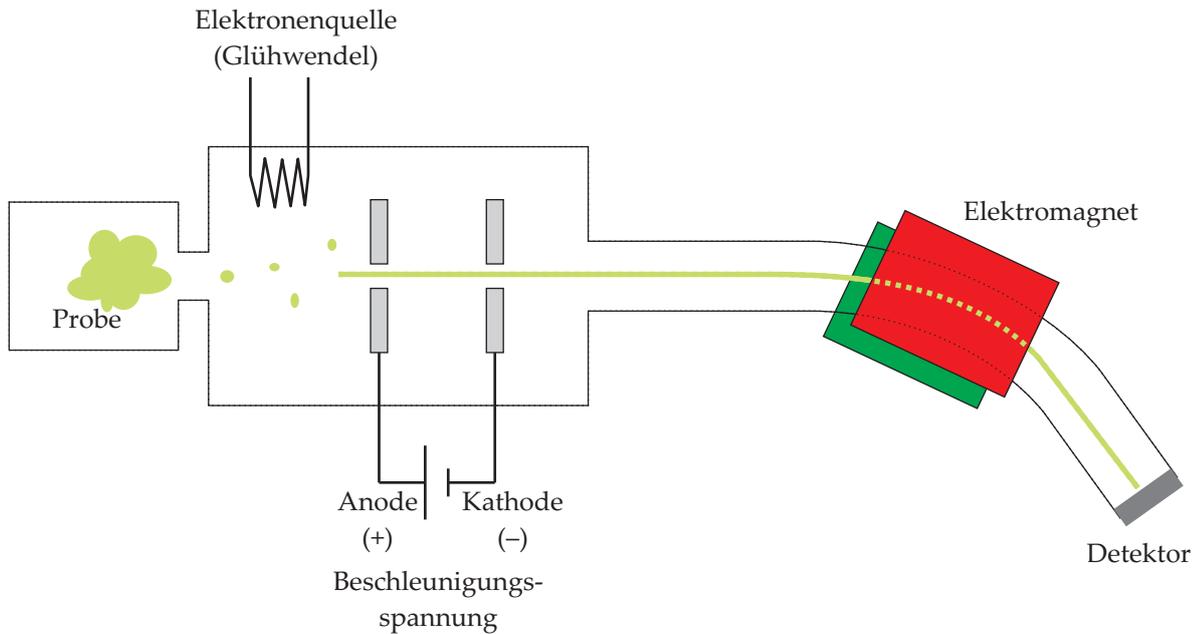


Abbildung 2.5: Prinzip eines Massenspektrometers.

2.9 Atommassen

Einzelne Atome haben unwägbare kleine Massen. Um ein vernünftiges Arbeiten zu ermöglichen, kann ein Massensystem eingeführt werden, das Atommassen untereinander in Beziehung setzt; man gelangt so zur relativen Atommasse.

DALTON wählte Wasserstoff als Bezug und gab ihm die relative Masse 1. Er kannte das Massenverhältnis von z. B. Wasserstoff zu Sauerstoff in Wasser: 11,2 % : 88,8 %, was in ganzen Zahlen 1 : 8 entspricht. Er kannte außerdem das Atomverhältnis Wasserstoff zu Sauerstoff, nämlich 2 : 1. Daraus lässt sich die relative Atommasse von Sauerstoff berechnen: $\text{Masse}(\text{Sauerstoff}) = \frac{8 \cdot 2}{1} = 16$.

Die relativen Atommassen A_r werden heute auf $\frac{1}{12}$ der Masse eines ^{12}C bezogen. Diese Grundgröße der atomaren Masseneinheit wird mit der Einheit u („unit“) versehen:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(1 \text{ Atom } ^{12}\text{C}) = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Beispiel 2.5: Relative Atommassen von Kohlenstoff und Wasserstoff

$$A_r(1 \text{ Atom } ^{12}\text{C}) = \frac{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 12$$

Das Ergebnis muss exakt 12 sein, da 1 u so definiert ist.

$$A_r(1 \text{ Atom } ^1\text{H}) = \frac{1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1,007$$

Bei Wasserstoff (und fast allen anderen Elementen) treten keine ganzzahligen relativen Atom-

massen auf. Ein freies Nucleon (hier das Proton) hat offensichtlich eine größere Masse als ein im Atomkern befindliches. Woran mag das liegen?

Um Protonen und Neutronen im Atomkern zu halten, ist Bindungsenergie erforderlich. Gemäß der (gekürzten und vereinfachten) Formel $E = mc^2$ sind Energie und Masse in einander überführbar. Die benötigte Bindungsenergie wird also der Masse der Nucleonen entnommen („Massendefekt“).

Ein weiterer Grund für das Auftreten von krummen relativen Atommassen ist in der Tatsache begründet, dass Elemente als Isotopengemische vorkommen. Beispielsweise besteht natürlich vorkommender Kohlenstoff zu ca. 98,9 % aus ^{12}C und zu ca. 1,1 % aus ^{13}C .

Beispiel 2.6: Relative Atommasse von Chlor

Natürlich vorkommendes Chlor:

$$\begin{array}{rcl} {}^{35}_{17}\text{Cl}: & 75,77\% \cdot 34,969 \text{ u} & = 26,496 \text{ u} \\ {}^{37}_{17}\text{Cl}: & 24,23\% \cdot 36,966 \text{ u} & = 8,957 \text{ u} \\ & & \hline & & 35,453 \text{ u} \end{array}$$

Kapitel 3

Elektronenstruktur der Atome

3.1 Elektromagnetische Strahlung, Kenngrößen

Zu Beginn sei eine kleine Aufstellung von Kenngrößen elektromagnetischer Strahlung aufgeführt:

- Wellenlänge: λ („lambda“)
- Amplitude: A ; Intensität: A^2
- Frequenz: ν („nü“)
- Ausbreitungsgeschwindigkeit: $c = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Es gelten folgende Beziehungen:

- $c = \lambda \cdot \nu$
- $E = h \cdot \nu$, mit der Energie (E) und dem PLANCKSchen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

3.2 Atommodell nach BOHR (1913)

BOHR führte spektroskopische Untersuchungen an Wasserstoff durch. Er beobachtete dabei kein kontinuierliches Spektrum, sondern ein Spektrum aus diskreten Linien. Diesen Linien (Licht unterschiedlicher Frequenzen) lassen sich gemäß $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ Energien zuordnen.

BOHRsche Postulate

1. Elektronen können sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Sie werden mit K, L, M, N, ... oder mit $n = 1, n = 2, n = 3, \dots$ bezeichnet.
2. Auf jeder Kreisbahn hat das Elektron eine bestimmte Energie. Diese Energie ist nicht beliebig. Für $n = 1$ (dem Kern am nächsten) ist die Energie am niedrigsten.

Elektronen auf der kernnächsten Bahn ($n = 1$) haben die Energie E_1 . Um dieses Elektron auf die Bahn $n = 2$ mit der Energie E_2 zu bringen, ist der Energiebetrag $\Delta E = E_2 - E_1$ nötig, der beispielsweise durch Licht geeigneter Frequenz $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ aufgebracht werden kann.

Die elektrostatische Kraft \vec{F}_Q zwischen den entgegengesetzt geladenen Protonen und Elektronen muss sich im Gleichgewicht mit der Zentrifugalkraft \vec{F}_Z befinden (Abb. 3.1). Dadurch war BOHR in der Lage, Kreisbahnen und die Lagen der Spektrallinien zu berechnen, allerdings nur für das Wasserstoff-Atom. Für alle anderen Atome versagt die Rechnung.

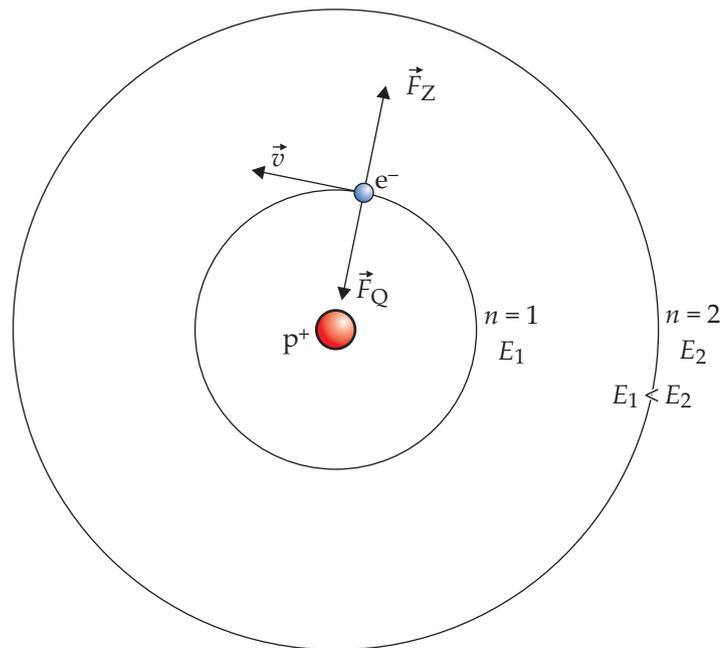


Abbildung 3.1: BOHRSCHEs Atommodell.

3.3 Quantenmechanisches Atommodell

Grundlage für dieses Atommodell ist die SCHRÖDINGER-Gleichung¹ (3.1)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right) \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

Das Elektron wird in der Quantenmechanik als Objekt mit Wellencharakter behandelt. Je nach Experiment zeigt sich dieser Wellencharakter (z. B. Beugungsexperimente) oder der bereits erwähnte Teilchencharakter.

Wellen haben die Möglichkeit, miteinander zu interferieren. Wir betrachten die Interferenz an zwei Wellen gleicher Wellenlänge λ und gleicher Amplitude A . Treffen Wellenberge und Wellentäler der einen Welle auf Wellenberge und Wellentäler der zweiten Welle aufeinander, überlagern sich die beiden Wellen konstruktiv, die Welle wird „verstärkt“ (Abb. 3.2). Treffen dagegen Wellenberge auf Wellentäler und umgekehrt, ist die Interferenz destruktiv, die Welle wird ausgelöscht (Abb. 3.3).

Damit die Welle Elektron im Atom nicht destruktiv interferiert, muss sie gewisse Bedingungen erfüllen. Am wichtigsten ist dabei, dass sie eine stehende Welle sein muss. Diese stehende Welle interferiert konstruktiv. Das gilt sowohl für die Grundschiwingung als auch für alle höheren Schwingungen. Die Schwingungen sind dabei ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlänge des Elektrons (näheres dazu s. Lehrbücher der Chemie, Physik etc.).

In der mikroskopischen Welt des Elektrons gilt außerdem die Unschärferelation:

¹Nicht klausurrelevant! :)

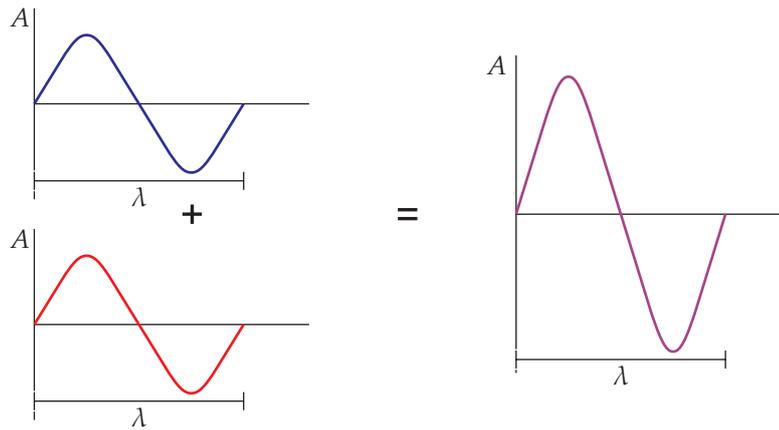


Abbildung 3.2: Konstruktive Interferenz zweier Wellen. Dargestellt ist je eine Wellenlänge λ .

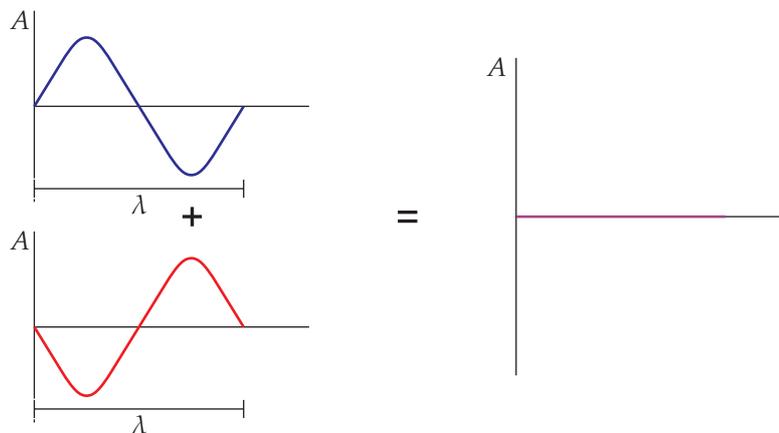


Abbildung 3.3: Destruktive Interferenz zweier Wellen. Dargestellt ist je eine Wellenlänge λ .

Unschärferelation

Impuls $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$ und Ort \vec{r} eines Teilchens lassen sich nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen. Eine mögliche mathematische Formulierung sieht so aus:

$$\Delta\vec{p} \cdot \Delta\vec{r} \geq h$$

Den exakten Ort des Elektrons zu kennen, ist für den Alltag irrelevant. Wichtiger ist es, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu kennen.

Stellt man die ermittelten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten grafisch dar, erhält man sogenannte Grenzflächendarstellungen von Atomorbitalen (Abb. 3.4).

Quantenzahlen

Löst man die SCHRÖDINGER-Gleichung, so erhält man Zahlen, die sogenannten **Quantenzahlen**:

Hauptquantenzahl (HQZ): $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

n entspricht dabei ungefähr den Bahnen im BOHR-Modell.

Nebenquantenzahl (NQZ): $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$.

Orbitale mit $l = 0$ werden als s-, $l = 1$ als p-, $l = 2$ als d-, $l = 3$ als f-Orbitale usw. bezeichnet.

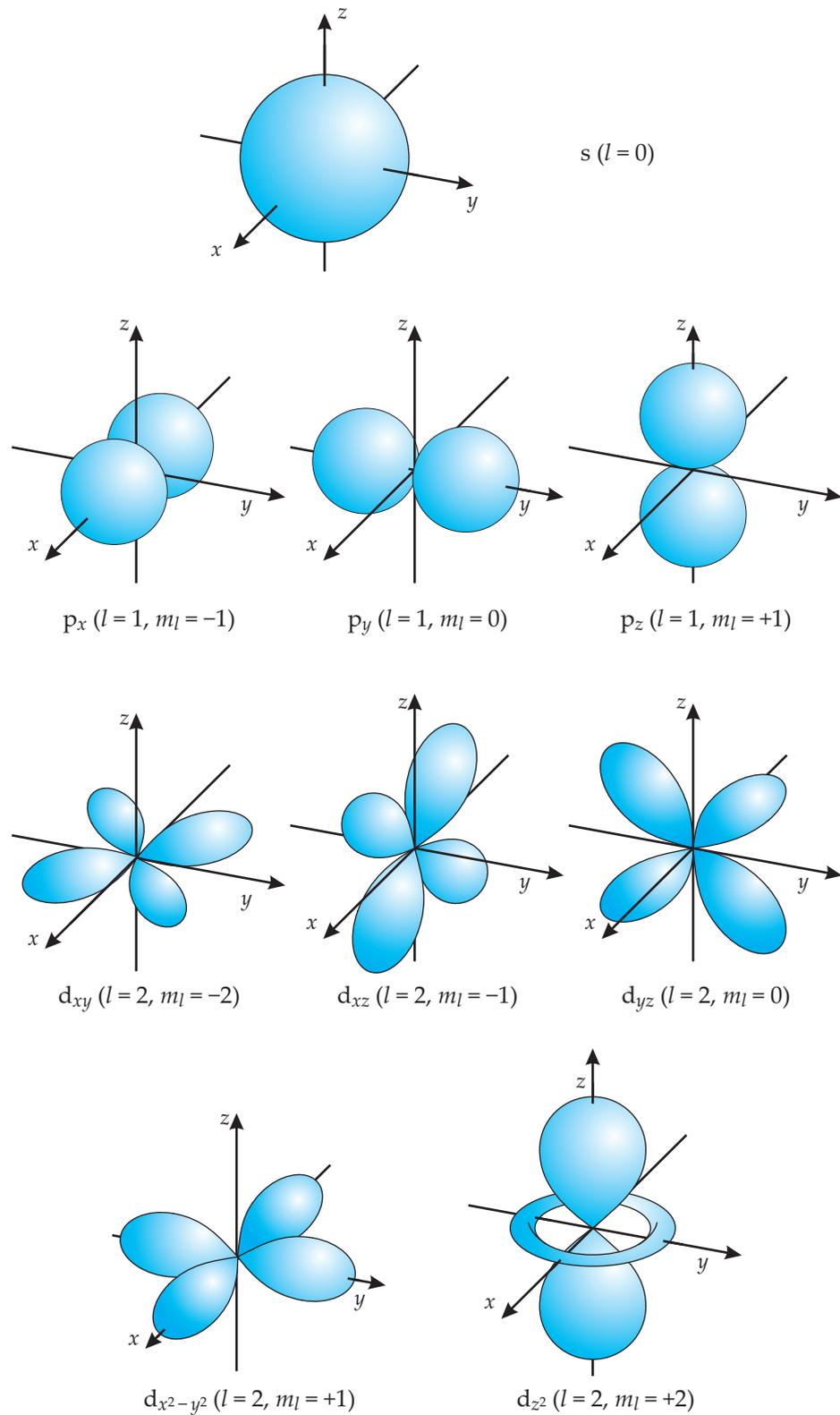


Abbildung 3.4: Grenzflächendarstellungen: s-Orbital (oben), p-Orbitale (Mitte), d-Orbitale (unten).

Magnetquantenzahl (MQZ): $m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l$.

m_l gibt dabei in etwa die räumliche Orientierung der Orbitale wieder.

Spinquantenzahl (SQZ): $s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

Beispiel 3.1: Neben- und Magnetquantenzahlen für $n = 1$ und $n = 2$

$$n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1s\text{-Orbital}$$

$$n = 2 \Rightarrow l = \begin{cases} 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 2s\text{-Orbital} \\ 1 \Rightarrow m_l = \begin{cases} -1 \Rightarrow 2p_x\text{-Orbital} \\ 0 \Rightarrow 2p_y\text{-Orbital} \\ +1 \Rightarrow 2p_z\text{-Orbital} \end{cases} \end{cases}$$

3.4 Orbitalbesetzung

Beim „Befüllen“ von Orbitalen² mit Elektronen gelten folgende Regeln:

PAULI-Prinzip

Keine zwei Elektronen dürfen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Pro Orbital lassen sich demzufolge maximal zwei Elektronen unterbringen.

HUNDSche Regel

Bevor energiegleiche Orbitale mit zwei Elektronen besetzt werden, werden die Orbitale einfach besetzt.

Beispiel 3.2: Elektronenkonfigurationen von Stickstoff und Sauerstoff

Elektronenkonfigurationen:

N-Atom: $1s^2 2s^2 2p^3$ ($2p^3 = 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)

O-Atom: $1s^2 2s^2 2p^4$ ($2p^4 = 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$)

Energieabfolge der Orbitale

Die Reihenfolge der Orbitalenergien ergibt sich aus Abbildung 3.5 (nicht maßstabsgerecht).

3.5 Periodensystem

Die Elemente sind nach steigender Anzahl ihrer Protonen (Ordnungszahl) sortiert. Damit ist das Periodensystem (bis jetzt) eine einzeilige Liste: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, ...

²Atomorbitale, Molekülorbitale, Hybridorbitale, ...

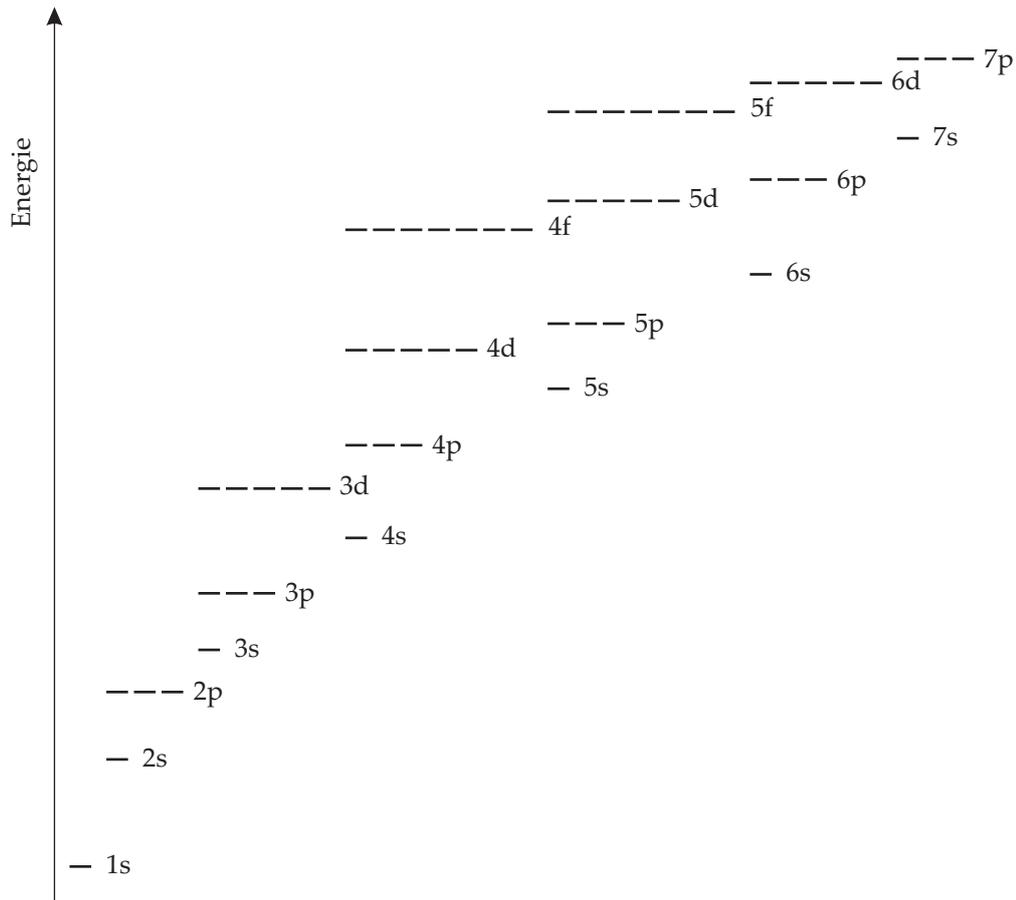


Abbildung 3.5: Energetische Abfolge von Atomorbitalen. Die Orbitalenergie steigt von unten nach oben an

Für den Chemiker ist die Anordnung der Elektronen – insbesondere der Valenzelektronen (Elektronen auf der äußersten Schale) – wichtig. In Tab. 3.1 ist die Elektronenkonfiguration der ersten 18 Elemente aufgelistet.

Elektronenkonfigurationen wiederholen sich systematisch (wenn man die Hauptquantenzahl nicht berücksichtigt), z. B. bei den Elementen Li, Na, K, Rb, Cs, Fr: s^1 für die Valenzschale.

Man schreibt Elemente mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration untereinander und kommt so zum Periodensystem der Elemente (PSE).

Was sieht man im Periodensystem?

- Die Zeilen im PSE werden Perioden genannt, die Spalten heißen Gruppen.
- Weil z. B. die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr alle s^1 -Konfiguration der Valenzschale haben, stehen sie einer Gruppe (nämlich der 1.). Umgekehrt kann man aus der Stellung des Elementes im PSE die Elektronenkonfiguration – insbesondere der Valenzschale – ablesen.
- Die Nummerierung der Gruppen erfolgt seit Anfang des Jahrtausends fortlaufend von 1 bis 18 (arabische Zahlen). Co steht in der 9. Gruppe, Tl in der 13. Immer noch geläufig ist

Tabelle 3.1: Elektronenkonfigurationen der ersten 18 Elemente.

Element	Elektronenkonfiguration	Kurzschreibweise
H	$1s^1$	$1s^1$
He	$1s^2$	$1s^2$
Li	$1s^2 2s^1$	$[\text{He}] 2s^1$
Be	$1s^2 2s^2$	$[\text{He}] 2s^2$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$
Na	$1s^2 2s^1 2p^6 3s^1$	$[\text{Ne}] 3s^1$
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$[\text{Ne}] 3s^2$
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

die Einteilung in Haupt- und Nebengruppen (römische Zahlen). Die folgende Übersicht zeigt die Zuordnung neue/alte Nummerierung:

1	2	3	4	5	6	7	8, 9, 10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa

Gruppennamen

Die Gruppen im PSE haben (historisch begründet) folgende übliche Namen:

Gruppe	Name
1	Alkalimetalle
2	Erdalkalimetalle
3–12	Übergangsmetalle
13	Erdmetalle
14	Kohlenstoffgruppe
15	Pnictogene
16	Chalkogene
17	Halogene
18	Edelgase

Tendenzen im PSE

Atomradius

Innerhalb einer Gruppe nimmt der Atomradius zu; Grund dafür ist, dass mit jeder Periode eine weitere Elektronenschale hinzukommt. Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius ab; Grund ist die zunehmende effektive Kernladung, die die Elektronenhülle stärker anzieht.

Ionisierungsenergie

Innerhalb einer Gruppe nimmt die Ionisierungsenergie ab; mit jeder Periode liegen die Valenzelektronen weiter vom Kern entfernt. Außerdem werden die Valenzelektronen durch innere Elektronen von der Anziehungskraft der Protonen stärker abgeschirmt.

Innerhalb einer Periode nimmt die Ionisierungsenergie zu; durch die größere Kernladung werden die Valenzelektronen stärker angezogen.

Ionisierungsenergie

Die **Ionisierungsenergie** ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um einem Atom oder Ion das am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen. Es gibt die erste, zweite, dritte, ... Ionisierungsenergie.

Elektronegativität

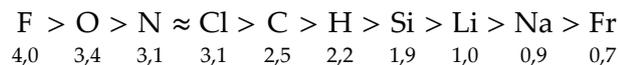
Die Elektronegativität (EN) nimmt innerhalb einer Gruppe ab und innerhalb einer Periode zu.

Elektronegativität

Die **Elektronegativität** (EN) ist ein Maß für die Fähigkeit, Bindungselektronen an sich zu ziehen.

Das Element mit der höchsten Elektronegativität ist F, das mit der kleinsten Fr. Eine Angabe für Edelgase erübrigt sich, da diese typischerweise keine Verbindungen bilden³.

Gang der Elektronegativitäten (Werte nach PAULING darunter):



Eine Übersicht der verschiedenen Tendenzen gibt Abb. 3.6.

³Für unseren Hausgebrauch ist diese Aussage richtig.

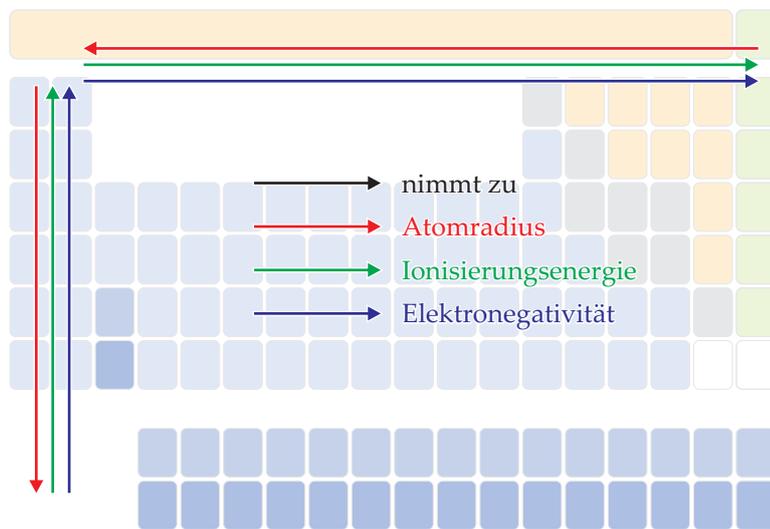


Abbildung 3.6: Tendenzen im PSE: Atomradius, Ionisierungsenergie, Elektronegativität.

Kapitel 4

Stöchiometrie

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie beschäftigt sich mit den quantitativen Beziehungen zwischen Elementen in einer Verbindung und zwischen Elementen und Verbindungen, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind.

Grundlagen der Stöchiometrie sind

- das Gesetz von der Erhaltung der Masse,
- das Gesetz der konstanten Proportionen,
- das Gesetz der multiplen Proportionen.

4.1 Atome, Moleküle, Ionen

Atome: Zum Atombegriff konsultieren Sie bitte die Kapitel 1 und 2. Nur die Edelgase kommen als isolierte Atome vor. Alle anderen Elemente bilden größere Einheiten.

Moleküle: Moleküle sind Gebilde, die aus mindestens zwei (kovalent) verbundenen Atomen bestehen.

Ionen: Ionen sind Atome oder Moleküle, die elektrisch geladen sind (positiv geladene Ionen: Kationen; negativ geladene Ionen: Anionen).

Beispiel 4.1: Atome, Moleküle, Ionen

Atome: Ne, isoliertes Kohlenstoffatom in der Gasphase: $C_{(g)}$

Moleküle: SO_2 , CO_2 , H_2O

keine Moleküle: $NaCl$, $BaCl_2$ (ionisch aufgebaute Feststoffe)

Ionen: einatomige Ionen: Na^+ , S^{2-} , mehratomige Ionen: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+

4.2 Chemische Verbindungen

Chemische Verbindungen sind elektrisch neutral; SO_4^{2-} ist z. B. keine chemische Verbindung, sondern ein (Molekül-)Anion. Um eine elektrisch neutrale Verbindung zu erhalten, ist eine entsprechende Anzahl Kationen erforderlich. Aus dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Beträge der positiven und negativen Ionenladungen lässt sich das Verhältnis der Ionen ermitteln.

Beispiel 4.2: Verbindung aus Al^{3+} und SO_4^{2-}

Kation: Al^{3+} , Anion: SO_4^{2-} .

Das kleinste gemeinsame Vielfache ist 6. Um 6 positive Ladungen zu erhalten, sind 2 Al^{3+} nötig, um 6 negative Ladungen zu erhalten, 3 SO_4^{2-} .

Es ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Mathematisch korrekt ist natürlich auch $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$, allerdings kommt dabei nicht das Vorhandensein von Sulfat-Anionen zum Ausdruck. Man darf Atomgruppen bilden und mathematisch die Koeffizienten ausklammern.

Beispiel 4.3: Verbindung aus Na^+ und O^{2-}

Besteht eine Verbindung aus z. B. Na^+ - und O^{2-} -Ionen, schreibt man die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten als kleine tiefgestellte Zahl hinter das betreffende Elementsymbol. Die Zahl 1 kann in den meisten Fällen weggelassen werden.

Man schreibt also nicht $2\text{Na} + 1\text{O}$ oder $2\text{Na}1\text{O}$, sondern Na_2O (vollständig, aber äußerst unüblich: Na_2O_1).

4.3 Das Mol

Auf die Dauer sind Reaktionsgleichungen in folgenden Schreibweisen unhandlich:



oder



Mit dem Mol (Symbol n , Einheit mol) wird nun ein Hilfsmittel eingeführt, das die Anzahl mikroskopischer Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, ...) mit der makroskopischen Masse verknüpft:

Mol

Ein Mol ist die Stoffmenge, die genau so viele Teilchen enthält wie Atome in exakt 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$ enthalten sind.

Molare Massen M der Elemente lassen sich direkt aus den relativen Atommassen A_r ablesen:

Beispiel 4.4: Molare Masse von Mo

$A_r(\text{Mo}) = 95,94 \Rightarrow$ in 95,94 g sind 1 mol Mo enthalten:

$$\frac{m}{n} = \frac{95,94 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 95,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = M$$

Die molare Masse von Verbindungen (relative Formelmass) M_r ergibt sich aus der Summe der molaren Massen der entsprechenden Elemente in g/mol:

Molare Formelmasse

$$M_r = \sum A_r \text{ (in g/mol)}$$

In $n = 1$ mol sind $N = 6,022\,14 \cdot 10^{23}$ (AVOGADRO-Zahl, keine Einheit) Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, ...) enthalten. Es ergibt sich die AVOGADRO-Konstante (Einheit 1/mol)

AVOGADRO-Konstante N_A

$$N_A = \frac{N}{n} = 6,022\,14 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

Aus Untersuchungen mit Gasen fand AVOGADRO 1811 das nach ihm benannte folgende Gesetz:

AVOGADRO-Gesetz

Gleiche Volumina beliebiger Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Teilchen.

Aus der Zustandsgleichung für ideale Gase¹

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.1)$$

lässt sich das Volumen berechnen. Eine kurze Herleitung finden Sie in Abschnitt 7.2.1.

Gase haben bei 273,15 K und 1,013 bar (Atmosphärendruck) ein molares Volumen von 22,42 L/mol, bei 293,15 K ein molares Volumen von 24,0 L/mol und bei 298,15 K ein molares Volumen von 24,47 L/mol.

4.4 Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen

Der Massenanteil w einer Komponente beschreibt die relative Masse dieser Komponente an der Gesamtmasse der Verbindung². Die Angabe erfolgt typischerweise in Prozent. In der Regel gilt folgende Konvention: Wenn nicht explizit anders angegeben, beziehen sich prozentuale Angaben auf Massenanteile!

Beispiel 4.5: Massenanteil von Fe in Fe_3O_4

Welchen Massenanteil w hat Fe in der Verbindung Fe_3O_4 ?

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_3\text{O}_4) &= 3M(\text{Fe}) + 4M(\text{O}) \\ &= 3 \cdot 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4 \cdot 15,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 231,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

¹ p : Druck; V : Volumen; n : Stoffmenge; R : Gaskonstante (8,315 J/(mol K)); T : Temperatur in Kelvin.

²Der Massenanteil lässt sich nicht nur auf Verbindungen, sondern auch auf einzelne Teilchen oder Stoffgemische anwenden.

Der Massenanteil $w(\text{Fe})$ berechnet sich dann wie folgt:

$$w(\text{Fe}) = \frac{3M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{167,55 \text{ g/mol}}{231,55 \text{ g/mol}} = 0,724$$

Die Verbindung Fe_3O_4 besteht demnach zu 72,4 % aus Eisen und zu 27,6 % aus Sauerstoff.

4.5 Reaktionsgleichungen

Prinzipiell ist eine chemische Reaktionsgleichung eine mathematische Gleichung wie z. B.

$$5 + 2 \times 8 = 7 + 14 \quad (4.2)$$

Zusätzlich zur mathematischen Information enthält eine chemische Reaktionsgleichung Angaben wie

- Richtung der Reaktion; Gleichheitszeichen werden durch Pfeile ersetzt: z. B. \rightarrow , \rightleftharpoons .
- Art der beteiligten Reaktanden (Reaktionspartner): Atome, Ionen, Moleküle, Elektronen, ...
- Aggregatzustand der Reaktanden: (s): fest (solid); (l): flüssig (liquid); (g): gasförmig (gaseous); (aq): hydratisiert („aqua“)³; ...
- Stoffmengen der Reaktanden (in mol).

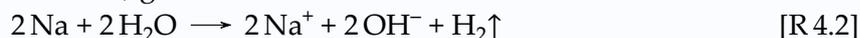
Üblicherweise stehen die Edukte (Ausgangsstoffe) links, die Produkte (Endstoffe) rechts. Wichtiger ist jedoch die Pfeilrichtung.

Für *jede* chemische Reaktionsgleichung gilt, dass auf beiden Seiten die Stoffmengen der Reaktanden übereinstimmen (Gesetz von der Erhaltung der Masse!) sowie die Ladungsbilanz ausgeglichen ist.

Beispiel 4.6: Reaktionsgleichung: Na und H_2O



Die Gleichung ist wie folgt zu verstehen/lesen: 2 mol festes und elementares Natrium reagieren mit 2 mol flüssigem Wasser zu 2 mol hydratisierten Natrium-Kationen, 2 mol hydratisierten Hydroxid-Ionen und 1 mol Wasserstoffgas (das aus zweiatomigen Molekülen besteht). In der Praxis kann man Aggregatzustände weglassen, da sie typischerweise aus dem Kontext ersichtlich sind. Freiwerdendes Gas kann durch einen Pfeil nach oben \uparrow , ausfallender Feststoff durch einen Pfeil nach unten \downarrow gekennzeichnet werden.



³Hydratisiert bedeutet, dass ein Teilchen in Wasser von H_2O -Molekülen umgeben – eingehüllt – ist. Man spricht auch von einer Hydrathülle.

Beispiel 4.7: Reaktionsgleichung: H^+ und H_2O 

Diese Gleichung ist zulässig, da links und rechts jeweils 3 mol Wasserstoff stehen, links und rechts jeweils 1 mol Sauerstoff, links und rechts je eine positive Ladung.

Beispiel 4.8: Reaktionsgleichung: Verbrennung von Ethan

Ethan C_2H_6 soll verbrannt werden (Reaktion mit Sauerstoff). Dabei entstehen CO_2 und H_2O . Zuerst werden Edukte und Produkte notiert:



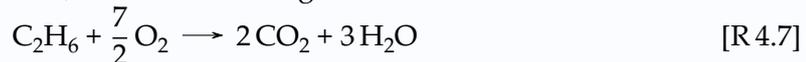
Es werden z. B. die Stoffmengen von C ausgeglichen:



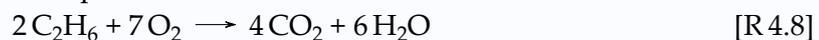
Wasserstoffausgleich:



Rechts stehen nun 7 mol Sauerstoff, links 2 mol. Es ergibt sich:



Diese Gleichung ist korrekt! $\frac{7}{2}\text{O}_2$ bedeuten $\frac{7}{2}$ mol O_2 , nicht $\frac{7}{2}$ Moleküle! Falls gewünscht, kann die Gleichung dennoch mit 2 multipliziert werden:



4.6 Lösungen und Stoffmengenkonzentrationen

Viele chemische Reaktionen werden in Lösung durchgeführt. Als häufigstes Lösungsmittel kommt dabei Wasser zum Einsatz. Um mit gelösten Stoffmengen arbeiten zu können, wird die Stoffmengenkonzentration c eines Stoffes definiert:

Stoffmengenkonzentration $c = n/V$

Die Stoffmengenkonzentration $c(X)$ eines Stoffes X ist die Stoffmenge $n(X)$ bezogen auf das Volumen V der Gesamtlösung, *nicht* des Lösungsmittels:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V}$$

Um eine NaCl-Lösung mit $c(\text{NaCl}) = 0,5$ mol/L anzusetzen, werden 0,5 mol NaCl abgewogen:

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= M(\text{NaCl}) \cdot n(\text{NaCl}) \\ &= 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \text{ mol} \\ &= 29,22 \text{ g} \end{aligned}$$

Der Feststoff wird in wenig Wasser gelöst. Wenn sich alles gelöst hat, wird die Lösung auf 1 L aufgefüllt.

Konzentrationen von Gasen

Das Gesetz für ideale Gase

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

lässt sich wie folgt umformen:

$$\begin{aligned} p &= \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \\ &= c \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

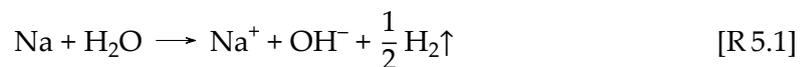
Die Konzentration eines Gases lässt sich also über den (Partial-)Druck des Gases berechnen. Der Partialdruck eines Gases ist der Druck, den das Gas ausüben würde, wenn es das Volumen alleine ausfüllen würde.

Kapitel 5

Chemisches Gleichgewicht

5.1 Reversible und irreversible Reaktionen

Die bisher betrachteten Reaktionen verlaufen quantitativ, d. h. vollständig von links nach rechts, z. B.



Wie verhält es sich mit der Rückreaktion



Ist die Reaktion [R 5.1] reversibel, d. h., ist die Rückreaktion [R 5.2] möglich?

Beginnt die Rückreaktion möglicherweise bereits während der Hinreaktion und tritt mit ihr in Konkurrenz? Falls ja, kommt die Reaktion dann zu einem „Stillstand“, bevor sie quantitativ abgelaufen ist?

Die Reaktion [R 5.2] ist prinzipiell möglich, jedoch mit größerem experimentellen Aufwand verbunden. In diesem Sinne verläuft die Reaktion [R 5.1] quantitativ von links nach rechts.

Beispiel 5.1: Reversible Reaktion (Ammoniak-Synthese)

Als Beispiel für eine reversible Reaktion sei die Ammoniak-Synthese aus den Elementen aufgeführt (HABER-BOSCH-Verfahren):



Sobald Ammoniak gebildet ist, findet die Rückreaktion statt:



Man fasst Hin- und Rückreaktion in einer Gleichung zusammen und verwendet als Reaktionspfeil den „Gleichgewichtspfeil“ \rightleftharpoons :



5.2 Massenwirkungsgesetz

Gesucht wird nun ein mathematischer Ausdruck, der über die Lage des chemischen Gleichgewichts Auskunft geben kann.

Für eine beliebige chemische Reaktion



sollen zunächst die Reaktionsgeschwindigkeiten v für Hin- und Rückreaktion formuliert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben als Änderung der Stoffmengenkonzentration pro Zeit: $v = \frac{dc}{dt}$.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist proportional zur Stoffmengenkonzentration der Reaktanden, insbesondere ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion v_h proportional zur Stoffmengenkonzentration der Edukte, für Reaktion [R 5.6]:

$$v_h = k_h \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (5.1)$$

Dazu sind folgende Dinge anzumerken:

1. Der Faktor k_h ist aus folgenden Gründen nötig:

- Die Dimension der Reaktionsgeschwindigkeit ist Stoffmenge pro Volumen und Zeit: mol/(L s). Auf der rechten Seite stehen Potenzen von Stoffmengenkonzentrationen: (mol/L)^x. k_h sorgt dafür, dass die Einheiten auf beiden Seiten identisch sind.
- Die Zahlenwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten sind typischerweise um Größenordnungen verschieden von den Zahlenwerten der Seite der Konzentrationen. k_h repariert auch dieses.

2. Die Stoffmengenkonzentrationen werden multiplikativ verknüpft. Grund dafür ist, dass Teilchen sich treffen müssen, um miteinander reagieren zu können. Je größer die Konzentrationen der Teilchen, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich Teilchen treffen. Derartige Wahrscheinlichkeiten für Ereignisse werden multipliziert.¹ Wahrscheinlichkeiten und Konzentrationen sind einander proportional, also sind die Konzentrationen zu multiplizieren.

Für die Rückreaktion folgt

$$v_r = k_r \cdot c(C) \cdot c(D) \quad (5.2)$$

Im chemischen Gleichgewicht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß: $v_h = v_r$. Dadurch hat es nach außen den Anschein, dass die Gesamtreaktion zum Stillstand gekommen ist. Gln. (5.1) und (5.2) werden gleichgesetzt

$$k_h \cdot c(A) \cdot c(B) = k_r \cdot c(C) \cdot c(D) \quad (5.3)$$

und umgeformt

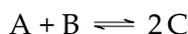
$$\frac{k_h}{k_r} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} = K \quad (5.4)$$

$\frac{k_h}{k_r}$ wird dabei zur Gesamtkonstanten K zusammengefasst.

Der Bruch in Gl. (5.4) wird häufig mit Q bezeichnet; Q steht dabei für den Begriff „Reaktionsquotient“.

¹Mit welcher Wahrscheinlichkeit werden zwei Sechsen gewürfelt? Antwort bitte hier eintragen.

Treten andere stöchiometrische Koeffizienten als 1 auf, werden die dazugehörigen Konzentrationen mit dem entsprechenden Koeffizienten potenziert:



was gleichbedeutend ist mit



Also gilt

$$c(C) = c(D)$$

Es ergibt sich somit

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(C) \cdot c(C)}{c(A) \cdot c(B)} \\ &= \frac{c^2(C)}{c(A) \cdot c(B)} \end{aligned}$$

Massenwirkungsgesetz

Für die allgemeine Reaktion



ergibt sich

$$K = \frac{c^x(X) \cdot c^y(Y) \cdot \dots}{c^a(A) \cdot c^b(B) \cdot \dots} \quad (5.5)$$

als sogenanntes **Massenwirkungsgesetz (MWG)**.^a

Da Chemiker an den Produkten interessiert sind, stehen diese im Zähler, die Edukte stehen im Nenner. Ein großer Wert für K bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt und somit auch große Mengen des Produkts.

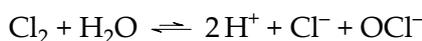
Wenn der Reaktionsquotient Q gleich K ist, befindet sich die Reaktion im chemischen Gleichgewicht. Ist $Q > K$, so befindet sich das System nicht im Gleichgewicht; es werden so lange Produkte verbraucht und Edukte gebildet, bis $Q = K$ ist. Für $Q < K$ gilt entsprechend, dass Edukte verbraucht und Produkte gebildet werden, bis der Wert für K wieder erreicht ist.

^aDer Ausdruck „wirkende Masse“ ist die altertümliche Bezeichnung für Konzentration.

Die Gleichgewichtskonstante K ist spezifisch für eine Reaktion unter gegebenen Bedingungen (Druck p , Temperatur T etc.). Für anderes T , p o. ä. kann K andere Werte annehmen.

Um auszudrücken, auf welche Größe sich K bezieht, haben sich u. a. folgende Bezeichnungen eingebürgert:

Stoffmengenkonzentrationen: Die Konstante K erhält den Index c , um zu verdeutlichen, dass Stoffmengenkonzentrationen berücksichtigt werden: K_c .



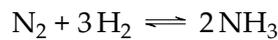
Es ergibt sich

$$K_c = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{OCl}^-)}{c(\text{Cl}_2) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Da das Gleichgewicht links liegt (\rightleftharpoons) und H_2O in sehr großen Mengen vorliegt, kann $c(\text{H}_2\text{O})$ als nahezu konstant angesehen werden und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$K_c \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K'_c = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{OCl}^-)}{c(\text{Cl}_2)}$$

(Partial-)Drücke von Gasen: K wird zu K_p .



Es ergibt sich

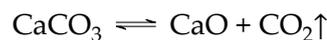
$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

Aus der Zustandsgleichung für ideale Gase $pV = nRT$ lässt sich durch die Umformung $p = \frac{n}{V}RT = cRT$ eine Beziehung zwischen der Konzentration c und dem Druck p herstellen. Es ergibt sich so

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{c^2(\text{NH}_3) \cdot (RT)^2}{c(\text{N}_2) \cdot RT \cdot c^3(\text{H}_2) \cdot (RT)^3} \\ &= \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2) \cdot (RT)^2} \end{aligned}$$

Wie erscheinen Feststoffe im MWG?

Bei der thermischen Zersetzung von Calciumcarbonat entstehen Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid:



Das MWG lautet

$$K_c = \frac{c(\text{CaO}) \cdot c(\text{CO}_2)}{c(\text{CaCO}_3)}$$

Definitionsgemäß erhalten Feststoffe die Konzentration 1. Damit ergibt sich

$$K'_c = c(\text{CO}_2)$$

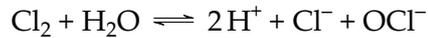
5.3 Lage des Gleichgewichts und deren Beeinflussung

Es gilt das Prinzip des kleinsten Zwanges, das 1884 von LE CHATELIER formuliert wurde:

LE CHATELIER

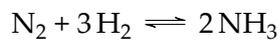
Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen aus, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht, dem Zwang ausweichend, ein.

Einen äußeren Zwang kann man bei Reaktionen durch z. B. Temperatur-, Druck-, Konzentrationsänderungen ausüben. Erhöht man bei der Reaktion



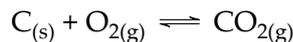
beispielsweise die Chlorkonzentration, weicht das System diesem Zwang aus, indem Chlor verbraucht wird und sich vermehrt Produkte bilden. Den gleichen Effekt hat die Erniedrigung einer der Produktkonzentrationen (Entfernen des Produktes aus der Reaktion). Zugabe von Säure bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links; es wird Chlor gebildet (problematisch bei Anwendung von Essigreiniger nach Chlorreiniger).

Bei der Ammoniak-Synthese



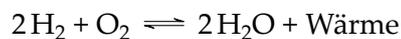
sind Gase beteiligt (links 4 mol, rechts 2 mol). Eine Druckerhöhung bewirkt, dass Edukte (größeres Volumen) verbraucht werden und Produkt gebildet wird.

Bei der Reaktion



liegen auf beiden Seiten gleiche Stoffmengen an Gas und damit gleiche Volumina an Gas vor. Druckänderung beeinflusst das Gleichgewicht in diesem Fall nicht!

Bei exothermen Reaktionen wird Wärmeenergie frei. Betrachtet man die Wärme als Reaktionspartner, ergibt sich z. B.



Entfernen des Reaktionspartners Wärme durch Kühlung bewirkt eine Verlagerung des Gleichgewichts nach rechts. Durch Wärmezufuhr verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

Allgemein gilt, dass sich die Konzentrationen aller Reaktanden beim Ausüben eines äußeren Zwangs so lange ändern (durch Verbrauch oder Bildung), bis der für diese Bedingungen spezifische Wert für die Gleichgewichtskonstante K wieder erreicht wird.

Katalysatoren sorgen für eine schnellere Einstellung eines Gleichgewichts, beeinflussen seine Lage jedoch nicht!

Kapitel 6

Thermodynamik und Kinetik

Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten.¹ Jeder Stoff enthält eine bestimmte innere Energie U . Die Wärme Q ist eine Transportform von Energie, die Temperatur T zeigt an, in welche Richtung der Wärmefluss erfolgt.

1. Hauptsatz der Thermodynamik

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

Wenn Gase an chemischen Reaktionen beteiligt sind, ist unter Umständen die Volumenarbeit $p \cdot V$ zu berücksichtigen.²

6.1 Enthalpie

Die Enthalpie H verknüpft die innere Energie U mit der Volumenarbeit $p \cdot V$:

$$H = U + p \cdot V \quad (6.1)$$

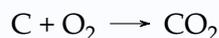
Interessant für den Chemiker ist die Differenz zwischen der Enthalpie am Ende der Reaktion und der Enthalpie zu Beginn der Reaktion:

$$H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} = \Delta H$$

Das Vorzeichen von ΔH erlaubt eine Aussage über die Wärmetönung einer chemischen Reaktion. Wird Wärmeenergie frei, so bedeutet dies, dass $H_{\text{Ende}} < H_{\text{Anfang}}$ und somit $\Delta H < 0$; man bezeichnet dies als exotherme Reaktion.

Beispiel 6.1: Exotherme Reaktion ($\Delta H < 0$)

Bei der Reaktion



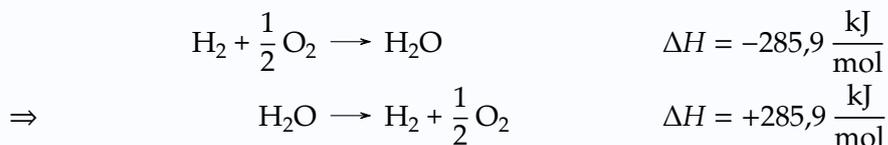
wird Wärmeenergie frei (Holzofen, Lagerfeuer, ...), $\Delta H < 0$, die Reaktion ist exotherm.

Wird Wärmeenergie benötigt, um eine Reaktion ablaufen zu lassen, ist $\Delta H > 0$, die Reaktion ist endotherm.

¹Energie und Arbeit haben die gleiche physikalische Einheit $\text{J} = \text{N m} = \text{W s} = \dots$

²Druck mal Volumen hat die Dimension einer Energie! $[p \cdot V] = \text{N/m}^2 \cdot \text{m}^3 = \text{N m}$.

Gemäß den Ausführungen zum chemischen Gleichgewicht im vorigen Kapitel lässt sich Wärme als Reaktionspartner deuten: Das Vorzeichen von ΔH ändert sich, wenn zu einer Reaktion die entsprechende Umkehrreaktion betrachtet wird.

Beispiel 6.2: Enthalpie und Richtung der Reaktion


6.2 Satz von HESS

Satz von HESS

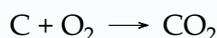
ΔH ist konstant, unabhängig davon, ob die Reaktion in einem Schritt verläuft oder über Zwischenschritte.

Bei bestimmten chemischen Reaktionen können die dazugehörigen Enthalpien experimentell nicht zugänglich sein. Aufgrund des Satzes von HESS ist es nun möglich, aus bekannten Enthalpien von Teilreaktionen die unbekannte Gesamtenthalpie zu berechnen.

Aus den Gleichungen der Teilreaktionen muss durch Umformung die Gesamtgleichung aufgestellt werden. Unter Umständen ist es dabei nötig, Teilreaktionen als Rückreaktion zu betrachten oder einzelne Teilreaktionen zu vervielfachen.

Beispiel 6.3: Enthalpie für $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ aus Einzelreaktionen

Gesucht ist ΔH für die Reaktion



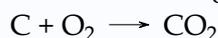
Bekannt sind allerdings nur die Enthalpieänderungen für die Einzelschritte



und



Addition der beiden Reaktionsgleichungen ergibt die gesuchte Gesamtreaktion



Die Gesamtenthalpieänderung ergibt sich ebenfalls durch Addition der Einzelenthalpien:

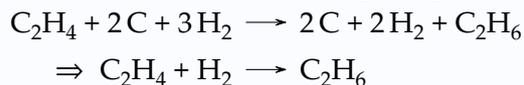
$$\begin{aligned} \Delta H &= -110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-283,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ &= -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Beispiel 6.4: Enthalpie für $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ aus Einzelschritten

Bekannt sind die Schritte



Um die Gesamtreaktion [R 6.1] zu erhalten, muss zunächst Reaktion [R 6.2] umgedreht werden und anschließend zu Reaktion [R 6.3] addiert werden:



Beim Umkehren der Richtung von [R 6.2] ändert sich das Vorzeichen der Enthalpieänderung. Danach können die Enthalpien addiert werden.

$$\begin{aligned} \Delta H &= -52,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-84,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ &= -137,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

6.3 Entropie und Freie Enthalpie

Die Entropie S ist ein Maß für die „Unordnung“³ in einem System. Je größer die Ordnung, desto kleiner die Entropie.

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einer spontanen (freiwilligen) Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie.

Die Freie Enthalpie G verknüpft die Enthalpie H mit der Entropie S über die Temperatur T :

$$G = H - T \cdot S$$

Wie bei der Enthalpie H interessiert man sich in den meisten Fällen für die Änderung der Freien Enthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{Ende}} - G_{\text{Anfang}} \\ &= (H - T \cdot S)_{\text{Ende}} - (H - T \cdot S)_{\text{Anfang}} \\ &= \Delta H - T \cdot \Delta S \end{aligned}$$

³Es sind eigentlich die Anzahlen der möglichen Zustände, die ein System einnehmen kann. Je mehr mögliche Zustände, desto größer die Entropie.

Freie Enthalpie ΔG

Es gelten folgende Beziehungen:

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ Reaktion läuft spontan ab, sie ist exergon.

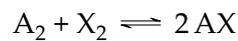
$\Delta G = 0 \Rightarrow$ Reaktion ist im chemischen Gleichgewicht.

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ Reaktion läuft nicht ab, sie ist endergon. Die Rückreaktion läuft stattdessen ab.

6.4 Kinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet die Abnahme der Konzentration eines Eduktes mit der Zeit oder die Zunahme der Konzentration eines Produktes mit der Zeit.

Für die Reaktion



gilt

$$v(AX) = \frac{dc(AX)}{dt}$$

und

$$v(A_2) = v(X_2) = -\frac{dc(A_2)}{dt} = -\frac{dc(X_2)}{dt}$$

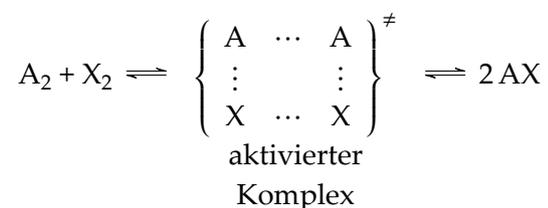
Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist konzentrationsabhängig.

Stoßtheorie

Damit A_2 und X_2 miteinander reagieren kann, müssen sich beide Teilchen(sorten) treffen (Abb. 6.1). Nicht jeder Stoß ist dabei effektiv. Die Moleküle können die falsche Orientierung zueinander haben, die Stöße können nicht heftig genug sein etc.

Übergangszustand/aktivierter Komplex

Zwischenzeitlich bildet sich eine Teilchenanordnung, bei der A–A- und X–X-Bindungen noch nicht vollständig gebrochen und A–X-Bindungen noch nicht vollständig gebildet sind:



Dieser Reaktionsverlauf lässt sich graphisch in einem Energiediagramm darstellen. Dabei wird die Energie E gegen die Reaktionskoordinate (Vollständigkeit der Reaktion; Wertebereich

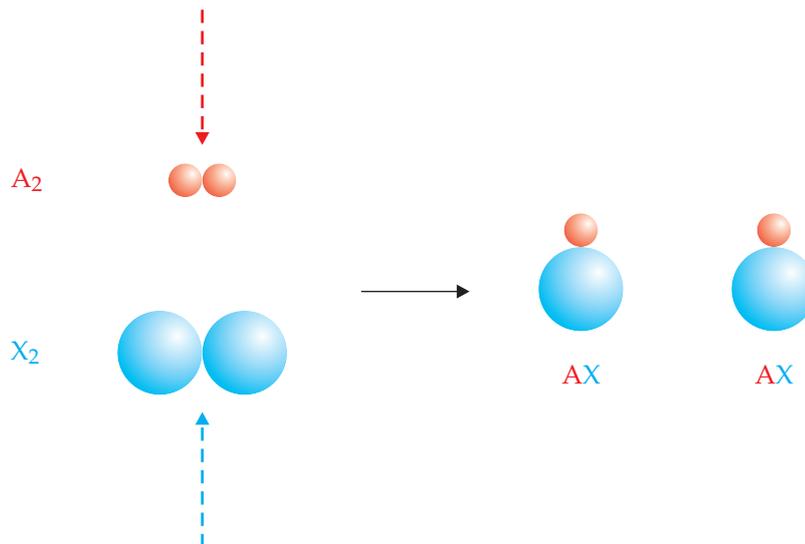


Abbildung 6.1: Ein Molekül A_2 reagiert mit einem Molekül X_2 .

0 bis 100 %) aufgetragen (Abb 6.2). Im Fall einer exothermen Reaktion liegt die Energie der Produkte unter der Energie der Edukte ($\Delta H < 0$), im endothermen Fall ist es umgekehrt ($\Delta H > 0$). In beiden Fällen ist ein Energiebetrag zuzuführen und zu überwinden, um den Übergangszustand zu erreichen. Diese Energie wird Aktivierungsenergie (E_A) genannt.

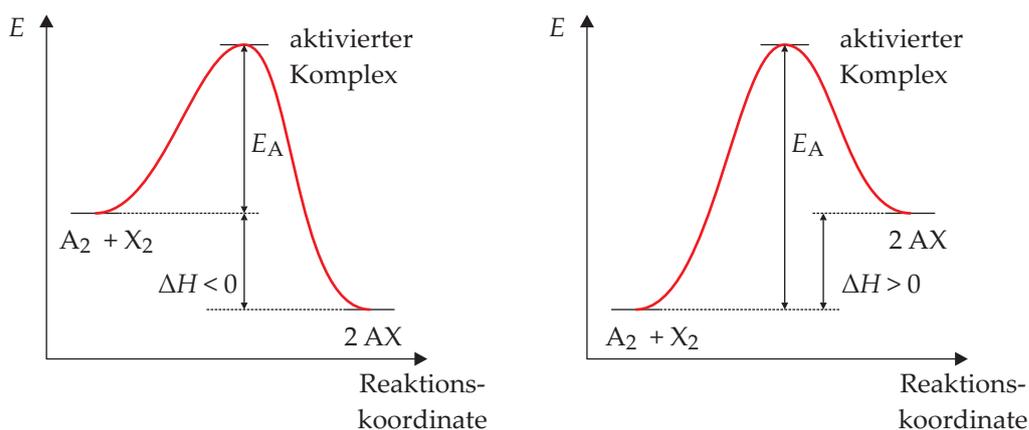


Abbildung 6.2: Energiediagramme für eine exotherme (links) und endotherme (rechts) Reaktion.

Katalyse

Ein Katalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit (auch die der Rückreaktion!) und wird selbst nicht verbraucht. Im Energiediagramm (Abb. 6.3) ist der Reaktionsverlauf der katalysierten (blaue Kurve, Bezeichnung „k“) im Vergleich zur nicht-katalysierten Reaktion (rote Kurve, Bezeichnung „nk“) dargestellt. Die Aktivierungsenergie wird durch den Katalysator gesenkt: $E_{A(nk)} > E_{A(k)}$.

Eine detaillierte Darstellung einer katalysierten Reaktion gibt Abb. 6.4. Es bildet sich ein Zwischenprodukt $AKat$ (linkes Maximum), das mit X_2 reagiert (rechtes Maximum).

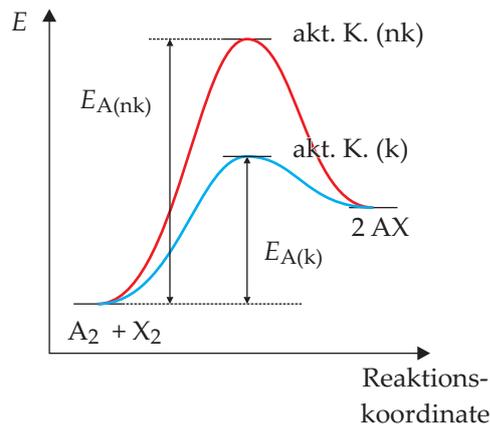
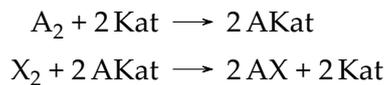
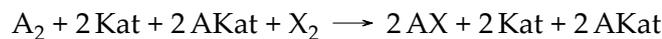


Abbildung 6.3: Energiediagramme für eine endotherme Reaktion mit (blaue Kurve, Bezeichnung „k“) und ohne (rote Kurve, Bezeichnung „nk“) Katalysator.

Aus den Zwischenschritten



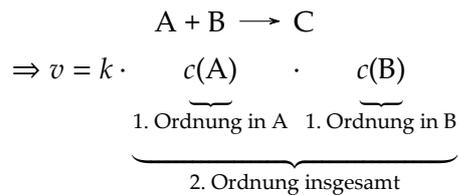
lässt sich die Gesamtreaktion



berechnen, aus der ersichtlich wird, dass der Katalysator aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen wird (weil er auf beiden Seiten der Gleichung steht und somit in der Gesamtbilanz nicht auftaucht).

6.5 Geschwindigkeitsgesetze

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich u. a. mit Geschwindigkeitsgesetzen. Ein Geschwindigkeitsgesetz muss experimentell bestimmt werden. Ist das Geschwindigkeitsgesetz bekannt, lässt sich die Reaktionsordnung ermitteln. Die Ordnung einer chemischen Reaktion ist die Summe der Exponenten (diese können auch nicht-ganzzahlig sein) der Stoffmengenkonzentrationen:



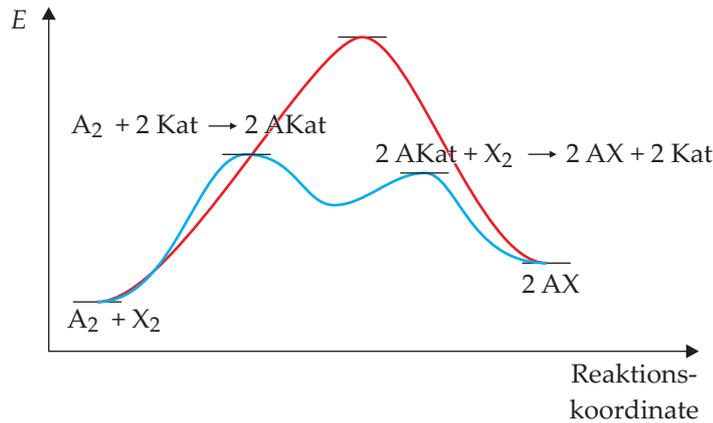
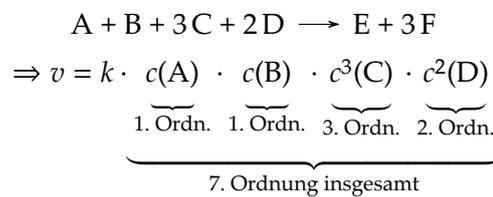


Abbildung 6.4: Energiediagramme für eine endotherme Reaktion mit (blaue Kurve) und ohne (rote Kurve) Katalysator; Darstellung mit Katalysator-Komplexen.



Reaktion 1. Ordnung am Beispiel des radioaktiven Zerfalls mit Herleitung

Ein Atom des Isotops ^{14}C zerfällt unter Aussendung eines Elektrons e^- (β -Strahlung) und eines Antineutrinos $\bar{\nu}$ zu ^{14}N :



Es ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{dc({}^{14}_6\text{C})}{dt} = -\lambda \cdot c({}^{14}_6\text{C})$$

Es genügt, die absolute Teilchenzahl N zu betrachten, da die Konzentration erstens nicht interessiert und zweitens Teilchenzahl und Konzentration einander proportional sind:

$$N \sim c$$

Es ergibt sich also:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N$$

Mathematisch nicht ganz sauber, aber physikalisch erlaubt: Variablentrennung.

$$\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$$

Diese Differentialgleichung ist zu integrieren:

$$\int \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot \int dt$$

Um die Integration durchzuführen, werden folgende Randbedingungen (\Rightarrow Integrationsgrenzen) festgelegt:

$t = 0$: Anfangszeit

t_E : Endzeit

$N(t = 0) = N_0$: Teilchenzahl am Anfang

$N(t = t_E) = N_E$: Teilchenzahl bei t_E

$$\Rightarrow \int_{N_0}^{N_E} \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot \int_0^{t_E} dt$$

$$(\ln N) \Big|_{N_0}^{N_E} = -\lambda \cdot (t) \Big|_0^{t_E}$$

$$\ln N_E - \ln N_0 = -\lambda \cdot t_E$$

$$\ln N_E = \ln N_0 - \lambda \cdot t_E$$

$$e^{\ln N_E} = e^{\ln N_0 - \lambda \cdot t_E}$$

$$= e^{\ln N_0} \cdot e^{-\lambda \cdot t_E}$$

$$N_E = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t_E}$$

Umbenennen der Variablen führt zur endgültigen Form des Geschwindigkeitsgesetzes:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Um die Formel verwenden zu können, muss die charakteristische Konstante λ bekannt sein. Diese kann über die Halbwertszeit berechnet werden.

Die Halbwertszeit ist die Zeit, die vergeht, bis bei $\left. \begin{array}{l} \text{einer chemischen Reaktion} \\ \text{einem radioaktiven Zerfall} \end{array} \right\}$ die Hälfte der $\left. \begin{array}{l} \text{Reaktanden verbraucht} \\ \text{Probe zerfallen} \end{array} \right\}$ ist.

Die Halbwertszeit wird mit $t_{1/2}$ bezeichnet. Außerdem gilt

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

Einsetzen liefert

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{e^{+\lambda \cdot t_{1/2}}}$$

$$\Rightarrow 2 = e^{\lambda \cdot t_{1/2}}$$

$$\ln 2 = \lambda \cdot t_{1/2}$$

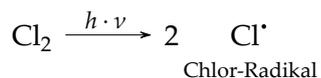
6.6 Radikalische Kettenreaktion

Zum Abschluss dieses Abschnittes betrachten wir die Reaktion von Chlor mit Methan als Beispiel für eine Radikalreaktion:

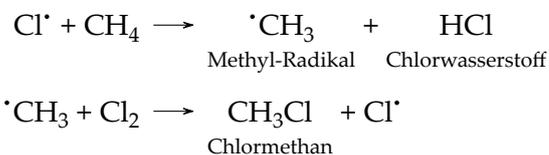


Der Start der Reaktion erfolgt mittels Lichtenergie.

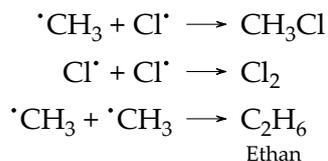
Kettenstart:



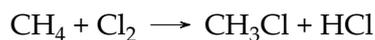
Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:



Die (erwünschte) Reaktion



findet zwar statt, allerdings können sehr viele unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Radikalische Reaktionen sind typischerweise unspezifisch.

Kapitel 7

Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe

7.1 Phasenbegriff

Phase

Eine Phase ist ein homogener Teil der Materie, der durch eine Grenzfläche von einem anderen homogenen Teil getrennt ist. An der Phasengrenze (Grenzfläche) ändern sich physikalische Eigenschaften sprunghaft.

Physikalische Eigenschaften können beispielsweise sein: Dichte, Schmelzpunkt, Brechungsindex, Farbe, Aggregatzustand, ...

Es gibt Phasengemische, bei denen die Komponenten im selben Aggregatzustand vorliegen, manchmal sogar die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

Beispiel 7.1: Gleiche chemische Zusammensetzungen, aber verschiedene Phasen

Kohlenstoff kommt z. B. als Diamant oder Graphit. Beide Modifikationen liegen als Feststoff vor. Geeignete Schreibweisen sind $C_{(\text{Diamant})}$ und $C_{(\text{Graphit})}$.

Titandioxid: $\text{TiO}_{2(\text{Rutil})}$, $\text{TiO}_{2(\text{Anatas})}$ und $\text{TiO}_{2(\text{Brookit})}$. Auch hier handelt es sich um Feststoffe.

7.2 Gase

Gase bestehen aus Atomen (z. B. Edelgase) oder Molekülen, die räumlich weit von einander getrennt sind: Die mittlere freie Weglänge bei Atmosphärendruck beträgt etwa $70 \text{ nm} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, ein Ar-Atom hat einen Durchmesser von etwa $210 \text{ pm} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; ein kugelförmiger Mensch von $2,1 \text{ m}$ Durchmesser würde den nächsten kugelförmigen Menschen in etwa 700 m Entfernung sehen.

Gase sind demzufolge komprimierbar. Außerdem sind Gase homogen mischbar.

Die relevanten Zustandsgrößen für Gase sind typischerweise Druck p , Volumen V und Temperatur T .

Druck ist definiert als Kraft pro Fläche:

$$p = \frac{F}{A} \quad (7.1)$$

Die Einheit des Druckes ist Pascal:

$$[p] = \text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Es gilt $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Der Atmosphärendruck wird mit Hilfe eines Barometers gemessen (Abb. 7.1).

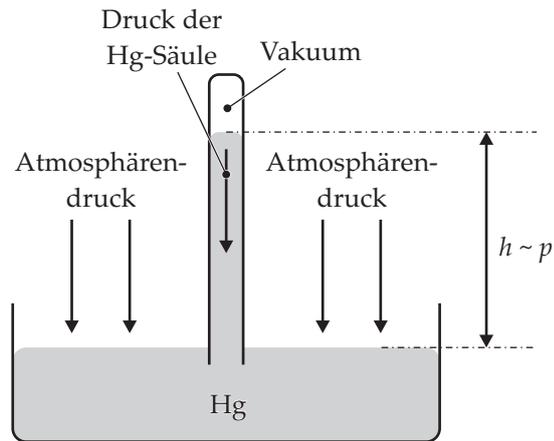


Abbildung 7.1: Prinzip eines Barometers.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mm Hg-Säule} &= 1 \text{ torr} \\ 1 \text{ atm} &= 1,013 \text{ bar} \\ &= 101,3 \text{ kPa} \\ &= 760 \text{ torr} \end{aligned}$$

Der Druck in einem Behälter wird mit einem Manometer gemessen (Abb. 7.2).

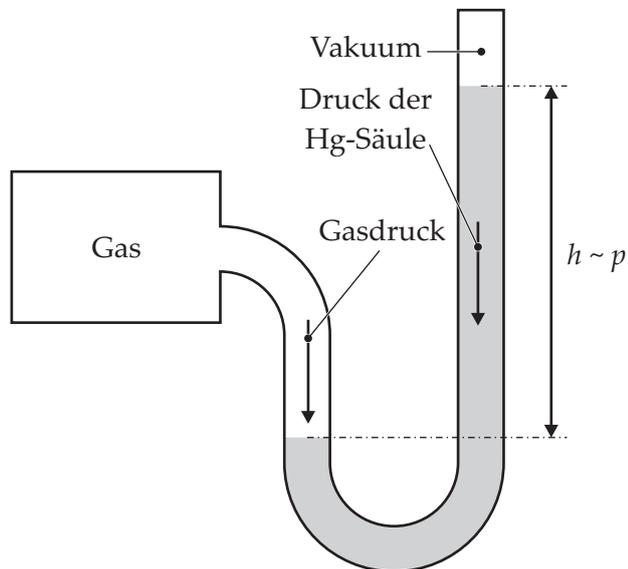


Abbildung 7.2: Prinzip eines Manometers.

Partialdruck

Als Partialdruck bezeichnet man den Druck, den eine Komponente ausüben würde, wenn sie das gegebene Volumen alleine ausfüllen würde. Der Partialdruck der Komponente A ist dabei proportional zum Stoffmengenanteil $x(A)$. $x(A)$ bezeichnet die Stoffmenge der Komponente A $n(A)$, bezogen auf die Summe der Stoffmengen aller Komponenten:

Beispiel 7.2: Partialdruck

Es liegen gasförmige Komponenten A, B und C vor. Der Stoffmengenanteil $x(B)$ beträgt dann

$$x(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B) + n(C)}$$

Der Partialdruck $p(B)$ beträgt dann

$$p(B) = x(B) \cdot p_{\text{Ges}}$$

mit dem Gesamtdruck aller Komponenten p_{Ges}

$$p_{\text{Ges}} = p(A) + p(B) + p(C)$$

7.2.1 Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen

Aus Untersuchungen an Gasen lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

$$p \sim T \quad p \sim n$$

$$V \sim T \quad V \sim n$$

$$p \sim \frac{1}{V}$$

Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung für ideale Gase (s. Abschnitt 4.3 auf Seite 26)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.1)$$

Aus Dimensions- und Größenordnungsgründen muss eine Proportionalitätskonstante eingeführt werden:

$$\begin{aligned} R &= 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= 8,3145 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} \\ &= 0,0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Ideales Gas

Als ideales Gas wird ein Gas bezeichnet, bei dem die Gasteilchen als punktförmig angenommen werden. Außerdem werden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen außer elastischen Stößen völlig außer Acht gelassen.

7.3 Flüssigkeiten

Zwischen den Teilchen einer Flüssigkeit können verschiedene Kräfte wirken: Dipol–Dipol- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen.

Dipol–Dipol-Wechselwirkungen

Als elektrischen Dipol bezeichnet man zwei räumlich getrennte (Abstand \vec{r}) elektrische Ladungen mit entgegengesetzten Vorzeichen $+q$ und $-q$ (Abb. 7.3). Die physikalische Größe zur Beschreibung von Dipolen ist das Dipolmoment $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$. Der Betrag einer Ladung $|q|$ muss kein Vielfaches der Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ sein; sehr häufig handelt es sich um Bruchteile der Elementarladung. Dieser Bruchteil der Ladung wird dann als „Teilladung“ oder „Partiellladung“ bezeichnet. Das Symbol ist δ^+ für eine positive und δ^- für eine negative Partiellladung.

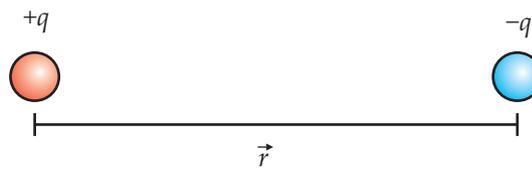


Abbildung 7.3: Elektrischer Dipol.

Je größer $|q|$, desto größer $\vec{\mu}$; je größer \vec{r} , desto größer $\vec{\mu}$.

Permanente Dipole

Abb. 7.4 zeigt eine mögliche Anordnung stäbchenförmiger Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment in einer Flüssigkeit. Permanentes Dipolmoment bedeutet, dass das Dipolmoment nicht verschwindet, sondern (innerhalb enger Grenzen) zeitlich konstant ist.

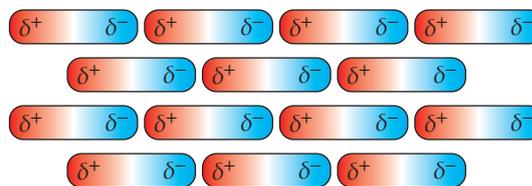


Abbildung 7.4: Anordnung von Dipolen in einer Flüssigkeit.

Temporäre Dipole

Betrachtet man beispielsweise ein Edelgasatom, stellt man fest, dass der Schwerpunkt der positiven Ladung (Protonen im Kern) und der Schwerpunkt der negativen Ladung (räumlich gleichmäßig verteilte Elektronen in der Atomhülle) zusammenfallen, das Dipolmoment also $\vec{\mu} = 0$ ist (Abb. 7.5 links). Da die Elektronen der Atomhülle im Vergleich zum Atomkern leicht beweglich sind, kommt es zu einem Zeitpunkt für einen kurzen Moment zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Elektronen; als Resultat bildet sich ein temporärer Dipol aus (Abb. 7.5 Mitte). In Nachbaratomen werden durch elektrostatische Abstoßung die Elektronen verschoben; die Nachbaratome werden ebenfalls zu Dipolen (Abb. 7.5 rechts).

Insgesamt ergibt sich dabei eine Situation wie bei den permanenten Dipolen (Abb. 7.4) und die Atome des gesamten Ensembles erfahren attraktive Kräfte. Diese Kräfte werden Van-der-Waals-Kräfte, -Wechselwirkungen oder -Bindungen genannt. Bei Edelgasen werden diese Kräfte gelegentlich als London-Kräfte bezeichnet.

Dieser Zustand ist von sehr kurzer Dauer, die Dipolmomente befinden sich in ständigem Fluss und können zu einem anderen Zeitpunkt anders ausgerichtet sein.

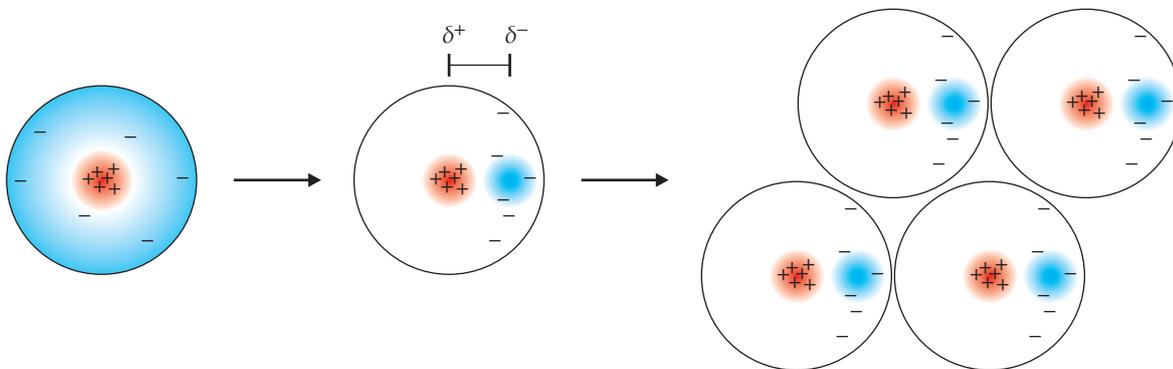


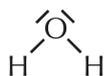
Abbildung 7.5: Atom ohne Dipolmoment (links). Atom mit temporärem Dipolmoment (Mitte). Induzierte temporäre Dipole bei benachbarten Atomen (rechts).

7.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Bei bestimmten Verbindungen sind H-Atome an Atome mit hoher Elektronegativität verbunden. Als Beispiel dient hier das Wassermolekül (Abb. 7.6). An ein Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome je einfach kovalent gebunden (Linie zwischen O und H). Am Sauerstoff befinden sich noch zwei freie Elektronenpaare (Striche am O-Atom). Da Sauerstoff die höhere Elektronegativität im Vergleich zum Wasserstoff besitzt, sind die Elektronen in den kovalenten Bindungen nicht gleichmäßig zwischen beiden Atomen verteilt, sondern im Mittel in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben¹.

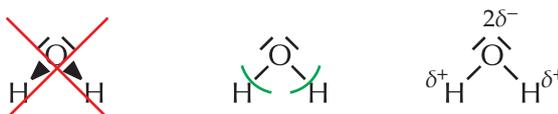
Um die ungleichmäßige Elektronenverteilung zu verdeutlichen, wurde (und wird leider immer noch) häufig eine Keilschreibweise verwendet: Die zunehmende Dicke des Bindungsstri-

¹Die Elektronen sind zwar in Richtung des O-Atoms verschoben, jedoch befinden sie sich nicht vollständig am O-Atom. Es liegen also keine Ionen H^+ und O^{2-} vor!

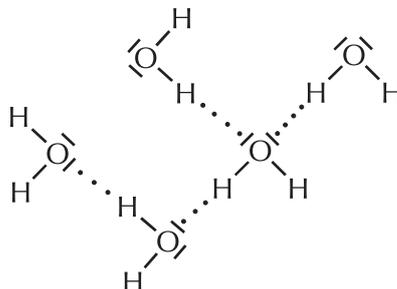

Abbildung 7.6: LEWIS-Formel von Wasser.

ches soll symbolisieren, dass die Elektronendichte dort höher ist (Abb. 7.7 links). Diese Schreibweise ist deshalb unglücklich, da in der organischen Chemie Keile räumliche Bindungen darstellen.

Besser ist es, die Elektronen „abzutrennen“, idealerweise mit einer anderen Farbe (Abb. 7.7 Mitte). Eindeutig ist jedoch die Schreibweise mit Partialladungen (Abb. 7.7 rechts); hier gilt: Die Summe der Partialladungen sollte die Gesamtladung ergeben (deshalb $2\delta^-$).


Abbildung 7.7: Unglückliche Schreibweise (links). Bessere Variante (Mitte). Deutliche Variante (rechts).

Aufgrund der Elektronenverteilung im Wassermolekül bildet dieses einen elektrischen Dipol. Das (partiell positive) H-Atom eines Wassermoleküls richtet sich auf ein (partiell negatives) O-Atom eines Nachbarmoleküls. Diese Art der Wechselwirkung nennt man Wasserstoffbrückenbindung. Sie wird durch eine gepunktete Linie, die vom H-Atom zum elektronegativen Teilchen des Nachbarmoleküls (hier das O-Atom) gezogen wird, symbolisiert (Abb. 7.8).


Abbildung 7.8: Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Konsequenzen der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich z. B. anhand der Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen der Gruppen 14 bis 17 zeigen (Abb. 7.9): Die Siedepunkte der Element-Wasserstoff-Verbindungen der 3. bis 5. Periode zeigen die erwartete Zunahme der Siedepunkte. Gründe dafür sind einerseits die zunehmende Molekülmasse, andererseits die Zunahme der Van-der-Waals-Kräfte, verursacht durch die Zunahme der vorhandenen Elektronen in den Molekülen.

Anders verhält es sich bei den Element-Wasserstoff-Verbindungen der 2. Periode: Die Verbindungen Ammoniak NH_3 , Fluorwasserstoff HF und Wasser H_2O haben unerwartet hohe Siedepunkte, verursacht durch das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen.

Gemäß dem Gang der Elektronegativitäten $\text{EN}(\text{F}) > \text{EN}(\text{O}) > \text{EN}(\text{N})$ ist zu erwarten, dass der

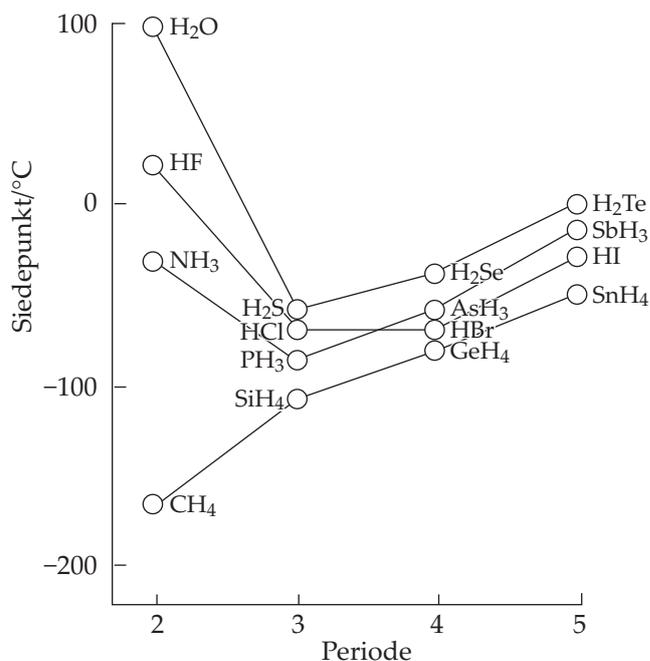


Abbildung 7.9: Siedepunkte der Element-Wasserstoff-Verbindungen der Gruppen 14 bis 17.

Siedepunkt von HF höher als der von Wasser ist. Tatsächlich jedoch verhält es sich umgekehrt. Gründe dafür werden im nächsten Kapitel behandelt.

Wechselwirkungen zwischen Teilchen in Gasen und Flüssigkeiten

In Gasen bewegen sich die Teilchen sehr schnell, so dass intermolekulare Wechselwirkungen kaum wirken können. Die Bewegung von Flüssigkeitsteilchen ist langsam genug, damit intermolekulare Wechselwirkungen wirken können.

7.5 Feststoffe

Feststoffe können kristallin oder amorph sein.

In kristallinen Feststoffen sind die Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) dreidimensional periodisch angeordnet. Überall im Kristall ist die Umgebung einer Teilchensorte identisch. Dieser Umstand wird als Fernordnung bezeichnet. (Am einen Ende des Kristalls sieht die Umgebung eines Teilchens genau so aus wie in der Ferne am anderen Ende des Kristalls.)

Beispiele für kristalline Substanzen sind NaCl (Ionenkristall), Au (Metallkristall), Zucker (Molekülkristall), C_(Diamant) (der Kristall kann als „Riesenmolekül“ aufgefasst werden).

In amorphen Festkörpern unterscheiden sich die o. g. Umgebungen einer Teilchensorte. In Abb. 7.10 ist die Nahordnung an zwei Ausschnitten aus der Struktur von Quarzglas (SiO_{2(amorph)}) demonstriert. Die Verknüpfungen am mittleren Si-Atom sind identisch (vier O-Atome), unterscheiden sich jedoch, je weiter man sich von diesem Atom entfernt: links zeigt die O–Si-Bindung nach rechts oben, rechts zeigt sie nach links oben. Es existiert keine Fernordnung.

Beispiel für amorphe Substanzen sind Fensterglas, Teer und Bernstein.

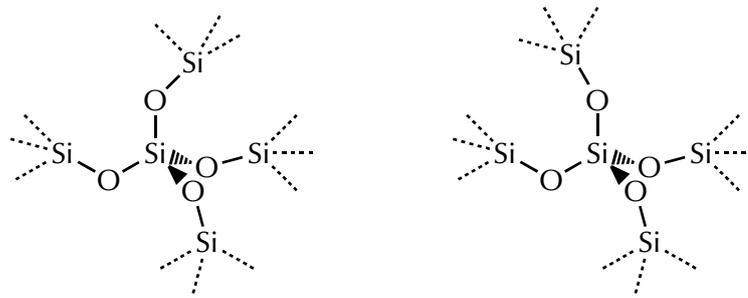


Abbildung 7.10: Nahordnung in Quarzglas.

7.6 Phasenübergänge als Änderung des Aggregatzustands

Abbildung 7.11 zeigt eine Übersicht der Phasenübergänge als Änderung des Aggregatzustands sowie der Bezeichnungen der Übergangspunkte.

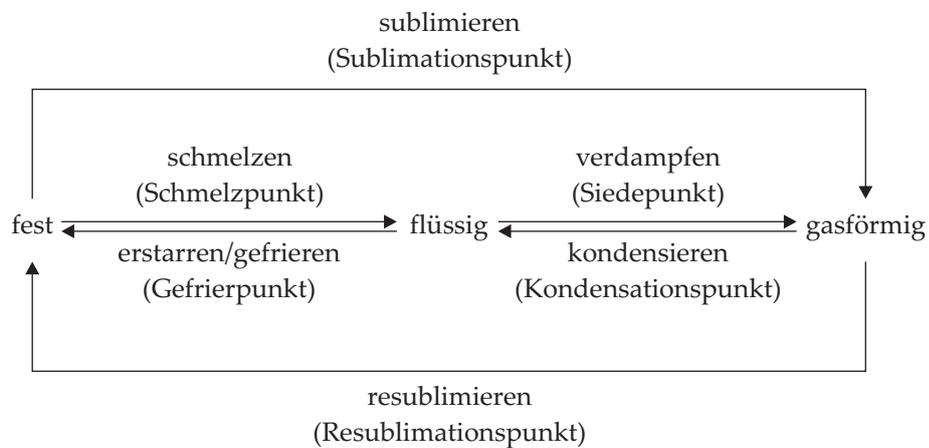


Abbildung 7.11: Aggregatzustände und Übergänge.

7.7 Phasendiagramme

In einem Phasendiagramm (auch Zustandsdiagramm) sind Zustände und die zugehörigen Phasen, abhängig von Zustandsgrößen wie z. B. Druck und Temperatur, dargestellt. Phasendiagramme können Ein- oder Mehrkomponentensysteme beschreiben.

Beispielhaft werden die Phasendiagramme von H_2O (Abb. 7.12) und von CO_2 (Abb. 7.15) besprochen (beide nicht maßstabsgetreu).

7.7.1 Phasendiagramm und Eigenschaften von Wasser

In Abb. 7.12 sind zunächst drei Bereiche zu erkennen, die die drei Aggregatzustände des Wassers beschreiben: fest, flüssig und gasförmig.

Der Kurvenabschnitt zwischen der festen und der gasförmigen Phase wird als Dampfdruck-

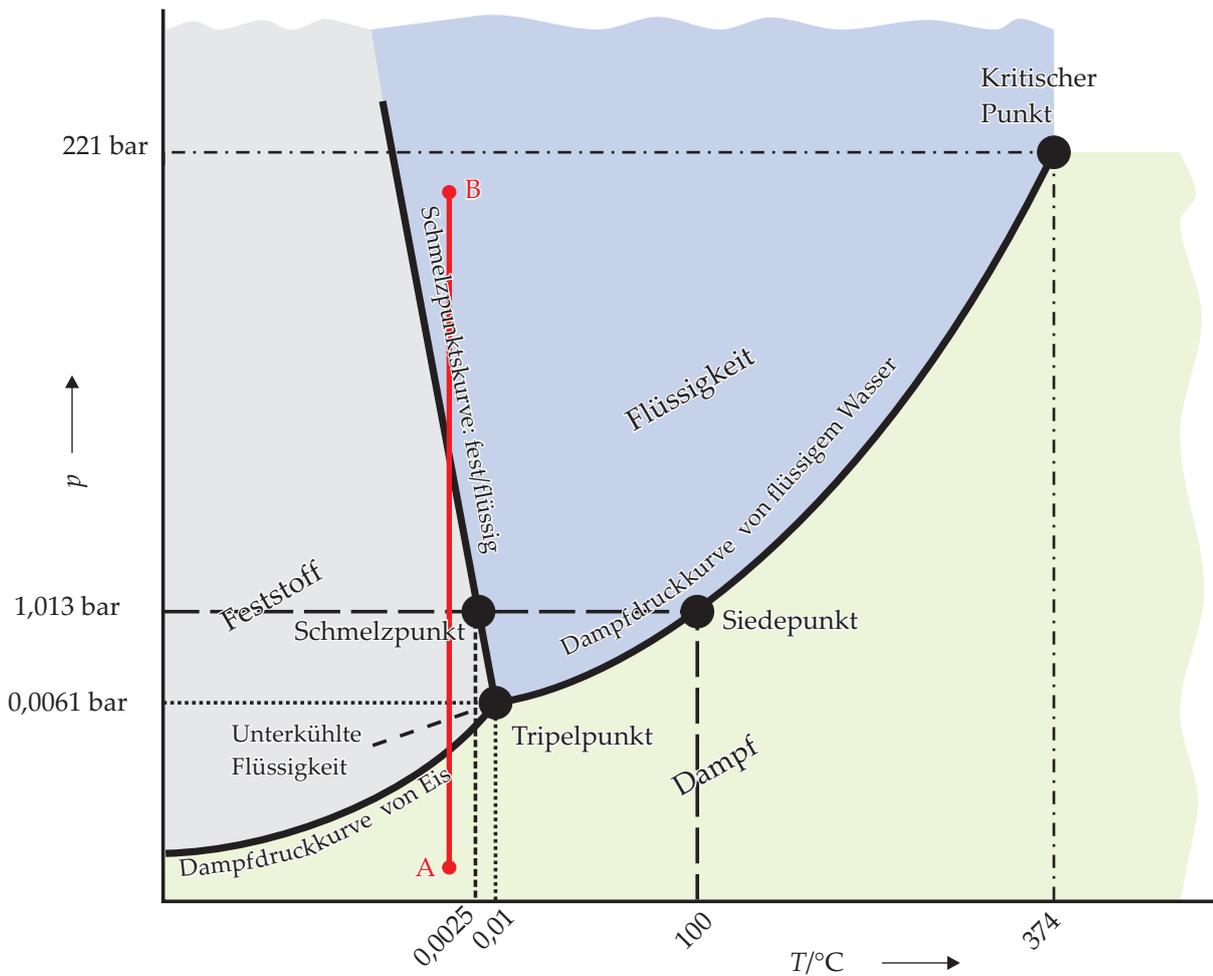


Abbildung 7.12: Phasendiagramm von Wasser.

kurve von Eis bezeichnet. Hier findet der Übergang



(Sublimation/Resublimation) statt.

Das Kurvenstück, das Flüssigkeit von Dampf trennt, nennt man Dampfdruckkurve (verdampfen/kondensieren) von flüssigem Wasser:



An der Schmelzkurve (trennt fest von flüssig) findet folgender Übergang statt (schmelzen/erstarren):



Am Tripelpunkt (bei 6,11 mbar und 0,01 °C) liegen alle drei Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht.

Jenseits des kritischen Punktes (221 bar und 374 °C) verschwindet die Phasengrenze zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser („überkritischer Zustand“).

Die gestrichelte Linie vom Tripelpunkt zur unterkühlten Flüssigkeit bezeichnet einen Zustand, in dem Wasser bereits fest vorliegen sollte (wir befinden uns im Bereich des festen Wassers), trotzdem aber noch flüssig ist. Dieser Zustand ist metastabil und kann durch geringe äußere Einflüsse schlagartig geändert werden. Beispiel: Wasserflasche aus dem Tiefkühlfach. Beim Öffnen der Flasche (plötzliche Druckänderung) gefriert das Wasser plötzlich.

Zusätzlich sind der Schmelz- und Siedepunkt eingetragen. Diese befinden sich bei Atmosphärendruck definitionsgemäß bei $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $100,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine besondere Eigenschaft des Wassers wird ebenfalls im Phasendiagramm deutlich: die Anomalie des Wassers. Die Schmelzkurve besitzt eine negative Steigung (ist nach links geneigt). Das bedeutet, dass bei konstanter Temperatur durch Druckerhöhung Eis verflüssigt werden kann (eingezeichnet als Linie von Punkt A zu B).

Dieser Umstand liegt darin begründet, dass festes Wasser eine geringere Dichte hat als flüssiges Wasser, das Volumen von Eis also größer als das von flüssigem Wasser ist. Das molare Volumen von H_2O beträgt (bei jeweils $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) $V(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 19,63\text{ cm}^3$ und $V(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 18,00\text{ cm}^3$. Dieses Verhalten zeigen auch einige wenige andere Stoffe wie z. B. Sb, Bi, Ga, Ge, Pu, Si und wenigen Verbindungen auf. Da dieses Verhalten sehr selten auftritt, wird es als „anomal“ bezeichnet.

Der Grund für die geringere Dichte im festen Wasser lässt sich in Abb. 7.13 erkennen. Aufgrund der Struktur der Wassermoleküle entstehen Hohlräume, wenn sich die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Netzwerk zusammenlagern. Beim Schmelzen brechen einige dieser Hohlräume zusammen, so dass das Gesamtvolumen sinkt und die Dichte steigt.

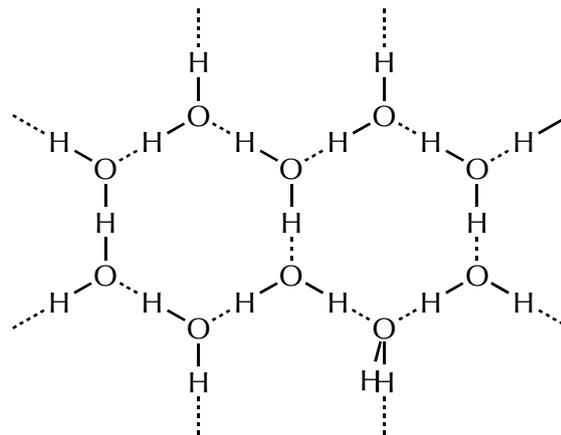


Abbildung 7.13: Anordnung von Wassermolekülen im Eis. Aus Gründen der Übersicht sind keine Partialladungen und freien Elektronenpaare eingezeichnet.

Das anomale Dichteverhalten von Wasser beschränkt sich auf den Bereich zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$. Darüber verhält sich Wasser normal, darunter verhält sich Eis normal (Abb. 7.14). Erkennbar ist auch, dass Wasser bei $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ seine größte Dichte hat: $\rho = 1,000\text{ g/cm}^3$.

Konsequenzen für die Umwelt

Das anomale Verhalten von Wasser hat einige Konsequenzen für die Umwelt, darunter für die **Biologie**: In einem Gewässer kühlt das Wasser an der Oberfläche auf $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Aufgrund der höheren Dichte sinkt es nach unten, das wärmere Wasser steigt nach oben und kühlt eben-

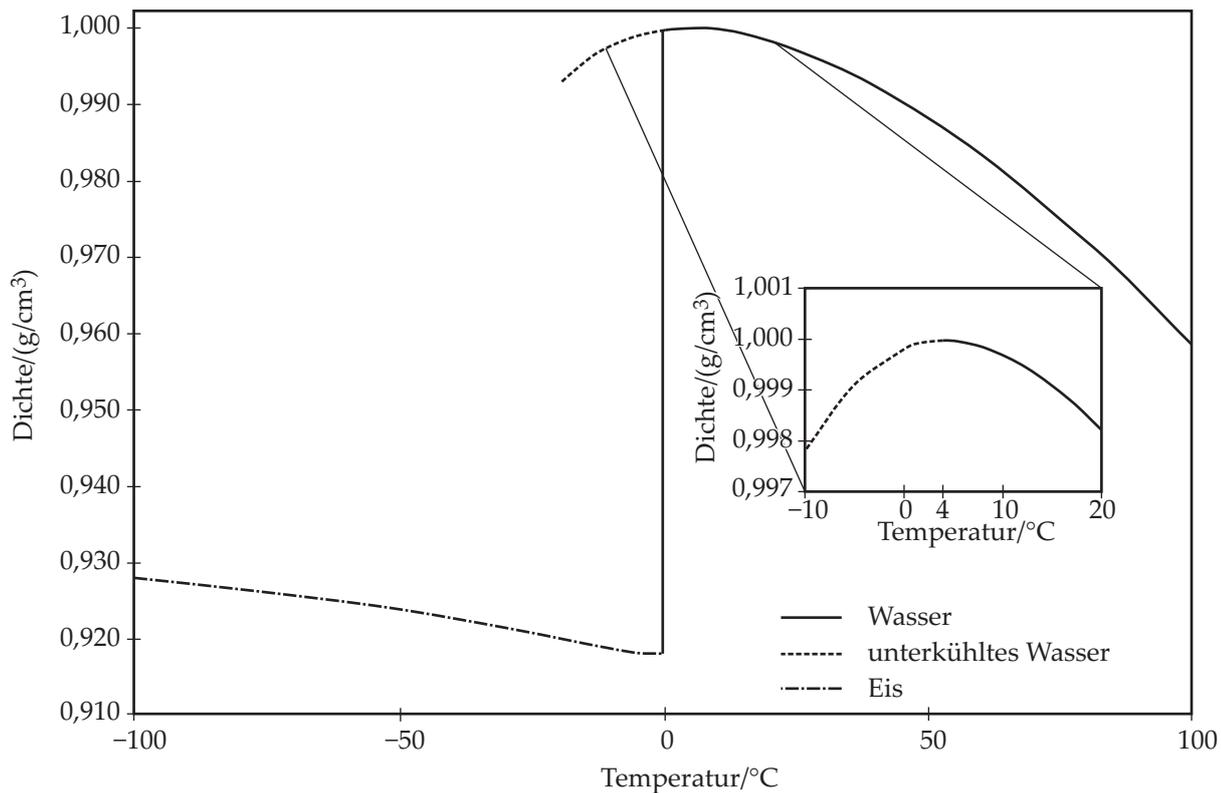


Abbildung 7.14: Auftragung der Dichte von Wasser gegen die Temperatur.

falls auf 4 °C ab. Dieser Prozess findet so lange statt, bis das ganze Gewässer die gleiche Temperatur hat.

Am Gefrierpunkt beginnt das Wasser an der Oberfläche, zu Eis zu erstarren. Da Eis ein schlechter Wärmeleiter ist, dringt die Kälte nur langsam in größere Tiefen vor.

Die unteren Schichten von Gewässern bleiben flüssig und haben eine konstante Temperatur, was für Wasserorganismen von Vorteil ist.

Geologie: Wasser fließt in Risse und Spalten von Gesteinen. Beim Gefrieren dehnt sich Wasser aus und sprengt Fels- und Gesteinsmassen. Dadurch entstehen neue Oberflächen, die verwittern können. So wird die Neubildung von Erdboden gefördert.

7.7.2 Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid

Das Phasendiagramm von CO₂ zeigt wie die meisten Stoffe ein normales Dichteverhalten: Die Schmelzkurvenskurve hat eine positive Steigung (ist nach rechts geneigt).

Es ist auch zu erkennen, dass flüssiges CO₂ erst bei einem Druck von über 5,18 bar existieren kann. Bei Atmosphärendruck können nur festes (Trockeneis) und gasförmiges CO₂ existieren.

Überkritisches CO₂ (jenseits von 31 °C und 73,7 bar) ist ein gutes Lösungsmittel für organische Substanzen (wird beispielsweise bei der Extraktion von Coffein aus Kaffee eingesetzt). CO₂ lässt sich nach der Extraktion leicht abtrennen.

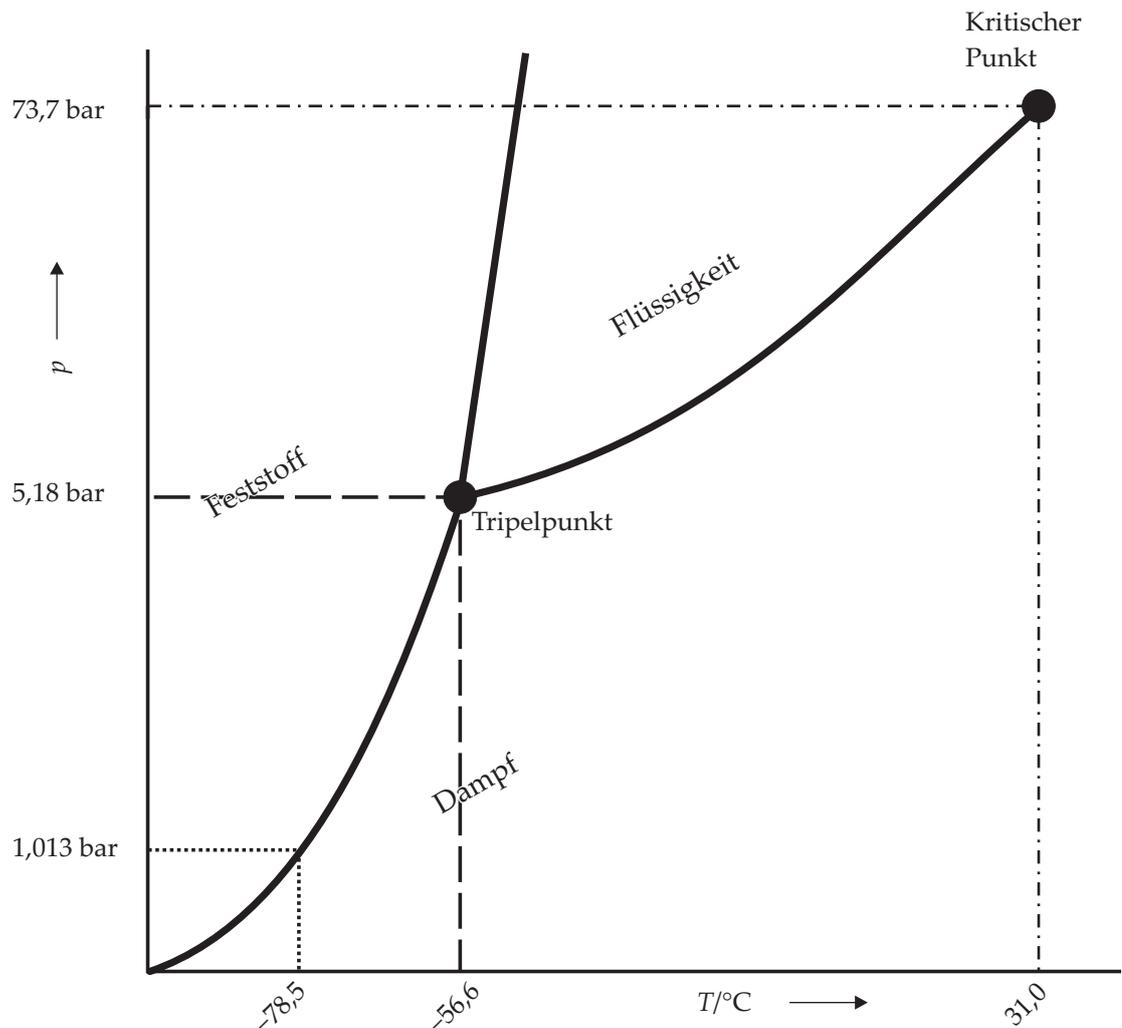


Abbildung 7.15: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid.

7.8 Wasser als Lösungsmittel

In biologischen Systemen fungiert Wasser als Lösungsmittel und Reaktionsmedium. Warum ist Wasser als Lösungsmittel geeignet?

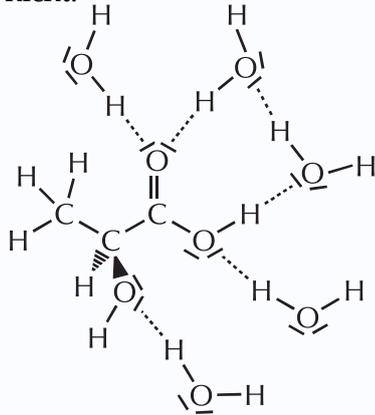
Wasser und organische Substanzen

Um organische Substanzen in Wasser lösen zu können, müssen diese einige Bedingungen erfüllen. Organische Substanzen sind häufig Kohlenwasserstoffe; sie sind mit Wasser nicht mischbar und deshalb nicht in Wasser löslich.

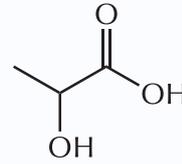
Bestimmte Derivate von Kohlenwasserstoffen sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen auszubilden. Dazu müssen diese organischen Substanzen funktionelle Gruppen wie z. B. $-O-H-$, $-N-H-$ Fragmente enthalten (Protonen-Donatoren) oder Atome mit freien Elektronenpaaren (Protonen-Akzeptoren).

Beispiel 7.3: Löslichkeit von Milchsäure in Wasser

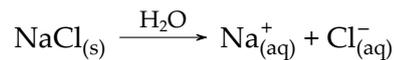
Milchsäure ist in Wasser löslich, der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff Propan jedoch nicht:



Kurzschreibweise (Milchsäure):

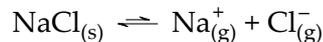
**Wasser und Salze**

Salze sind aus Ionen aufgebaute Festkörper. Die elektrostatische Anziehung zwischen Kat- und Anionen ist sehr stark. Trotzdem ist Wasser in der Lage, Salze zu lösen:

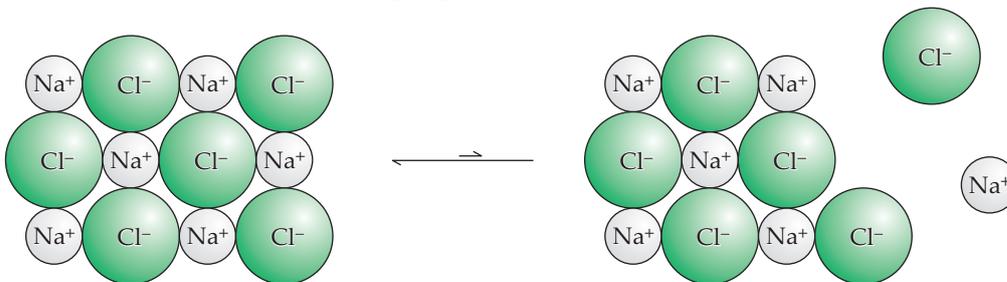


H₂O über dem Reaktionspfeil bedeutet dabei eine unbestimmte Menge Wasser.

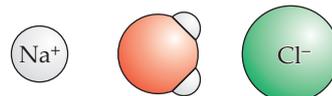
Wir betrachten folgendes chemische Gleichgewicht, das fast vollständig auf der linken Seite liegt:



Auf Teilchenebene lässt sich der Vorgang so veranschaulichen:



Es kommt der Zeitpunkt, da sich ein Wassermolekül zwischen Na⁺- und Cl⁻-Ionen schiebt. Die partiell positiven Wasserstoffatome richten sich auf das negative Cl⁻-Ion, das partiell negative Sauerstoffatom auf das positive Na⁺-Ion aus.



Das große Dipolmoment des Wassers sorgt nun dafür, dass die elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen sinkt; im Falle des Wassers auf $\frac{1}{80}$. Das bedeutet, dass die Ionen sich gegenseitig nicht mehr „sehen“ können und so in Lösung bleiben.

7.9 Löslichkeitsprodukt

Was geschieht, wenn sich ein Stoff nicht vollständig löst? Dieser Umstand lässt sich wie folgt formulieren:



Es lässt sich damit das MWG aufstellen:

$$K = \frac{c(\text{Ag}^{+}) \cdot c(\text{Cl}^{-})}{c(\text{AgCl})} \quad (7.2)$$

Wie im Abschnitt über das chemische Gleichgewicht geschrieben wurde, ist $c(\text{AgCl})$ eine Konstante und kann in die Gleichgewichtskonstante K einbezogen werden. Diese neue Konstante heißt dann K_L und wird Löslichkeitsprodukt genannt:

$$K_L = c(\text{Ag}^{+}) \cdot c(\text{Cl}^{-}) \quad (7.3)$$

$$= 1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \quad (7.4)$$

Die rechte Seite von Gl. (7.3) heißt allgemein Ionenprodukt und soll mit I bezeichnet werden. Es gelten nun folgende Aussagen:

$I < K_L$: Die Lösung ist nicht gesättigt. Weitere Substanz geht in Lösung, bis K_L erreicht ist.

$I = K_L$: Die Lösung ist gesättigt.

$I > K_L$: Die Lösung ist übersättigt. Es fällt so lange Feststoff aus, bis K_L erreicht ist.

Beispiel 7.4: Cl^{-} -Konzentration in gesättigter AgCl-Lösung

Wie groß ist $c(\text{Cl}^{-})$ in einer gesättigten AgCl-Lösung?

Gemäß Reaktionsgleichung [R 7.1] ist $c(\text{Ag}^{+}) = c(\text{Cl}^{-})$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} K_L &= c^2(\text{Cl}^{-}) \\ \Leftrightarrow c(\text{Cl}^{-}) &= \sqrt{K_L} \\ &= \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \\ &= 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Beispiel 7.5: Ag^+ -Konzentration in gesättigter AgCl -Lösung bei vorgegebener Cl^- -Konzentration

Wie groß ist $c(\text{Ag}^+)$ in einer gesättigten AgCl -Lösung, wenn $c(\text{Cl}^-) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (beispielsweise durch Zugabe von NaCl -Lösung) ist?

Gl. (7.3) ist nach $c(\text{Ag}^+)$ aufzulösen:

$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+) &= \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} \\ \Leftrightarrow c(\text{Ag}^+) &= \frac{1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} \\ &= 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Molare Löslichkeit

Löslichkeitsprodukte sind in den meisten Fällen nicht direkt miteinander vergleichbar. Beispielsweise beträgt das Löslichkeitsprodukt von Bleichromat $K_L(\text{PbCrO}_4) = 2 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, das von Cobalt(II)hydroxid $K_L(\text{Co}(\text{OH})_2) = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/\text{L}^3$. Die Zahlenwerte sind in etwa gleich groß, jedoch sind die Einheiten (und Dimensionen) unterschiedlich; die beiden Löslichkeitsprodukte sind somit nicht direkt vergleichbar².

Es ist zu ermitteln, welche Stoffmenge der eingesetzten Substanz sich löst. Zuerst sind die Reaktionsgleichungen aufzustellen:



Die Löslichkeitsprodukte sind dann

$$K_L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \quad (7.5)$$

und

$$K_L = c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \quad (7.6)$$

Aus Gl. (7.5) geht hervor, dass aus 1 mol PbCrO_4 1 mol Pb^{2+} und 1 mol CrO_4^{2-} entstehen. Es genügt also, die Konzentration entweder von Pb^{2+} oder von CrO_4^{2-} in der gesättigten Lösung zu ermitteln:

Wir betrachten $c(\text{Pb}^{2+})$ und wissen aus [R 7.2], dass $c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{CrO}_4^{2-})$:

$$\begin{aligned} c^2(\text{Pb}^{2+}) &= K_L \\ \Leftrightarrow c(\text{Pb}^{2+}) &= \sqrt{K_L} \\ &= \sqrt{2 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \\ &= 1,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

²Genauso wenig sinnvoll ist der Vergleich einer Fläche mit einem Volumen.

Die molare Löslichkeit L von PbCrO_4 beträgt demnach $L(\text{PbCrO}_4) = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Im Falle des Cobalt(II)hydroxids liegen die Ionen in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Einfaches Wurzelziehen scheidet also aus. Es ist jedoch möglich, mit Hilfe der Reaktionsgleichung die Konzentration eines Ions durch die Konzentration des anderen auszudrücken:

$$c(\text{OH}^-) = 2c(\text{Co}^{2+}) \quad (7.7)$$

Der Ausdruck (7.6) wird somit

$$\begin{aligned} K_L &= c(\text{Co}^{2+}) \cdot (2c(\text{Co}^{2+}))^2 \\ &= 4c^3(\text{Co}^{2+}) \end{aligned}$$

Jetzt kann nach $c(\text{Co}^{2+})$ aufgelöst werden:

$$\begin{aligned} c(\text{Co}^{2+}) &= \left(\frac{K_L}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 3,97 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Die molare Löslichkeit L von $\text{Co}(\text{OH})_2$ beträgt damit $L(\text{Co}(\text{OH})_2) = 3,97 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ und ist damit größer als die von PbCrO_4 .

Kapitel 8

Chemische Bindung

Für den Chemiker sind folgende Bindungstypen von Bedeutung:

- Van-der-Waals-Bindung
- Wasserstoffbrückenbindung
- Metallische Bindung
- Ionenbindung
- Kovalente Bindung

8.1 Van-der-Waals-Bindung

Für einführende Worte sei auf das vorige Kapitel hingewiesen.

Die Van-der-Waals-Bindung wird verursacht durch temporäre Dipole. Ein temporärer Dipol entsteht, wenn die Schwerpunkte der positiven Ladung und der negativen Ladung nicht zusammenfallen. Die positive Ladung bleibt dabei ortsfest, während die Elektronen (negative Ladungen) des Teilchens leicht verschiebbar sind. Als Polarisierbarkeit wird die Leichtigkeit der Verschiebbarkeit bezeichnet. Je leichter polarisierbar ein Teilchen ist, desto stärker sind die Van-der-Waals-Kräfte.

Als Beispiel dient wiederum Abb. 7.9 (S. 53). Die Siedepunkte der Verbindungen Methan (CH_4), Silan (SiH_4), German (GeH_4) und Stannan (SnH_4) steigen kontinuierlich. Das liegt einerseits daran, dass die Masse der Teilchen zunimmt ($M(\text{CH}_4) = 16,043 \text{ g/mol}$, $M(\text{SiH}_4) = 32,118 \text{ g/mol}$, $M(\text{GeH}_4) = 76,642 \text{ g/mol}$, $M(\text{SnH}_4) = 122,742 \text{ g/mol}$). Andererseits nimmt auch die Anzahl der Elektronen des Zentralteilchens (und damit auch des gesamten Moleküls) zu; zugleich nimmt der Atomdurchmesser (und damit auch der Moleküldurchmesser) zu. Damit wird das Atom und das gesamte Molekül leichter polarisierbar, was sich in einer Erhöhung der Siedepunkte auswirkt.

In der Reihe der Alkane Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), Butan (C_4H_{10}), Pentan (C_5H_{12}), Hexan (C_6H_{14}), ... nehmen die Siedepunkte zu (Hexan ist bereits eine Flüssigkeit). Die Verlängerung der Kohlenstoffkette sorgt dafür, dass in den Alkanmolekülen die Anzahl der Elektronen zunimmt und somit die Polarisierbarkeit steigt. Die Van-der-Waals-Kräfte nehmen zu, es steigen die Siedepunkte.

Schön verfolgen lässt sich die Zunahme der Van-der-Waals-Kräfte bei den Halogenen (Abb. 8.1). Die Atomradien nehmen zu, ebenso die Polarisierbarkeit der Atomhülle. Fluor und Chlor sind Gase, Brom ist eine Flüssigkeit, Iod ein Feststoff.

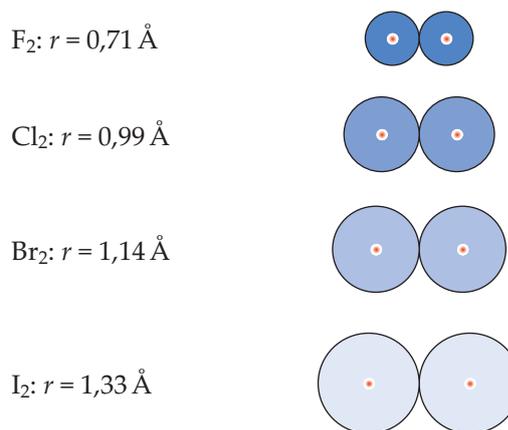


Abbildung 8.1: Elementare Halogene: kovalente Radien (maßstabsgetreu). Je heller die Atomhülle, desto größer die Polarisierbarkeit.

8.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Damit sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, sind zwei Dinge nötig:

- Ein **Protonen-Donator**, also ein Teilchen, das partiell positive Wasserstoffatome zur Verfügung stellt. Dieses Teilchen muss eine stark polare Bindung mit hohem δ^+ -Anteil am Wasserstoffatom haben.

Daraus ergibt sich, dass Wasserstoff an Atome mit hoher Elektronegativität gebunden sein muss.

Für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich folgende Reihenfolge:



Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt parallel zur Elektronegativität zu.

- Der **Protonen-Akzeptor** muss ein kleines Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar sein.

Das Elektronenpaar am partiell negativen (δ^-) Akzeptor richtet sich auf das partiell positive Wasserstoffatom des Donators aus. Die Wechselwirkung ist damit wieder elektrostatischer Natur.

Es stellt sich allerdings folgende Frage: Wenn die Wasserstoffbrückenbindung in $F-H \cdots F$ stärker als die in $O-H \cdots O$ ist, warum ist dann der Siedepunkt von Wasser höher als der von Fluorwasserstoff (Abb. 7.9)?

NH_3 verfügt über 3 H-Atome und 1 freies Elektronenpaar, H_2O über 2 H-Atome und 2 freie Elektronenpaare, HF über 1 H-Atom und 3 freie Elektronenpaare. Das Wassermolekül verfügt über 2 Akzeptoren und 2 Donatoren; es ist damit im Mittel an mehr Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt als Ammoniak oder Fluorwasserstoff, was in einem hohen Siedepunkt resultiert.

In biologischen Systemen spielen Wasserstoffbrückenbindungen insofern eine wichtige Rolle, als beispielsweise die beiden Stränge der DNA-Doppelhelix durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den Basen bilden, zusammengehalten wird (Abb. 8.2).

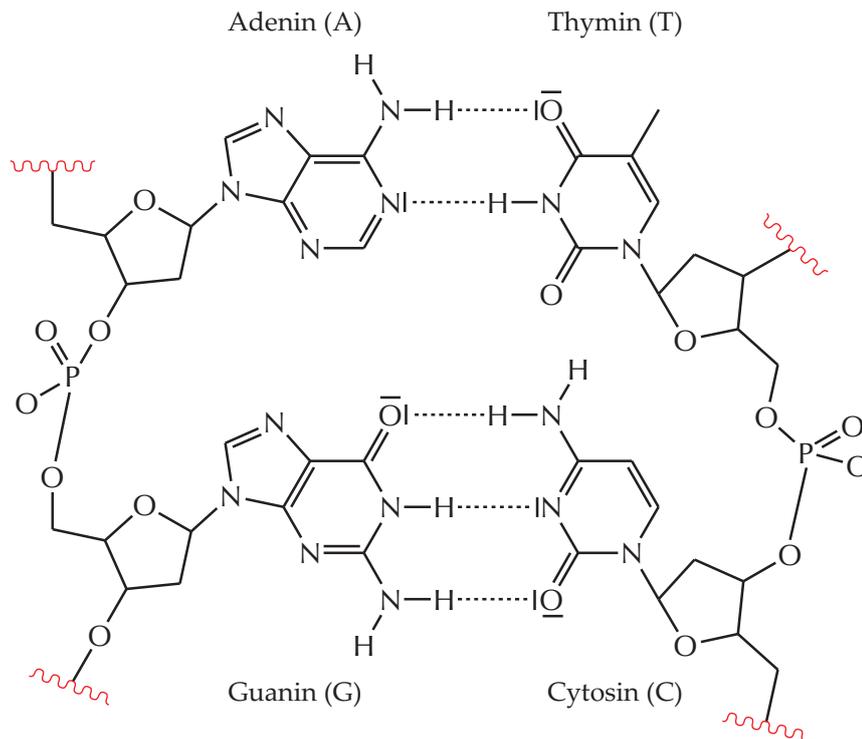


Abbildung 8.2: Ausschnitt aus der DNA. Gezeigt sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basen Adenin und Thymin sowie zwischen Guanin und Cytosin. Beachten Sie, dass nur die freien Elektronenpaare der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome eingezeichnet sind. Außerdem sind etwaige formale oder reale Ladungen *nicht* eingezeichnet!

8.3 Metallische Bindung I

Zunächst soll geklärt werden, was ein Metall ist.

Metall

Ein Material wird metallisch genannt, wenn es folgende Eigenschaften erfüllt:

1. Hohe elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur abnimmt.
2. Hohe Wärmeleitfähigkeit.
3. Verformbarkeit (Duktilität).
4. Metallischer Glanz.

Diese Punkte gelten sowohl für Element-Metalle als auch Legierungen.

Zu 1.: Elektrische Leitfähigkeit κ („kappa“):

Die elektrische Leitfähigkeit κ eines Leiters wird üblicherweise in Siemens pro Meter angegeben: S/m. 1 S ist dabei definiert als $1 \Omega^{-1}$, dem Reziproken des Widerstands R . Je größer die Leitfähigkeit κ , desto kleiner der Widerstand R und umgekehrt.

Es lassen sich drei Gruppen bilden:

Metallische Leiter: $\kappa = 10^6$ bis 10^8 S/m

Halbleiter: $\kappa = 10^{-3}$ bis 10^3 S/m; κ nimmt mit T zu!

Isolator: $\kappa = 10^{-10}$ bis 10^{-8} S/m

Die elektrische Leitfähigkeit hat ihre Ursache in der Existenz von frei beweglichen Elektronen.

Zu 2.: Die Temperatur eines Körpers ist ein Maß für die Teilchenbewegung in diesem Körper. In Metallen schwingen nicht nur die Atome auf ihren Positionen in ihren jeweiligen Kristallstrukturen; die frei beweglichen Elektronen beteiligen sich ebenfalls maßgeblich an der Wärmeleitfähigkeit.

Es gilt ungefähr, dass ein guter elektrischer Leiter auch ein guter Wärmeleiter ist.

Zu 3.: Duktile Stoffe verformen sich unter Belastung, bevor sie reißen/brechen.

Glas bricht beispielsweise, während sich Metalle dünn auswalzen lassen (s. RUTHERFORD-Versuch).

Die Punkte 1 bis 3 lassen sich mit dem Elektronengasmodell erklären:

Elektronengas

Wenn sich Metallatome zu einem Kristall zusammenlagern, geben sie ihre Valenzelektronen an den gesamten Verband ab. Die Elektronen gehören keinem bestimmten Atom mehr, vielmehr sind die positiven Atomrümpfe (Kationen) in ein „Elektronengas“ eingebettet (Abb. 8.3).

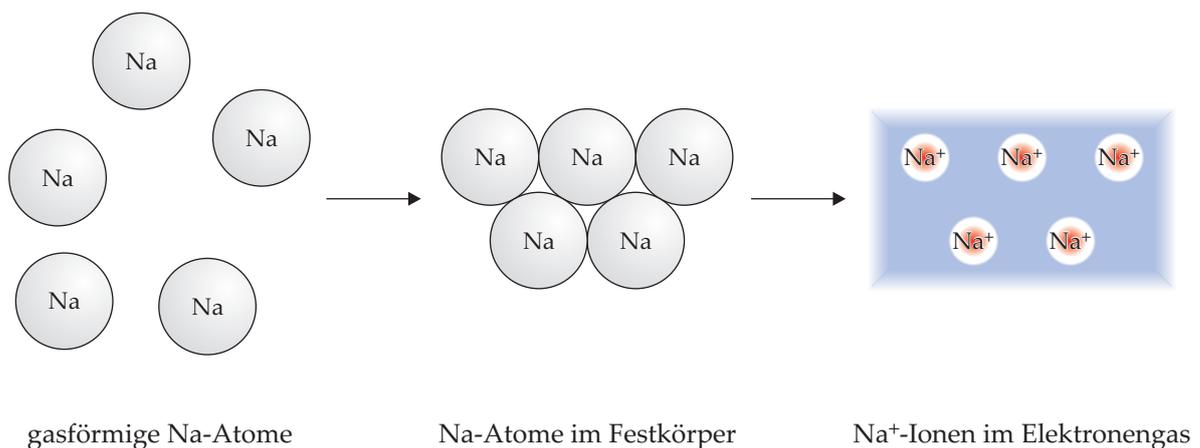


Abbildung 8.3: Gasförmige Na-Atome (links) lagern sich zum Kristall zusammen (Mitte). Sie geben ihr Valenzelektron an den Kristallverband ab (rechts: blau); zurück bleiben Na⁺-Ionen (rechts: rot).

Zu 4.: Der metallische Glanz lässt sich mit dem Elektronengasmodell nicht erklären. Wir kommen beim Bändermodell (Abschnitt 8.5.3, S. 82) darauf zurück.

Zu bemerken ist noch, dass eine bestimmte Mindestanzahl Metallatome nötig ist, um metallische Eigenschaften hervorzurufen. Ein einzelnes Atom zeigt diese Eigenschaften nicht.

8.4 Ionische Bindung

Frage: Warum bilden manche Atome Ionen?

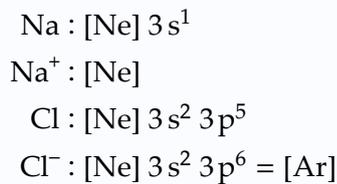
Anders gefragt: Warum bilden Edelgasatome keine Ionen¹?

Offensichtlich sind Edelgasatome besonders stabile Teilchen.

Wir wissen, dass „Chemie passiert“, weil Atome ihre Valenzelektronen abgeben, weitere Elektronen in ihre Valenzschale aufnehmen oder Valenzelektronen miteinander teilen. Es lohnt sich also, einen Blick auf die Elektronenkonfigurationen von Atomen zu werfen.

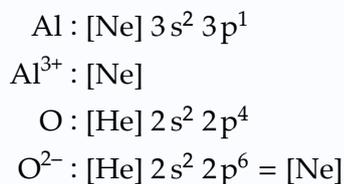
Beispiel 8.1: Elektronenkonfigurationen im NaCl

NaCl besteht aus Na⁺- und Cl⁻-Ionen (experimentell bewiesen). Die Elektronenkonfigurationen sehen so aus:



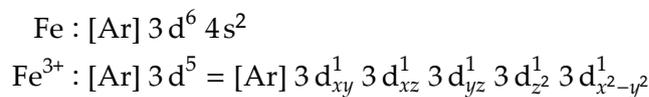
Beispiel 8.2: Elektronenkonfigurationen im Al₂O₃

Al₂O₃ besteht aus Al³⁺- und O²⁻-Ionen. Die Elektronenkonfigurationen sehen so aus:



Es wird ersichtlich, dass die Atome Edelgaskonfiguration erreichen möchten. Daraus ergibt sich die „Edelgasregel“².

Nicht immer können Atome Edelgaskonfiguration erreichen:



Die fünf 3d-Orbitale sind jeweils halbbesetzt. Das ist zwar nicht Edelgaskonfiguration, jedoch energetisch immer noch günstig.

Bei Energieumsätzen mit Beteiligung von Ionen kommen folgende Energien (besser: Enthalpien) vor:

Ionisierungsenthalpie ΔH_{Ion}

Die **Ionisierungsenthalpie** ΔH_{Ion} ist die Energie, die benötigt wird, um einem gasförmigen Atom ein Elektron zu entreißen.

¹Unter unseren Nebenfach-Chemiker-Bedingungen.

²Bitte nicht Oktettregel! Bereits für die Elemente der 1. Periode ist das Oktett *nicht* Edelgaskonfiguration!

Beispiel 8.3: Ionisierungsenthalpie $\text{Na}_{(g)}$ 

Es gibt weitere Ionisierungsenergien (2., 3. etc.); sie steigen typischerweise, weil die konstant bleibende Kernladung auf immer weniger vorhandene Elektronen stärker wirkt. Es wird immer schwieriger, weitere Elektronen zu entfernen.

Elektronenaffinität ΔH_{Ea}

Die **Elektronenaffinität** ΔH_{Ea} ist die Energie, die umgesetzt wird, wenn ein gasförmiges Atom ein Elektron aufnimmt.

Beispiel 8.4: Elektronenaffinität von $\text{F}_{(g)}$ und $\text{Ne}_{(g)}$ 

Kat- und Anionen lagern sich schließlich zu einem Verband zusammen. Die elektrostatische Anziehung wirkt nicht in eine einzige Raumrichtung, sondern in alle Raumrichtungen gleichermaßen. Kationen sind daher von einer bestimmten Anzahl Anionen umgeben und umgekehrt. Die Anzahl der umgebenden Teilchen wird Koordinationszahl genannt. Die Koordinationszahlen können für Kationen und Anion unterschiedlich sein!

Beispiel 8.5: Koordinationszahlen in NaCl

Im Kochsalz^a ist Na^+ von 6 Cl^- umgeben, Cl^- ist von 6 Na^+ umgeben. Die Koordinationszahlen sind also für beide Ionen jeweils 6.

^aTafelsalz, Speisesalz; Mineralname: Steinsalz, Halit.

Beispiel 8.6: Koordinationszahlen in CaF_2

Im Flussspat (CaF_2) ist Ca^{2+} von 8 F^- umgeben, F^- ist von 4 Ca^{2+} umgeben. Die Koordinationszahl ist für Ca^{2+} 8, für F^- 4.

Wie für alle Verbindungen gilt auch für Ionenverbindungen das Gebot der Elektroneutralität.

Beispiel 8.7: Summenformel bei Al + C

Welche Verbindung entsteht bei der Reaktion von Aluminium mit Kohlenstoff?

Ein Blick ins Periodensystem zeigt, dass Kohlenstoff elektronegativer als Aluminium ist. Wenn Elektronen übergehen, dann von Al zu C. Wie viele Elektronen wird Aluminium abgegeben? Wie viele Elektronen nimmt Kohlenstoff auf?

Um Edelgaskonfiguration zu erreichen, muss Al 3 Elektronen abgeben und wird damit zu Al^{3+} , C wird 4 Elektronen aufnehmen und damit zu C^{4-} . Damit die Verbindung neutral ist,

müssen gleich viele positive wie negative Ladungen vorhanden sein. Das kleinste gemeinsame Vielfache (kgV) der jeweiligen Ladungsbeträge verrät, wie viele Ladungen ausgeglichen werden müssen: kgV von 3 und 4 ist 12. Es werden also 4 Al^{3+} und 3 C^{4-} benötigt. Die Summenformel lautet also



Gitterenthalpie

Gitterenthalpie ΔH_{Gitter}

Die **Gitterenthalpie** ist die Energie, die frei wird, wenn sich gasförmige Ionen zu einem Ionenkristall zusammenlagern.

Beispiel 8.8: Gitterenthalpie für NaCl

Bedenken Sie, dass es sich hier um jeweils 1 mol gasförmige Ionen handelt, die sich zusammenlagern!



Häufig sind Gitterenthalpien nicht direkt zu bestimmen. Gemäß dem Satz von HESS lassen sich chemische Reaktionen in Einzelschritte zerlegen, deren Enthalpien bekannt sind oder bestimmbar sind. Aus diesen Einzelschritten lässt sich dann die Gitterenthalpie berechnen. Dieser Vorgang wird BORN-HABER-Kreisprozess genannt und hat den Satz von HESS (Abschn. 6.2) als Grundlage.

Beispiel 8.9: Gitterenthalpie für NaCl (BORN-HABER-Kreisprozess)

Gesucht ist die Gitterenthalpie für NaCl (wir vergessen für einen Moment, dass der Wert im vorigen Kästchen steht):



Bekannt sind folgende Enthalpien:

Bildungsenthalpie:



Sublimationsenthalpie:



Dissoziationsenthalpie:



Ionisierungsenthalpie:



Elektronenaffinität:



Ziel ist es nun, die Einzelschritte so umzuformen und zu addieren, dass am Ende die Gesamtgleichung [R 8.1] steht. Also:



Anders ausgedrückt:

$$[\text{R 8.1}] = [\text{R 8.2}] + (-1) \cdot [\text{R 8.3}] + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot [\text{R 8.4}] + (-1) \cdot [\text{R 8.5}] + (-1) \cdot [\text{R 8.6}]$$

Entsprechend gilt für die Enthalpien:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{Gitter}} &= \Delta H_f + (-\Delta H_{\text{Subl}}) + \left(-\frac{1}{2}\Delta H_{\text{Diss}}\right) + (-\Delta H_{\text{Ion}}) + (-\Delta H_{\text{Ea}}) \\
 &= -411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-108 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-\frac{1}{2} \cdot 243 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-496 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + (-1) \cdot \left(-349 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \\
 &= (-411 - 108 - 122 - 496 + 349) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\
 &= -788 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

8.5 Kovalente Bindung

In Molekülen werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten.

Eine kovalente Bindung besteht aus einem Elektronenpaar (welches wiederum aus zwei Elektronen besteht), das beiden Atomen gemeinsam gehört. Sie wird im Falle einer Einfachbindung durch einen Strich zwischen den beteiligten Atomen dargestellt, z. B. H_2 : $\text{H}-\text{H}$. Es gibt auch Doppel- und Dreifachbindungen (auch Vierfachbindungen, jedoch werden diese hier nicht diskutiert), z. B. CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; N_2 : $\text{N}\equiv\text{N}$.

Man kann sich das Zustandekommen dieser Bindung so vorstellen, dass Atomorbitale von zwei Atomen überlappen und so ein neues Orbital (Molekülorbital) bilden, das beide Atome umhüllt. Im resultierenden Molekülorbital ist die Elektronendichte zwischen den Atomen erhöht, so dass sich zwischen zwei positiven Ladungen (die Kerne der beiden Atome) negative Ladungen (bindende Elektronen) befinden. Somit wird das resultierende Molekül abermals durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten.

Welche Orbitale überlappen miteinander? Für die Chemie der Elemente sind die Elektronen in der Valenzschale verantwortlich. Im Falle des Wasserstoffs ist es das Elektron im 1s-Orbital.

Zwei Wasserstoffatome nähern sich, bis deren beide Orbitale überlappen. Sie bilden ein gemeinsames Molekülorbital, in das die beiden mitgebrachten Elektronen gesetzt werden (Abb. 8.4 links).

Als zweites Beispiel soll das HCl-Molekül dienen. Zunächst ist die Elektronenkonfiguration eines Chloratoms zu betrachten: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Wir schauen genauer hin: $\text{Cl}: [\text{Ne}] 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Man erkennt, dass das 3s-Orbital des Chloratoms nicht mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms überlappen kann, da das 3s-Orbital voll besetzt ist. Das einzige nicht voll besetzte Orbital ist das $3p_z$ -Orbital³. Es überlappt mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms (Abb. 8.4 rechts).

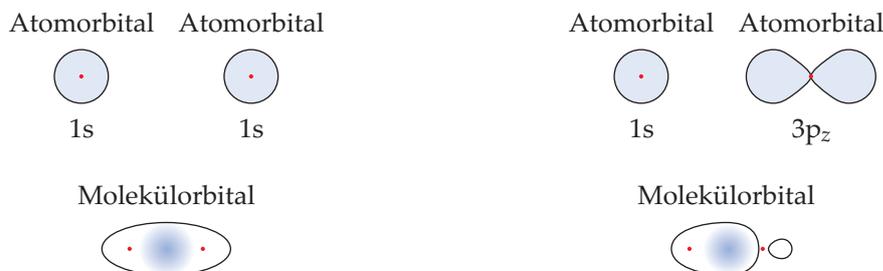


Abbildung 8.4: Überlappung der Valenzorbitale von zwei Wasserstoffatomen (links) und von einem Wasserstoff- und einem Chloratom (rechts). Die Elektronendichte zwischen den Atomen soll durch die Intensität des Blautones angedeutet werden.

Für das Wasserstoffmolekül ergibt sich damit die Darstellung H–H, für Chlorwasserstoff H–Cl. Im zweiten Fall wird zunächst nicht berücksichtigt, dass noch Valenzelektronen vorhanden sind, die allerdings in der Darstellung fehlen. Es ist wichtig, diese hinzuzufügen (Abb. 8.5).

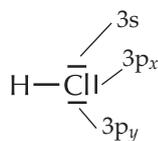


Abbildung 8.5: Die freien Elektronenpaare am Chloratom dürfen in dieser Darstellung nicht fehlen. Die Herkunft der Elektronenpaare soll durch die Angabe der entsprechenden Atomorbitale angedeutet werden.

8.5.1 LEWIS-Formeln

Es ist wichtig, korrekte Strukturformeln, in denen alle relevanten Elektronen oder Elektronenpaare vorkommen, zu zeichnen. Mit der Hilfe dieser Strukturformeln lassen sich Reaktionsmechanismen, in denen die Bewegung von Elektronen(paaren) mit Pfeilen angedeutet wird, sehr schön darstellen.

Mit Hilfe der LEWIS-Formeln (G. N. LEWIS, 1916) ist diese Darstellung möglich. Als grundlegende Annahme zur Ermittlung der LEWIS-Formeln dient dabei die Tatsache, dass Atome eines Elementes Edelgaskonfiguration erreichen möchten und deshalb Elektronen mit anderen Atomen austauschen oder teilen („Chemie machen“).

³Bedenken Sie, dass die Zuordnung von Koordinatenachsen willkürlich ist! Genauso könnte das halb besetzte Orbital mit $3p_x$ oder $3p_y$ bezeichnet werden.

In der Regel hat ein Ensemble von Atomen zu wenige Elektronen, als dass alle Atome gleichzeitig Edelgaskonfiguration erreichen können. Eine Lösung dieses Problems stellt nun das Teilen von Elektronen (paaren) der Atome untereinander dar, dieses Teilen bedeutet nichts anderes als das Ausbilden von kovalenten Bindungen. Aus der Anzahl der Elektronen, die in einer Ansammlung von Atomen vorhanden sind, und der Anzahl von Elektronen, die fehlen, damit alle Atome Edelgaskonfiguration erreichen, lässt sich die Anzahl der Elektronen, die Atome miteinander teilen müssen, ermitteln.

Beispiel 8.10: LEWIS-Formel von H_2

Ein Wasserstoffatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^1$. Es möchte Edelgaskonfiguration erreichen; im Falle des Wasserstoffs ist das die Konfiguration des Heliums: $1s^2$. Es fehlt also ein Elektron.

Bei einem zweiten Wasserstoffatom ist die Situation identisch.

Beide Atome teilen sich nun ihre beiden Elektronen, indem eine kovalente Bindung gebildet wird. Dadurch haben beide Atome zu gleichen Anteilen^a zwei Elektronen in ihrer Valenzschale und somit Heliumkonfiguration.

^aZeitlich gemittelt jeweils zur Hälfte.

Schematisch geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man eine Valenzelektronenbilanz aufstellt:

Beispiel 8.11: H_2 -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

	Valenzelektronen	
	Will (Soll)	Hat (Ist)
H	2	1
H	2	1
	4	2

Aus der Differenz $4 - 2$ („Will minus Hat“) ergibt sich die Anzahl der Elektronen, die geteilt werden müssen, in diesem Fall 2. Das bedeutet eine kovalente Einfachbindung, da eine Bindung aus 2 Elektronen besteht. Darstellung:



Beispiel 8.12: HF-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

	Valenzelektronen	
	Will	Hat
H	2	1
F	8	7
	10	8

Aus der Differenz $10 - 8$ ergibt sich eine kovalente Einfachbindung. Darstellung: $H-F$. Die Bilanz sagt aus, dass das System 8 Elektronen mitbringt (Seite „Hat“), von denen 2 für die ko-

valente Bindung verwendet wurden. Die übriggebliebenen 6 Valenzelektronen müssen noch eingezeichnet werden, und zwar am F-Atom:



Beispiel 8.13: CO-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

	Valenzelektronen	
	Will	Hat
C	8	4
O	8	6
	16	10

Aus der Differenz $16 - 10$ ergibt sich eine Dreifachbindung. Darstellung: $\text{C}\equiv\text{O}$. Das System bringt 10 Elektronen mit, von denen 6 für die Bindungen verwendet wurden. Die übriggebliebenen 4 Valenzelektronen müssen noch eingezeichnet werden. Hier tritt außerdem der Fall auf, dass den Atomen formale Ladungen zugewiesen werden müssen. Dazu werden die Bindungen zwischen den Atomen gleichmäßig geteilt, die direkt am Atom befindlichen Elektronen gezählt und mit der Valenzelektronenzahl verglichen, die im elementaren Zustand vorliegt. Kohlenstoff hat in dieser Verbindung 5 Valenzelektronen, 4 im elementaren Zustand, also 1 Elektron mehr; es bekommt daher eine negative Formalladung zugewiesen (\ominus). Sauerstoff hat hier 5 Valenzelektronen, 6 als Element, demzufolge fehlt ein Elektron, das Sauerstoffatom bekommt eine positive formale Ladung (\oplus):



Beispiel 8.14: O₂-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

	Valenzelektronen	
	Will	Hat
O	8	6
O	8	6
	16	12

Die Berechnung ergibt eine Doppelbindung. Darstellung: $\text{O}=\text{O}$. Die übrigen 8 Elektronen werden auf beide Atome verteilt:



Diese Darstellung ist noch zu diskutieren (s. dazu Abschn. 8.5.2)

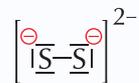
Beispiel 8.15: S₂²⁻-Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

Wie werden vorhandene Ionenladungen berücksichtigt?

	Valenzelektronen	
	Will	Hat
S	8	6
S	8	6
		2
	16	14

Das System S_2^{2-} bringt außer jeweils 6 Valenzelektronen noch zwei negative Ladungen mit. Diese 2 zusätzlichen Elektronen werden auf der „Hat“-Seite aufgeführt; anschließend wird wie gewohnt gerechnet.

Die Berechnung ergibt eine Einfachbindung. Darstellung: S–S. Die übrigen 12 Elektronen werden auf beide Atome verteilt. Außerdem ergibt sich für beide S-Atome je eine formale negative Ladung. Die LEWIS-Formel wird mit eckigen Klammern versehen, an die rechts oben die Gesamtladung notiert wird:



Die Summe der Formalladungen muss die Gesamtladung ergeben (wie auch schon im Beispiel CO)!

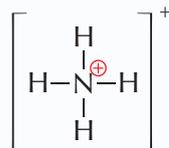
Beispiel 8.16: NH_4^+ -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

Wie werden vorhandene (diesmal positive) Ionenladungen berücksichtigt?

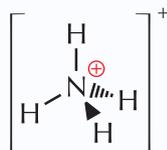
	Valenzelektronen	
	Will	Hat
N	8	5
H	2	1
H	2	1
H	2	1
H	2	1
		-1
	16	8

Das System NH_4^+ ist einfach positiv geladen; diese positive Ladung kann als fehlende negative Ladung interpretiert werden. Deshalb ergibt sich ein abzuziehendes Valenzelektron in der „Hat“-Spalte.

Die Berechnung ergibt 4 Einfachbindungen. Am N-Atom ist außerdem eine positive Formalladung zu notieren:



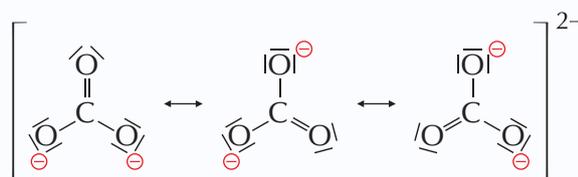
Die räumliche Darstellung entspricht dem CH_4 -Molekül (die H-Atome sitzen auf den Ecken eines Tetraeders):



Beispiel 8.17: CO_3^{2-} -Bilanz zur Ermittlung der LEWIS-Formel

	Valenzelektronen	
	Will	Hat
C	8	4
O	8	6
O	8	6
O	8	6
		2
	32	24

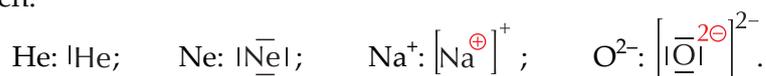
Die Berechnung ergibt 4 Bindungen. Bei einem Molekül aus 4 Atomen (C-Atom in der Mitte) bedeutet dies zunächst, dass 3 C–O-Einfachbindungen vorhanden sind. Die vierte Bindung wird zwischen dem C- und einem beliebigen O-Atom eingezeichnet. Alle drei O-Atome sind gleichwertig, was bedeutet, dass alle Möglichkeiten, die Bindungen einzuzeichnen, berücksichtigt werden müssen. Dies ist allerdings nicht in einer einzigen LEWIS-Formel möglich. Man zeichnet nun alle möglichen Elektronenverteilungen und verknüpft die jeweiligen Formeln mit einem Mesomeriepfeil^a (\longleftrightarrow). Um zu verdeutlichen, dass es sich um eine einzige Formel handelt, werden alle mesomeren Grenzformeln in eckige Klammern gesetzt. Wie üblich wird die Gesamtladung rechts oben notiert.



Alle 4 Atome liegen in einer Ebene und bilden ein gleichseitiges Dreieck – das Molekülion ist trigonal planar.

^aAuf keinen Fall zu verwechseln mit einem Gleichgewichtspfeil \rightleftharpoons !

Zum Schluss einige weitere LEWIS-Formeln; die Herleitung sei der Leserin/dem Leser überlassen:



8.5.2 Molekülorbitale

Wir hatten das Zustandekommen einer kovalenten Bindung als die Bildung eines Molekülorbitals durch Überlappung zweier Atomorbitale erklärt. Offensichtlich bietet dieses Phänomen dem System einen energetischen Vorteil. Das bedeutet, dass das bindende Molekülorbital gegenüber den Atomorbitalen energetisch abgesenkt ist. Dieser Umstand widerspricht der Energieerhaltung. Für den Energiegewinn durch Bildung des Molekülorbitals muss ein Energieverlust auftreten. Wodurch?

Wir erinnern uns: Atomorbitale sind Resultate von Wellenfunktionen; Wellen können miteinander interferieren, und zwar konstruktiv oder destruktiv. Die Bildung eines bindenden Molekülorbitals (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen steigt) entspricht dabei der konstruktiven Interferenz. Als Ergebnis destruktiver Interferenz erhalten wir ein Molekülorbital, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen Null ist; das bedeutet, dass zwischen den positiv geladenen Atomkernen keine negative Ladung vorhanden ist, die die elektrostatische Abstoßung kompensiert.

Während das Besetzen des bindenden Molekülorbitals die Anziehung zwischen den Atomen ermöglicht, sorgt die Besetzung des anderen Molekülorbitals für eine Schwächung der Bindung; es wird deshalb als „antibindendes“ Molekülorbital bezeichnet (Abb. 8.6).

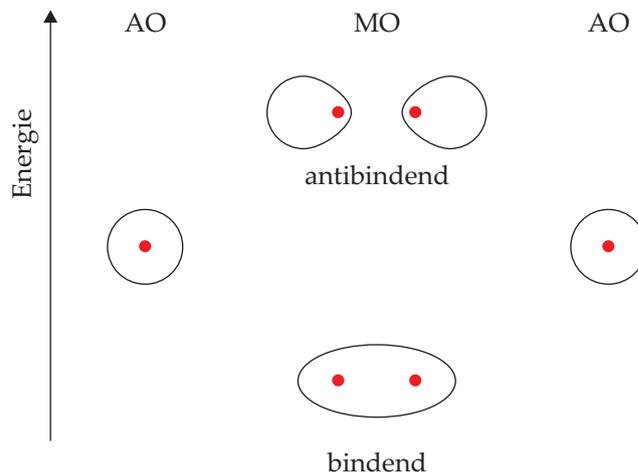


Abbildung 8.6: Überlagerung von zwei s-Atomorbitalen (AO) zu zwei Molekülorbitalen (MO). Atomkerne rot.

Anzahl von Atomorbitalen und von daraus resultierenden Molekülorbitalen

Die Anzahl der beteiligten Atomorbitale und der daraus resultierenden Molekülorbitale ist gleich!

Molekülorbitale müssen, genau wie Atomorbitale, einen Namen erhalten. Schaut man sich eines der resultierenden Molekülorbitale aus Abb. 8.6 entlang der Bindung (Verbindungsline zwischen den Kernen) an, so erinnert die Form an ein s-Orbital. Da lateinische Buchstaben für Atomorbitale reserviert sind, hat man sich für griechische Buchstaben entschieden. Die s-Atomorbitale überlappen zu σ -Molekülorbitalen („sigma“). Das antibindende Molekülorbital wird dabei mit ein Stern versehen: σ^* . Die Herkunft der Molekülorbitale wird (sofern eindeutig

möglich) als Index dazugeschrieben: Überlappung von zwei 1s-Orbitalen ergibt ein σ_{1s} - und ein σ_{1s}^* -Molekülorbital.

Wenn zwei p-Atomorbitale „Kopf an Kopf“ überlappen (Abb. 8.7), ergeben sich ebenfalls bezüglich der Bindung rotationssymmetrische Molekülorbitale. Es handelt sich um σ_{2p_x} - und $\sigma_{2p_x}^*$, wenn die beiden p-Orbitale $2p_x$ -Orbitale sind.

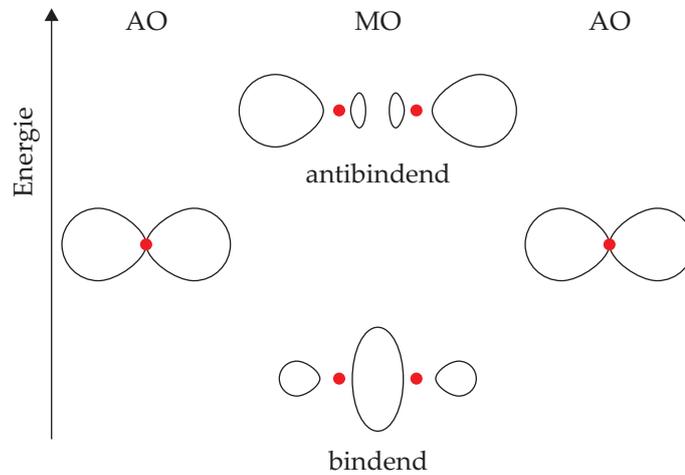


Abbildung 8.7: Überlagerung von zwei p-Atomorbitalen (AO) zu zwei Molekülorbitalen (MO). Atomkerne rot.

Wenn zwei p-Atomorbitale parallel zueinander überlappen (Abb. 8.8), ergeben sich Molekülorbitale, die beim Blick entlang der Bindung an p-Orbitale erinnern. Diese Molekülorbitale werden als π -Orbitale bezeichnet. Beispielsweise überlappen zwei p_y -Orbitale zu π_{2p_y} - und $\pi_{2p_y}^*$, wenn die beiden p-Orbitale $2p_y$ -Orbitale sind.

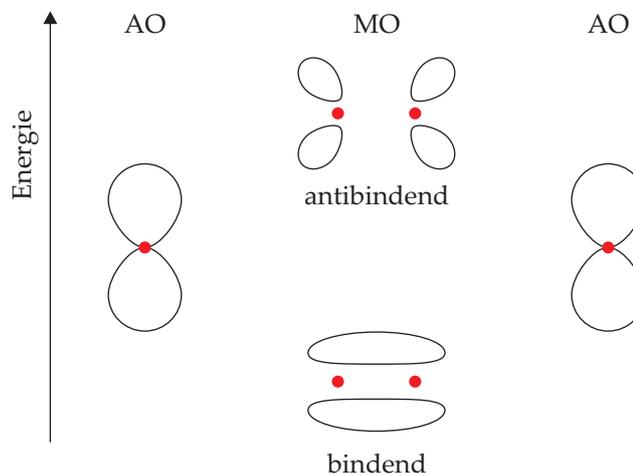


Abbildung 8.8: Überlagerung von zwei p-Atomorbitalen (AO) zu zwei π -Molekülorbitalen (MO). Atomkerne rot.

In der Praxis ist eine schematische Darstellung üblich, in der die Orbitale als Striche eingezeichnet werden, die Elektronen als (halbe) Pfeile. Die Richtung der Pfeilspitze symbolisiert den Spin des Elektrons (Quantenzahl $s = \pm \frac{1}{2}$).

Ein Beispiel für diese Darstellung findet sich in Abb. 8.9. Die $1s$ -Orbitale zweier H-Atome überlappen und bilden ein σ_{1s} - und ein σ_{1s}^* -Molekülorbital. Die beiden Elektronen beider Atome werden gemäß der für alle Orbitale gültigen Regeln (Energie, HUNDSCHE Regel und PAULI-Prinzip) in die Molekülorbitale gesetzt.

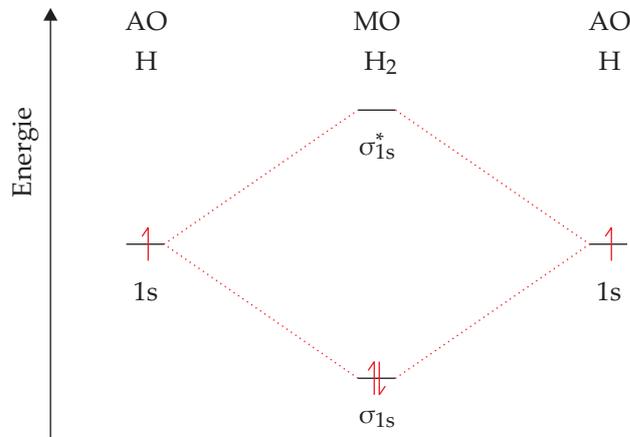


Abbildung 8.9: Molekülorbital-Diagramm des Wasserstoffmoleküls.

Mit Hilfe des MO-Diagramms lässt sich erklären, warum He nicht molekular vorkommt (Abb. 8.10): Zwar wird das bindende σ_{1s} -Orbital mit zwei Elektronen besetzt, jedoch ebenfalls das σ_{1s}^* -Orbital, was antibindend wirkt. Das Molekül He_2 existiert nicht.

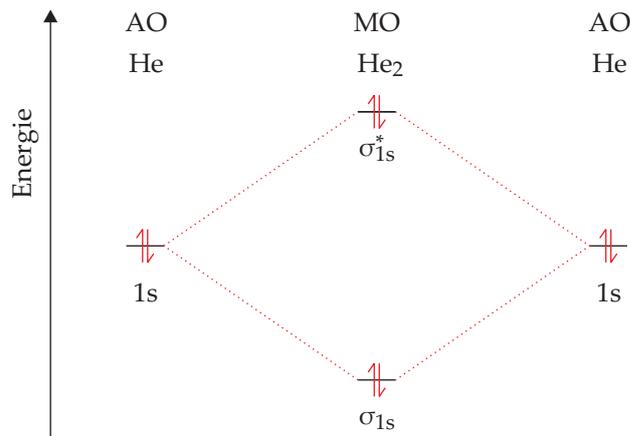


Abbildung 8.10: Molekülorbital-Diagramm eines hypothetischen Heliummoleküls.

Das MO-Diagramm des Sauerstoffmoleküls ist in Abb. 8.11 abgebildet (es sind nur die Valenzelektronen aufgeführt). Ist aus dieser Darstellung ersichtlich, wie viele Bindungen im O_2 -Molekül vorliegen? Ja!

Die Bindung σ_{2s} wird durch die Elektronen im σ_{2s}^* -Orbital aufgehoben, die Bindung σ_{2p_x} durch die Elektronen in $\pi_{2p_y}^*$ und $\pi_{2p_z}^*$. Die 4 Elektronen in π_{2p_y} und π_{2p_z} haben kein „Gegenstück“ in antibindenden Orbitalen. Das bedeutet, es liegen 4 Elektronen in 2 bindenden Orbitalen vor, also besitzt das O_2 -Molekül eine Doppelbindung.

Andererseits befinden sich zwei ungepaarte Elektronen in den Orbitalen $\pi_{2p_y}^*$ und $\pi_{2p_z}^*$. Das

Sauerstoffmolekül ist somit ein doppelt-radikalisches Teilchen! Die in Abschnitt 8.5.1 ermittelte LEWIS-Formel gibt diese Tatsache nicht wieder (Abb. 8.12 links)! Man könnte nun auf die Idee kommen, eine Formel wie in Abb. 8.12 (Mitte) zu zeichnen. Diese Variante ist jedoch völlig falsch! Die Doppelbindung ist hier nicht ersichtlich. Einen guten Kompromiss stellt Abb. 8.12 (rechts) dar. Die ungepaarten Elektronen deuten eine weitere Bindung an und geben den radikalischen Charakter des O_2 -Moleküls wieder.

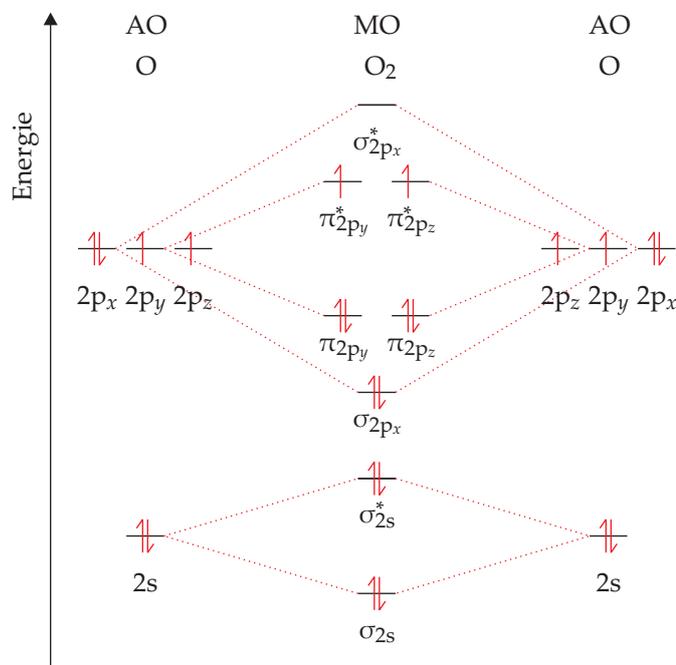


Abbildung 8.11: Molekülorbital-Diagramm des Sauerstoffmoleküls.



Abbildung 8.12: Mögliche LEWIS-Formeln des O_2 -Moleküls. Links: berechnet nach den Ausführungen in Abschnitt 8.5.1; Mitte: LEWIS-Formel, die zwar den radikalischen Charakter zum Ausdruck bringt, die Bindungsordnung jedoch falsch wiedergibt. Rechts: Kompromiss, der sowohl den radikalischen als auch den Doppelbindungscharakter im O_2 -Molekül ausdrückt. Die mittlere Variante ist nicht korrekt!

Ein letztes Beispiel für ein zweiatomiges Molekül sei hier für Fluorwasserstoff HF aufgeführt (Abb. 8.13). Es überlappen lediglich das $1s$ -Orbital⁴ des Wasserstoffatoms und das $2p_x$ -Orbital des Fluoratoms. Sie bilden ein σ - und ein σ^* -Orbital. Die übrigen Atomorbitale des Fluoratoms überlappen mit keinem anderen Atomorbital; sie bilden weder bindende noch antibindende Molekülorbitale. Solche Orbitale werden nicht-bindende Molekülorbitale genannt. Das Besetzen dieser Orbitale mit Elektronen hat keinen Einfluss auf Bindungen. Die Energie nicht-bindender Orbitale ist gleich der Atomorbitale, aus denen sie gebildet werden.

⁴Aus Gründen, die den Rahmen sprengen würden, liegt das $1s$ -Orbital des H-Atoms höher als die Orbitale des F-Atoms.

Die Abbildung zeigt außerdem, dass die Anzahl der Molekülorbitale (1 bindendes, 1 antibindendes und 3 nicht-bindende) gleich der Anzahl der Atomorbitale ist (1 Orbital vom Wasserstoffatom, 4 Orbitale vom Fluoratom).

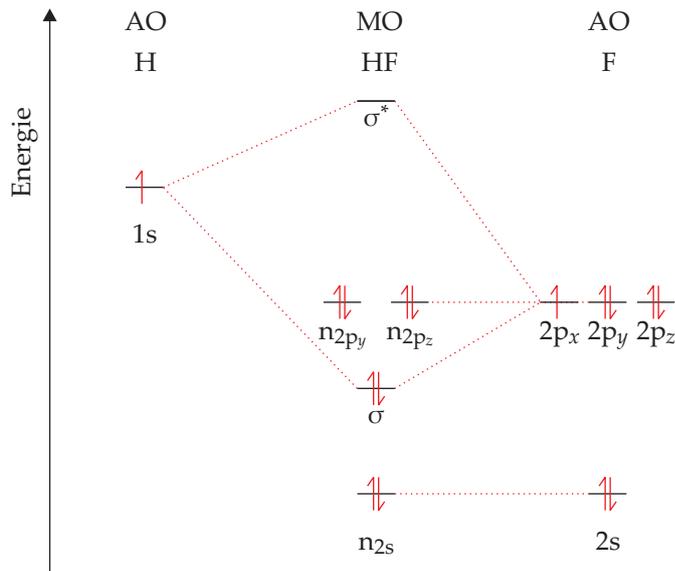


Abbildung 8.13: MO-Diagramm von HF.

Bindungsordnung

Die Bindungsordnung entspricht im Wesentlichen der Anzahl der Bindungen in einem Molekül. Sie berechnet sich aus der Differenz der Anzahl der Elektronenpaare in bindenden und der Anzahl in antibindenden Molekülorbitalen (ausführlich dargestellt beim MO-Diagramm von O₂).

Bindungsordnung

Bindungsordnung (BO):

$$BO = \frac{\text{Anzahl } e^- \text{ in bindenden MOs} - \text{Anzahl } e^- \text{ in antibindenden MOs}}{2}$$

Beispiel 8.18: Bindungsordnungen in verschiedenen Molekülen

$$\text{O}_2: \quad \text{BO} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

$$\text{H}_2: \quad \text{BO} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

$$\text{He}_2: \quad \text{BO} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

$$\text{HF:} \quad \text{BO} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

(Die Elektronen in den nicht-bindenden Molekülorbitalen haben keinen Einfluss auf die Bindungsordnung.)

8.5.3 Metallische Bindung II

Nach Einführung der MO-Theorie lassen sich noch fehlende Aspekte der metallischen Bindung erklären.

Genau wie Atome in kleinen Molekülen bilden Metallatome in größeren Verbänden Molekülorbitale durch Überlappung der Atomorbitale in ihrer Valenzschale. Wir werfen einen Blick auf das erste metallische Element Li und schauen zunächst, was passiert, wenn sich zwei, drei und vier Li-Atome zu Molekülen verbinden (Abb. 8.14).

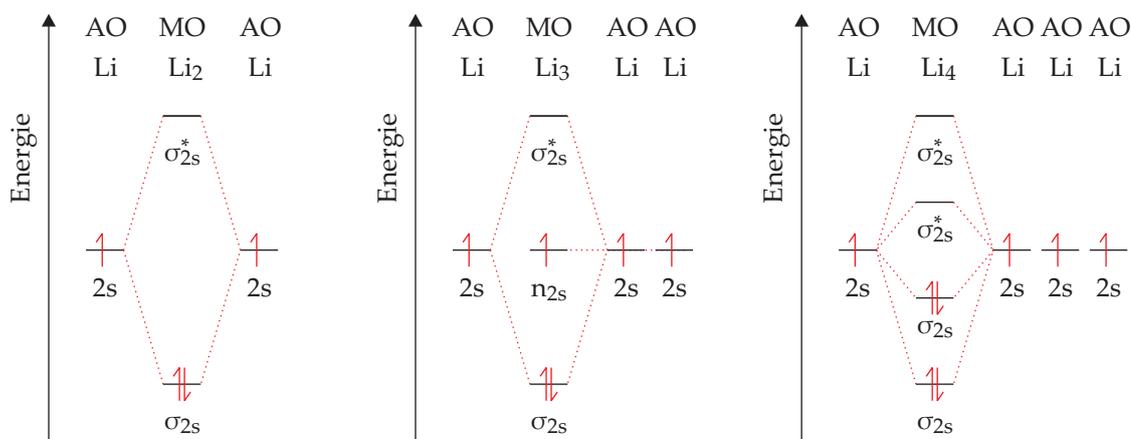


Abbildung 8.14: MO-Diagramme von Li_2 (links), Li_3 (Mitte), Li_4 (rechts).

Wenn sich nun eine sehr große Anzahl N Li-Atome zusammenlagert und entsprechend N Valenzorbitale überlappen, entstehen N Molekülorbitale. Die energetische Ober- und Untergrenze der Aufspaltung bleibt dabei so groß wie beispielsweise im Li_2 -Molekül. Das bedeutet, dass die N Molekülorbitale in diesem Energiebereich dicht „zusammenrücken“, anders ausgedrückt sind die Energieunterschiede zwischen den Molekülorbitalen sehr klein. Diese dicht beieinander liegenden Molekülorbitale werden als Band bezeichnet. Im Falle des Lithiums wird es als $2s$ -Band bezeichnet, da es durch Überlagerung von $2s$ -Orbitalen zustande gekommen ist. Außerdem ist

es das Valenzband, da es aus Valenzorbitalen gebildet wurde. Das 2s-Orbital von Li ist halb besetzt (1 Elektron), das Band aus N Molekülorbitalen ebenso. Abb 8.15 zeigt die Besetzung durch den rot gefüllten Bereich.

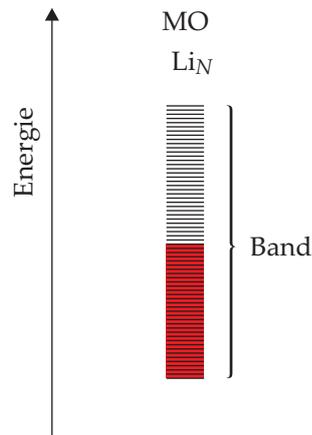


Abbildung 8.15: Valenzband von metallischem Li.

Die Molekülorbitale und damit auch ein Band erstreckt sich über den gesamten Metallkristall. Wechselt ein Elektron von einem Molekülorbital in ein anderes, bedeutet dies, dass es im ganzen Kristall frei beweglich ist. Es resultiert elektrische Leitfähigkeit. Das Valenzband des Lithiums ist also auch noch ein Leitungsband.

Die Anregung eines Elektrons und damit der Übergang von einem Molekülorbital in ein höheres geschieht durch Energiezufuhr, z. B. durch Lichtenergie $\Delta E = h \cdot \nu$. Da die Energieunterschiede in einem Band sehr klein sind und auch Sprünge über mehrere Energieniveaus möglich sind, kann die Anregung durch einen Großteil des elektromagnetischen Spektrums, insbesondere durch sichtbares Licht beliebiger Wellenlänge, erfolgen. Das bedeutet, dass alles sichtbare Licht absorbiert und emittiert werden kann. Alles Licht, das hineingesteckt wird und wieder herauskommt bedeutet Reflexion und damit metallischen Glanz.

Das nächste Metall Be verfügt über voll besetzte 2s-Orbitale. Das daraus resultierende 2s-Band ist demzufolge ebenso voll besetzt. Metallischer Glanz und elektrische Leitfähigkeit sollten also nicht vorhanden sein.

Die unbesetzten 2p-Orbitale von Be überlappen und bilden ebenfalls ein Band. Dieses Band überschneidet sich mit dem 2s-Band (Abb. 8.16). Es ist Elektronen aus dem 2s-Band somit möglich, in das 2p-Band zu wechseln. Elektrische Leitfähigkeit und metallischer Glanz sind also vorhanden.

Leiter, Halbleiter, Isolatoren

Elektronen bewegen sich in einem Kristall, wenn sie sich in einem nicht vollständig besetzten Band befinden oder wenn sie sich in einem vollbesetzten Band befinden, das sich mit einem leeren Band überschneidet.

Ist ein vollbesetztes Band von einem Leitungsband getrennt, muss Energie zugeführt werden, um den Energieabstand zu überwinden. Wenn der Energieunterschied zwischen 0,1 eV und 4 eV

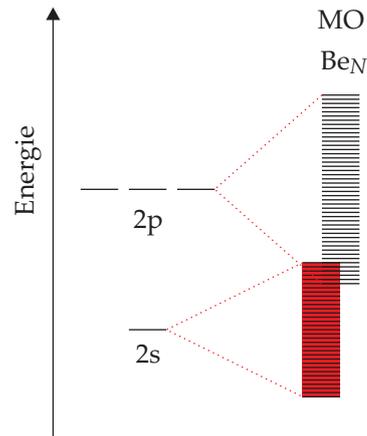


Abbildung 8.16: 2s- und 2p-Bänder von metallischem Be.

liegt (9,6 kJ/mol bis 386 kJ/mol), spricht man von einem Halbleiter, bei einer Energiedifferenz von mehr als 4 eV von einem Isolator. Schematisch gezeigt ist dies in Abb. 8.17.

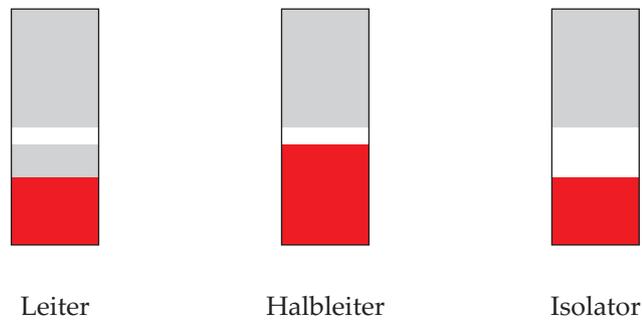


Abbildung 8.17: Vergleich der Bänder eines Leiters (links), Halbleiters (Mitte) und Isolators (rechts). Grau: unbesetztes Band oder unbesetzter Bereich in einem Band; weiß: verbotene Zone; rot: besetztes Band oder besetzter Bereich in einem Band.

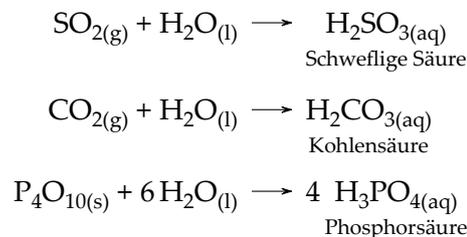
Kapitel 9

Säuren und Basen

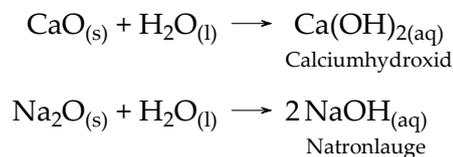
LAVOISIER glaubte, dass alle Säuren Sauerstoff enthielten (daher der Name „Sauerstoff“; griechisch „oxys“: scharf, sauer).

Einige wässrige Lösungen von Sauerstoffverbindungen zeigen tatsächlich saure Eigenschaften, beispielsweise den Geschmack (früher wurde auch der Geschmack geprüft; heutzutage unter allen Umständen verboten!).

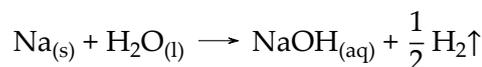
Nach Einleiten von Sauerstoffverbindungen in Wasser entstehen Lösungen, die sauer schmecken, z. B.:



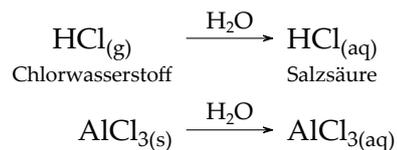
Allerdings gibt es auch Sauerstoffverbindungen, deren wässrige Lösungen „fade“ schmecken:



Natronlauge entsteht auch aus elementarem Natrium:



Zusätzlich gibt es Lösungen, die sauer schmecken, wenn nicht-sauerstoffhaltige Verbindungen in Wasser geleitet werden:



9.1 Ionenprodukt des Wassers

Bevor wir auf ein Säure–Base-Konzept zurückgreifen, werfen wir noch einen Blick auf eines der wichtigsten Lösungsmittel im chemischen und nicht-chemischen Alltag.

Aus der Schule wissen wir, dass reines Wasser H_2O ein elektrischer Nichtleiter ist, da keine Ladungsträger vorhanden sind. Irgendwann im Verlaufe der Schulzeit verwenden wir genauere Messgeräte und stellen fest, dass die elektrische Leitfähigkeit von Wasser nicht Null ist. Es müssen also Ladungsträger vorhanden sein, die nur vom Wasser selbst „erzeugt“ worden sein können:



Das Gleichgewicht liegt sehr weit links und verlangt nach dem MWG:

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} \quad (9.1)$$

Wie groß ist $c(\text{H}_2\text{O})$ in H_2O ? Zur Beantwortung dieser Frage nehmen wir an, dass die Dichte von Wasser $\rho = 1 \text{ g/mL}$ ist, somit in 1 L Wasser 1000 g H_2O enthalten sind. Damit ergibt sich die Stoffmenge zu

$$\begin{aligned} n &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{1000 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \\ &= 55,51 \text{ mol} \end{aligned}$$

Die Konzentration von Wasser in Wasser ist damit

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{55,51 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \\ &= 55,51 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Wir nehmen an, dass das Gleichgewicht [R 9.1] so weit links liegt, dass wir die Änderung in $c(\text{H}_2\text{O})$ vernachlässigen und $c(\text{H}_2\text{O})$ als konstant ansehen können. Dann ergibt sich aus (9.1)

$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

K und die konstante Konzentration von Wasser werden zusammengefasst:

$$K_{\text{W}} = K \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

Ionenprodukt des Wasser K_W

$$\begin{aligned}
 K_W &= c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \\
 &= 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \quad (9.2)
 \end{aligned}$$

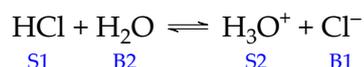
9.2 Säure–Base-Konzept nach BRØNSTED

Von den diversen Säure–Base-Konzepten soll hier das Konzept nach BRØNSTED im Mittelpunkt stehen. Es ist vom Lösungsmittel unabhängig und sagt aus:

BRØNSTED-Säuren und -Basen

Eine BRØNSTED-Säure ist ein Protonendonator (sie gibt H^+ -Ionen ab). Eine BRØNSTED-Base ist ein Protonenakzeptor (sie nimmt H^+ -Ionen auf).

Eine saure Lösung enthält also H^+ -Ionen. Genauer betrachtet enthält sie H_3O^+ -Ionen, die z. B. beim Einleiten eines sauer reagierenden Gases gebildet werden können:



Die Säure HCl überträgt ihr Proton auf die Base H_2O (von links nach rechts); umgekehrt überträgt die Säure H_3O^+ ihr Proton auf die Base Cl^- . Die Säure HCl bildet mit der Base Cl^- , die Säure H_3O^+ mit der Base H_2O ein korrespondierendes oder konjugiertes Säure–Base-Paar. Um die Zugehörigkeit zu verdeutlichen, werden Säuren und Basen, die ein Paar bilden, mit der gleichen Nummer versehen: S1 und B1, S2 und B2.

Säure–Base-Reaktionen nach BRØNSTED benötigen zwei korrespondierende Säure–Base-Paare. Die Autoprotolyse des Wassers lässt sich im BRØNSTED-Konzept wie folgt formulieren:



H_2O fungiert in dieser Reaktion als Säure (S1) und als Base (B2). Eine solche Verbindung wird als Ampholyt oder amphotere Verbindung bezeichnet.

Auch in dieser Formulierung gilt

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \quad (9.3)$$

$$= 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \quad (9.4)$$

Da es sich bei der Autoprotolyse von Wasser um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird das System auf Änderungen der H_3O^+ - oder OH^- -Ionen-Konzentration reagieren (Prinzip des kleinsten Zwanges nach LE CHATELIER).

Beispiel 9.1: OH^- -Konzentration bei vorgegebener H_3O^+ -Konzentration

Wie groß ist $c(\text{OH}^-)$, wenn $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$?

Es gilt

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \quad (9.5)$$

$$\Leftrightarrow c(\text{OH}^-) = \frac{K_W}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Einsetzen liefert

$$c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \text{ mol/L}}$$

$$= 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Entsprechend gilt für $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ bei $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ mol/L}$

9.3 pH-Wert

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass sich der Bereich der H_3O^+ -Ionen-Konzentration über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt, in etwa 1 bis 10^{-14} mol/L . Das sind unhandliche Werte. In den Naturwissenschaften ist es üblich, dass man in solchen Fällen die Größen logarithmiert, um handlichere Zahlenwerte zu erhalten. Im vorliegenden Fall der H_3O^+ -Ionen-Konzentration erstreckt sich der Zahlenbereich nach dem Logarithmieren von 0 bis -14 . Da positive Zahlen noch angenehmer sind, werden die Zahlen nach dem Logarithmieren mit -1 multipliziert. Man definiert:

pH-Wert

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionen-Konzentration (ohne Einheit).

$$\text{pH} = -\log_{10} c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Analog gibt es einen pOH-Wert¹:

pOH-Wert

Der pOH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der OH^- -Ionen-Konzentration (ohne Einheit).

$$\text{pOH} = -\log_{10} c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Aus Gründen der Handlichkeit bietet es sich an, auch Gleichgewichtskonstanten zu logarith-

¹Es lassen sich alle denkbaren p-Werte definieren: $\text{pAg} = -\lg c(\text{Ag}^+)$, $\text{pCl} = -\lg c(\text{Cl}^-)$ etc.

mieren, insbesondere den Wert K_W (ohne Einheit):

$$\begin{aligned} \text{p}K_W &= -\lg K_W \\ &= -\lg 10^{-14} \\ &= 14 \end{aligned} \quad (9.6)$$

Gl. (9.5) schreit danach, logarithmiert zu werden:

$$\begin{aligned} K_W &= c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \\ \Rightarrow -\lg K_W &= -\lg [c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)] \\ &= -\lg [c(\text{H}_3\text{O}^+)] + [-\lg c(\text{OH}^-)] \\ \text{p}K_W &= \text{pH} + \text{pOH} \end{aligned}$$

pH + pOH

$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (9.7)$$

Für neutrales Wasser folgt aus [R 9.2] $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-)$ und damit

$$\begin{aligned} K_W &= c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \\ \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_W} \\ &= \sqrt{10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \\ &= 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Logarithmieren liefert

$$\begin{aligned} -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) &= -\lg 10^{-7} \\ \text{pH} &= 7 \end{aligned}$$

Es ergeben sich folgende pH-Bereiche:

pH-Bereiche

pH < 7	saure Lösung
pH = 7	neutrale Lösung
pH > 7	alkalische/basische Lösung

9.4 Starke und schwache BRØNSTED-Säuren und -Basen

Säuren, die ihr Proton vollständig an das Lösungsmittel abgeben, werden als starke Säuren bezeichnet. Beispielsweise wird Chlorwasserstoff in Wasser vollständig umgesetzt:

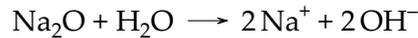


Aus der Tatsache, dass HCl eine starke Säure ist, ergibt sich, dass die konjugierte Base Cl⁻ schwach ist.

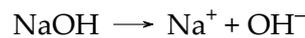
Starke Säuren und Basen und ihre konjugierten Basen und Säuren

Für alle Säuren (Basen) gilt: Starke Säuren (Basen) haben schwache konjugierte Basen (Säuren).

Ebenso werden Basen, die vom Lösungsmittel vollständig protoniert werden, als starke Basen bezeichnet:

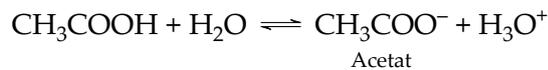


Ebenso ist NaOH eine starke Base:



Die Konzentration der H₃O⁺-Ionen-Konzentration einer starken Säure ist gleich der Anfangskonzentration c₀(Säure). Damit ergibt sich für den pH-Wert $\text{pH} = -\lg c_0$. Im Falle von NaOH ergibt sich für den pOH-Wert $\text{pOH} = -\lg c_0$. Vorsicht bei Na₂O: c(OH⁻) ist doppelt so groß wie c₀(Na₂O) (Reaktionsgleichung)!

Wenn Essigsäure CH₃COOH in Wasser gegeben wird, stellt man fest, dass der pH-Wert höher als erwartet ist. Beispielsweise misst man bei einer Anfangskonzentration c₀(CH₃COOH) = 1 mol/L einen pH-Wert von ca. 2,4; erwartet wird allerdings ein pH-Wert von $\text{pH} = -\lg c_0 = -\lg 1 = 0$. Das kann nur bedeuten, dass Essigsäure nicht vollständig mit dem Lösungsmittel reagiert und somit ein chemisches Gleichgewicht vorliegt:



MWG:

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Da das Gleichgewicht weit genug links liegt, können wir c(H₂O) wieder als nahezu konstant annehmen und den Ausdruck umformen:

$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Die beiden Konstanten K und c(H₂O) werden zu einer neuen Konstanten zusammengefasst. Da es sich um die Konstante einer Säure handelt, erhält K den Index S:

$$K_S = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Analog gilt beispielsweise für die schwache Base Ammoniak



$$K_B = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

Säuren- und Basenkonstanten K_S und K_B findet man in Form ihrer pK_S - und pK_B -Werte tabelliert².

pK_S - und pK_B -Wert

$$pK_S = -\lg K_S$$

$$pK_B = -\lg K_B$$

Folgende pK_S - und pK_B -Bereiche haben sich eingebürgert:

pK_S - und pK_B -Bereiche

$$pK_S(pK_B) < -0,35$$

starke Säure (Base)

$$pK_S(pK_B) \approx -0,35 \text{ bis } 3,5$$

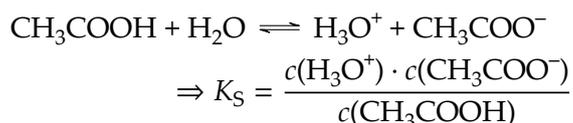
mittelstarke Säure (Base)

$$pK_S(pK_B) > 3,5$$

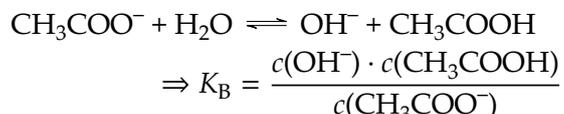
schwache Säure (Base)

Gibt es einen Zusammenhang zwischen K_S und K_B eines konjugierten Säure-Base-Paares? Dazu werfen wir einen Blick auf Essigsäure und ihre konjugierte Base Acetat³:

Säure:



Konjugierte Base:



Multiplikation von K_S und K_B ergibt

$$\begin{aligned} K_S \cdot K_B &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \\ &= c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \\ &= K_W \end{aligned}$$

Logarithmieren liefert

$$pK_W = pK_S + pK_B$$

²Häufig bekommt die Konstante K_S den Index „a“ für „acid“. Die Bedeutung ist dieselbe.

³Es genügt, das Acetat-Anion zu betrachten. Das Gegenion wird auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung weggelassen.

$K_S \cdot K_B$

Für ein konjugiertes Säure–Base-Paar gilt:

$$K_S \cdot K_B = K_W$$

$$pK_W = pK_S + pK_B = 14$$

Beispiel 9.2: pK_S -Wert von Essigsäure und pK_B -Wert der konjugierten Base Acetat

Der pK_S -Wert von Essigsäure beträgt 4,74. Der pK_B -Wert der konjugierten Base Acetat beträgt damit

$$\begin{aligned} pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) &= pK_W - pK_S(\text{CH}_3\text{COOH}) \\ &= 14 - 4,74 \\ &= 9,26 \end{aligned}$$

In Tab. 9.1 sind einige Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen aufgelistet.

Tabelle 9.1: Dissoziationskonstanten einiger Säuren und Basen.

Name				
Blausäure	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$pK_S = 9,40$
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$pK_S = 4,74$
Kohlensäure	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	$pK_{S_1} = 6,38$
	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$pK_{S_2} = 10,32$
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$pK_{S_1} = 2,12$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$pK_{S_2} = 7,21$
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$pK_{S_3} = 12,00$
Salpetersäure	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	$pK_S = -1,32$
Salzsäure	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	$pK_S = -6,00$
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	$pK_{S_1} = -3,00$
	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$pK_{S_2} = 1,89$
Ammoniak	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$pK_B = 4,74$
Natriumhydroxid	NaOH	\rightleftharpoons	$\text{Na}^+ + \text{OH}^-$	$pK_B = -0,60$

pH-Wert von schwachen Säuren und Basen

Die Berechnung der pH-Werte von starken Säuren und Basen geht verhältnismäßig einfach von-statten:

pH-Wert von starken Säuren und Basen

Starke Säure:

$$\text{pH} = -\lg c_0 \quad (\text{weil } c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HA}))$$

Starke Base:

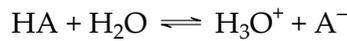
$$\text{pOH} = -\lg c_0$$

womit aus $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ folgt:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ &= 14 - (-\lg c_0) \\ &= 14 + \lg c_0 \end{aligned}$$

Beachten Sie, dass eventuell mehrere H_3O^+ - oder OH^- -Ionen berücksichtigt werden müssen. Schwefelsäure H_2SO_4 ist durchaus in der Lage, beide Protonen abzugeben. Das bedeutet, dass bei Zugabe von 1 mol Schwefelsäure 2 mol H_3O^+ -Ionen vorliegen. Aus diesem Grund ist das Aufstellen einer Reaktionsgleichung (wie immer) immens wichtig!

Im Falle einer schwachen Säure HA^4 ergibt sich aus der Protolysegleichung



das MWG

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, dass $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)$ und somit gilt:

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

Die tatsächlich vorliegende Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ist nicht bekannt. Es ist jedoch gerechtfertigt, davon auszugehen, dass so wenig Säureteilchen HA protolysieren, dass die Annahme $c(\text{HA}) \approx c_0(\text{HA})$ gilt:

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})} \\ \Leftrightarrow c^2(\text{H}_3\text{O}^+) &= K_S \cdot c_0(\text{HA}) \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA})} \\ &= [K_S \cdot c_0(\text{HA})]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

⁴Beachten Sie, dass HA kein neutrales Teilchen sein muss! Es handelt sich lediglich um eine symbolische Schreibweise, die auch Teilchen wie HPO_4^{2-} , NH_4^+ , H_3BO_3 umfasst. A^- wäre in diesen Fällen PO_4^{3-} , NH_3 , H_2BO_3^- .

Wir logarithmieren und multiplizieren mit -1 :

$$\begin{aligned} -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) &= -\lg [K_S \cdot c_0(\text{HA})]^{\frac{1}{2}} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} \cdot [-\lg [K_S \cdot c_0(\text{HA})]] \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-\lg K_S - \lg c_0(\text{HA})) \\ &= \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_S - \lg c_0(\text{HA})) \end{aligned}$$

Für eine schwache Base A^- ergibt sich aus



der pOH-Wert

$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, dass $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA})$ und somit gilt:

$$K_B = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$$

Es gelten die gleichen Gedankengänge wie oben. Man gelangt schließlich zu folgender Gleichung:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_B - \lg c_0(\text{A}^-))$$

Es ist der pH-Wert gesucht; es gilt $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ und damit

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_B - \lg c_0(\text{A}^-))$$

pH-Werte schwacher Säuren und Basen

Der pH-Wert einer schwachen Säure lässt sich berechnen mit

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_S - \lg c_0(\text{HA})) \quad (9.8)$$

Der pH-Wert einer schwachen Base lässt sich berechnen mit

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_B - \lg c_0(\text{A}^-)) \quad (9.9)$$

Beispiel 9.3: pH-Wert von Essigsäure mit $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$

Wie groß ist der pH-Wert einer Essigsäure-Lösung mit $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$?
 ($\text{p}K_{\text{S}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$)

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} (4,74 - \lg 0,01) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 6,74 \\ &= 3,37\end{aligned}$$

Salzsäure mit gleicher Anfangskonzentration hätte einen pH-Wert von $\text{pH} = 2$.

Beispiel 9.4: pH-Wert von Acetat-Lösung mit $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$

Wie groß ist der pH-Wert einer Natriumacetat-Lösung mit $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$?
 ($\text{p}K_{\text{S}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$)

Es wird der $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert benötigt. Es gilt $\text{p}K_{\text{B}}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - \text{p}K_{\text{S}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 9,26$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14 - \frac{1}{2} (9,26 - \lg 0,01) \\ &= 14 - \frac{1}{2} \cdot 11,26 \\ &= 14 - 5,63 \\ &= 8,37\end{aligned}$$

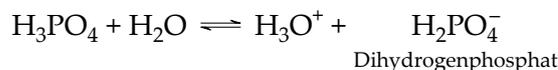
Natronlauge mit gleicher Anfangskonzentration hätte einen pH-Wert von $\text{pH} = 12$.

9.5 Mehrprotonige Säuren

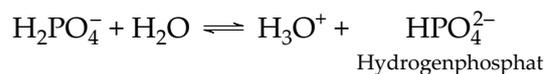
Es gibt Säuren mit mehr als einem abspaltbaren H^+ -Ion. Diese können nacheinander in mehreren Stufen abgegeben werden. Jede Dissoziationsstufe hat einen eigenen K_{S} -Wert.

Phosphorsäure H_3PO_4 kann drei Protonen abgeben:

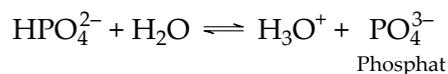
1. Stufe:



2. Stufe:



3. Stufe:



Für die Gleichgewichtskonstanten ergibt sich damit

$$K_{S_1} = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 7,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (9.10)$$

$$K_{S_2} = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (9.11)$$

$$K_{S_3} = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (9.12)$$

Es gilt $K_{S_1} > K_{S_2} > K_{S_3}$ (bei allen mehrprotonigen Säuren). Das erste Proton ist am leichtesten abzuspalten, das zweite weniger leicht, das dritte am schwersten.

Wenn man außerdem die Gleichungen (9.10), (9.11) und (9.12) miteinander multipliziert, erhält man

$$K_{S_1} \cdot K_{S_2} \cdot K_{S_3} = \frac{\cancel{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot \frac{\cancel{c(\text{HPO}_4^{2-})} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\cancel{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}} \cdot \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\cancel{c(\text{HPO}_4^{2-})}} \quad (9.13)$$

$$= \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c^3(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} \quad (9.14)$$

Das entspricht wiederum dem MWG für die Gesamtreaktion



$$\Rightarrow K_{S_{\text{ges}}} = K_{S_1} \cdot K_{S_2} \cdot K_{S_3} \quad (9.15)$$

$$= 4,7 \cdot 10^{-22} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3} \quad (9.16)$$

$$\Rightarrow \text{p}K_{S_{\text{ges}}} = 21,33 \quad (9.17)$$

Aus den $\text{p}K_{S_i}$ -Werten der verschiedenen Dissoziationsstufen

$$\text{p}K_{S_1} = 2,12 \quad (9.18)$$

$$\text{p}K_{S_2} = 7,21 \quad (9.19)$$

$$\text{p}K_{S_3} = 12 \quad (9.20)$$

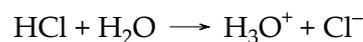
geht hervor, dass die Phosphorsäure eine mittelstarke, das Dihydrogenphosphat-Ion eine schwache und das Hydrogenphosphat-Ion eine sehr schwache Säure ist.

Aus Gl. (9.15) ergibt sich zusätzlich

$$\begin{aligned} \text{p}K_{S_{\text{ges}}} &= \text{p}K_{S_1} + \text{p}K_{S_2} + \text{p}K_{S_3} \\ &= 2,12 + 7,21 + 12 \\ &= 21,33 \end{aligned}$$

9.6 Reaktion von Salzen mit Wasser

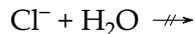
Wir wissen, dass HCl eine sehr starke Säure ist:



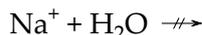
Das Gleichgewicht liegt vollständig auf der rechten Seite. Da HCl eine sehr starke Säure ist, ist ihre konjugierte Base Cl^- eine sehr schwache Base. Die Reaktion



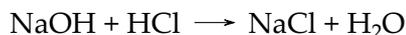
findet nicht statt; folgende Schreibweise soll das verdeutlichen:



Ebenso löst sich die konjugierte (sehr schwache) Säure $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ der sehr starken Base NaOH ohne Änderung des pH-Wertes in Wasser:



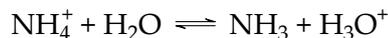
Anders ausgedrückt: Salze von starken Säuren und starken Basen lösen sich in Wasser ohne Änderung des pH-Werts. Das Gleichgewicht liegt vollständig auf der rechten Seite:



Wie sieht es mit Salzen von schwachen Säuren oder schwachen Basen aus?

Wir verwenden als Beispiel Ammoniumchlorid NH_4Cl . Beim Lösen bildet NH_4Cl die Ionen NH_4^+ und Cl^- :

Wir betrachten die Reaktionen von Kat- und Anion getrennt



und stellen fest, dass wir nur die erste Gleichung in unsere Betrachtungen einbeziehen müssen.

NH_4^+ reagiert also mit H_2O . Die zu Ammonium konjugierte Base Ammoniak NH_3 ist eine mittelstarke Base mit $\text{p}K_{\text{B}} = 4,74$. Das Ammonium-Ion ist demnach eine eher schwache Säure mit $\text{p}K_{\text{S}} = 14 - \text{p}K_{\text{B}} = 9,26$.

Der pH-Wert einer Ammoniumchlorid-Lösung lässt sich mit Gl. (9.8) berechnen.

Beispiel 9.5: pH-Wert von NH_4Cl -Lösung mit $c_0 = 0,3 \text{ mol/L}$

Welchen pH-Wert hat eine NH_4Cl -Lösung mit $c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3 \text{ mol/L}$?

Es gilt

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{\text{S}} - \lg c_0(\text{NH}_4\text{Cl})) & (9.8) \\
 &= \frac{1}{2} \cdot (9,26 - \lg 0,3) \\
 &= \frac{1}{2} \cdot (9,26 + 0,52) \\
 &= \frac{1}{2} \cdot 9,78 \\
 &= 4,89
 \end{aligned}$$

Ammoniumchlorid reagiert sauer!

9.7 Puffersysteme

In vielen (vor allem in biologischen) Systemen ist ein konstanter pH-Wert (über-)lebensnotwendig. Der pH-Wert des Blutes wird durch Puffer konstant auf einen pH-Bereich von ca. 7,35 bis 7,45 gehalten.

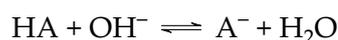
Ein System, das pH-Wert-Änderungen mildert, ist also erforderlich. Ein solches System wird als Puffersystem bezeichnet.

Puffer

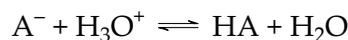
Ein Puffersystem ist eine Lösung einer schwachen Säure (Base) und ihrer konjugierten Base (Säure). Es ist in der Lage, nicht allzu große Mengen H^+ - oder OH^- -Ionen abzufangen und somit den pH-Wert weitestgehend konstant zu halten.

Wir betrachten die Pufferwirkung am Beispiel einer schwachen Säure⁵.

Die Pufferwirkung beruht darauf, dass die schwache Säure HA mit OH^- -Ionen reagiert



und die konjugierte Base mit H_3O^+ -Ionen



Der Umstand, dass eine schwache Säure und ihre konjugierte Base vorliegen, gewährleistet das Vorhandensein von HA- und A^- -Teilchen in ausreichenden Mengen, um OH^- - und H_3O^+ -Ionen abzufangen.

Es ist nun wichtig, den pH-Wert einer Pufferlösung aus gegebenen Verhältnissen $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-)$ zu berechnen sowie Pufferlösungen eines gewünschten pH-Werts durch Einstellen des Verhältnisses $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-)$.

⁵Die nachfolgenden Betrachtungen gelten ebenso für Basen.

Ausgangspunkt für eine Formel ist wie immer eine Reaktionsgleichung:



Es folgt

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Anders als bei der pH-Wert-Berechnung schwacher Säuren ist hier das Verhältnis $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-)$ wichtig. Wir schreiben die Gleichung etwas anders:

$$K_S = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Da wir später den pH-Wert auf einer Seite der Gleichung und das Verhältnis $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-)$ auf der anderen Seite benötigen, formen wir um:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Logarithmieren:

$$\begin{aligned} -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) &= -\lg K_S - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \\ \text{pH} &= \text{p}K_S - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \end{aligned}$$

Wer den Logarithmus lieber addiert statt subtrahiert, verwendet den Kehrwert des Bruches und erhält die

HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (9.21)$$

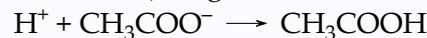
Wenn Säure und konjugierte Base in gleichen Konzentrationen vorliegen ($c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$), ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{HA})} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{A}^-)} \\ &= \text{p}K_S + \lg 1 \\ &= \text{p}K_S \end{aligned}$$

Beispiel 9.6: Zugabe von Säure zu einer Pufferlösung

Eine Pufferlösung enthält Essigsäure und Natriumacetat mit $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,9 \text{ mol/L}$. Wie ändert sich der pH-Wert bei Zugabe von $0,15 \text{ mol/L HCl}$?

Chlorwasserstoff (genauer: die H^+ -Ionen) reagiert mit Acetat zu Essigsäure:



Das bedeutet, dass $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ abnimmt, während $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ zunimmt, nämlich um die zugegebene Menge HCl. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{HCl})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{HCl})} \\ &= \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{0,9 \text{ mol/L} - 0,15 \text{ mol/L}}{0,9 \text{ mol/L} + 0,15 \text{ mol/L}} \\ &= \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{0,75}{1,05} \\ &= 4,74 - 0,15 \\ &= 4,59 \end{aligned}$$

Die Zugabe von $0,15 \text{ mol/L HCl}$ zu einer ungepufferten Lösung mit $\text{pH} = 4,74$ hätte den pH-Wert um fast 4 pH-Einheiten auf $\text{pH} = 0,82$ geändert.

Beispiel 9.7: Ansetzen eines Puffers

Ein Puffer mit $\text{pH} = 7,00$ soll angesetzt werden. Welches Verhältnis Säure : Base wird benötigt?

Wir suchen ein Säure–Base-Paar mit einem $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert in der Nähe des gewünschten pH-Wertes (Begründung nach Rechnung) und entscheiden uns für das Paar $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ mit $\text{p}K_{\text{S}} = 7,21$ (Tab. 9.1):

$$\begin{aligned} 7,00 &= 7,21 + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ -0,21 &= \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \end{aligned}$$

Delogarithmieren:

$$\begin{aligned} 10^{-0,21} &= \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ 0,62 &= \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ \Leftrightarrow c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 0,62 \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \end{aligned}$$

Ein Puffer mit beispielsweise $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,62 \text{ mol/L}$ puffert bei $\text{pH} = 7,00$.

Ein Essigsäure/Acetat-Puffer benötigt ein Verhältnis von $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx 182$, also bei beispielsweise $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol/L}$ wird $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 182 \text{ mol/L}$ benötigt!

Pufferkapazität

Die Fähigkeit, den pH-Wert annähernd konstant zu halten, wird Pufferkapazität genannt. Sie ist für $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ am größten. Außerdem ist die Kapazität größer, je höher die Konzentrationen der Komponenten sind: Ein Gemisch von je 1 mol/L schwacher Säure und ihrer konjugierten Base kann (absolut) mehr H^+ - und OH^- -Ionen abfangen als ein Gemisch mit jeweils 0,01 mol/L der Komponenten.

Ein Puffer ist erschöpft, wenn das Verhältnis $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ größer als 10 : 1 oder kleiner als 1 : 10 ist; in pH-Einheiten bedeutet dies, dass in einem Bereich von

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} \pm 1$$

der Puffer wirksam ist.

9.8 LEWIS-Säuren und -Basen

Ein weiteres wichtiges Säure-Base-Konzept ist das von LEWIS (der von den Formeln). Es definiert:

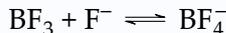
LEWIS-Säuren und -Basen

Eine LEWIS-Säure ist ein Elektronenpaarakzeptor.

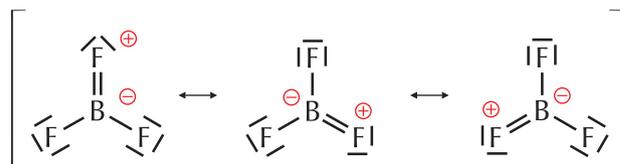
Eine LEWIS-Base ist ein Elektronenpaardonator.

Beispiel 9.8: Reaktion von BF_3 mit F^-

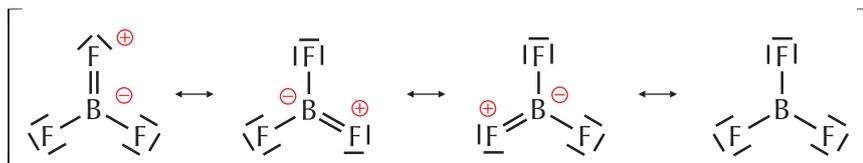
Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Reaktion einer LEWIS-Säure mit einer LEWIS-Base.



Um zu verstehen, warum diese Reaktion möglich ist, schauen wir uns die LEWIS-Formel von BF_3 an. Aus der Rechnung ergeben sich vier Bindungen:



Es ist zunächst nicht ersichtlich, warum irgendeines der beteiligten Atome Elektronenpaare aufnehmen oder abgeben sollte (alle Atome haben Edelgaskonfiguration). Wir erinnern uns daran, dass formale Ladungen nichts mit der tatsächlichen Ladungsverteilung zu tun haben (deswegen „formale“ Ladungen). Fluor hat eine weitaus höhere Elektronegativität als Bor; die Elektronendichte am Bor ist also viel geringer als die LEWIS-Formel vermuten lässt. Man könnte die drei mesomeren Grenzformeln um eine vierte, „extreme“ Formel ergänzen:

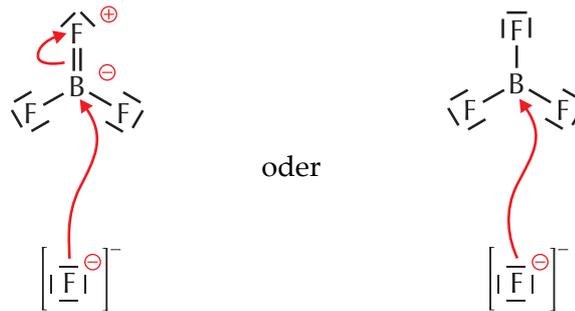


Beachten Sie, dass es sich wirklich um eine sehr extreme Darstellung handelt! In dieser extremen Formel kommt allerdings zum Ausdruck, dass die Elektronendichte am Bor-Atom durch die elektronegativen Fluor-Atome verringert ist.

Das Bor-Atom ist in der Lage, ein Elektronenpaar eines freien F^- -Ions aufzunehmen:

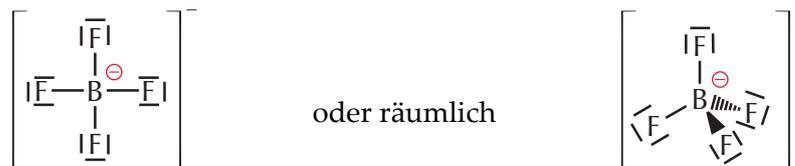


Beschreibt man die Bewegung der Elektronenpaare mit einem Pfeil, lässt sich der Vorgang wie folgt darstellen:



Die linke Variante entspricht den Regeln für die LEWIS-Formeln eher als die rechte und ist daher zu bevorzugen.

Das Resultat ist in beiden Fällen gleich:



LEWIS-Formeln II

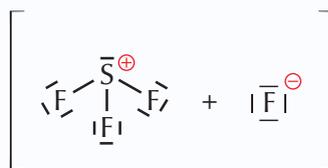
Mit Hilfe des LEWIS-Säure-Base-Konzeptes ist es möglich, LEWIS-Formeln einiger „Spezialfälle“ zu verstehen.

Beispiel 9.9: LEWIS-Formel von SF_4

Die LEWIS-Formel von Schwefeltetrafluorid SF_4 soll ermittelt werden.

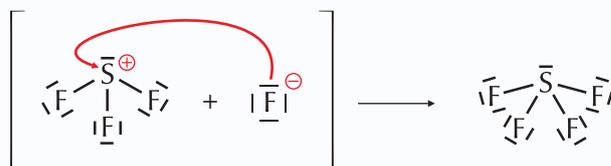
	Valenzelektronen	
	Will	Hat
S	8	6
F	8	7
F	8	7
F	8	7
F	8	7
	40	34

Die Differenz $40 - 34$ ergibt 3 Bindungen. Damit können nicht alle 5 Atome verbunden werden:



Im Falle des BF_4^- haben wir gesehen, dass das F^- -Ion als LEWIS-Base fungiert, da es über freie Elektronenpaare verfügt. Das Bor-Atom ist in der Lage, als LEWIS-Säure zu wirken.

Im Falle von SF_4 gibt es ebenfalls ein F^- -Ion. Das Schwefel-Atom hat allerdings bereits die gewünschte Anzahl Elektronenpaare (nämlich 4). Wir erinnern uns: Schwefel ist ein Element der 3. Periode. Es hat außer dem 3s- und den drei 3p-Orbitalen auch noch fünf (freie!) 3d-Orbitale, die allesamt zur Valenzschale gehören (gleiche Hauptquantenzahl: 3) und Elektronenpaare aufnehmen können. Das Schwefelatom ist eine LEWIS-Säure! Es ergibt sich



Beachten Sie, dass diese Vorgehensweise eine „Krücke“ darstellt! SF_4 ist nicht das Ergebnis einer LEWIS-Säure-Base-Reaktion. Dieses Vorgehen empfiehlt sich, um die Grenzen der Valenzelektronenbilanzaufstellung zu sprengen.

Komplexe

Typische Vertreter von Verbindungen aus LEWIS-Säuren und LEWIS-Basen (auch „LEWIS-Säure-Base-Addukte“ genannt) sind die Komplexverbindungen (kurz: Komplexe).

Komplex

Ein Komplex ist ein Teilchen, das aus einem Zentralteilchen (Ion, Atom) besteht, an das Liganden^a (Atome, Ionen, Moleküle) gebunden sind.

Ein Zentralteilchen ist typischerweise eine LEWIS-Säure, ein Ligand typischerweise eine LEWIS-Base.

„ligare (lat.): binden“

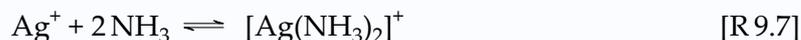
Ist BF_4^- ein Komplex? Ja. Ist BF_3 ein Komplex? Nein. Warum nicht? Bor ist ein Element der 3. Hauptgruppe; zu erwarten ist demnach die Bindigkeit 3. Das bedeutet, dass es 3 Bindungen zu 3 einbindigen Atomen (z. B. H, aber auch F) ausbildet. Im Falle des BF_4^- liegt ein vierbindiges Bor-Atom vor, die Bindigkeit entspricht also nicht der erwarteten Bindigkeit. Dies ist eine Zusatzbedingung für das Vorliegen eines komplexen Teilchens!

Komplexe Teilchen werden ab jetzt in eckige Klammern gesetzt:

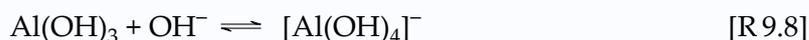


Beispiel 9.10: Ag^+ in Komplexen

Für Ag^+ als einwertiges Kation ist eine Bindung zu erwarten. In den beiden folgenden Beispielen bildet es jeweils 2 Bindungen aus. Es liegen demzufolge Komplexe vor.



Beispiel 9.11: Aluminium in Komplexen



Beispiel 9.12: Weitere Komplexe



Komplexnomenklatur

Der Name von komplexen Verbindungen setzt sich in folgender Weise und folgender Reihenfolge zusammen:

Anzahl der Liganden: Es werden griechische Zahlwörter verwendet: di (zwei), tri (drei), tetra (vier), penta (fünf), hexa (sechs), hepta (sieben), octa (acht)

Name der Liganden: Anionische Liganden bekommen die Endung „-o“, z. B.: $\text{F}^- \rightarrow$ Fluorido, $\text{Cl}^- \rightarrow$ Chlorido, $\text{I}^- \rightarrow$ Iodido, $\text{O}^{2-} \rightarrow$ Oxido, $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow$ Carbonato, $\text{CN}^- \rightarrow$ Cyanido, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow$ Oxalato, $\text{H}^- \rightarrow$ Hydrido, $\text{NO}_3^- \rightarrow$ Nitrato, $\text{NO}_2^- \rightarrow$ Nitrito, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ Sulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$ Thiosulfato.

Kommen mehrere Liganden in einem Komplex vor, werden sie in alphabetischer Reihenfolge ihrer Namen (*nicht* nach der Anzahl) genannt.

Neutrale Liganden behalten ihre Namen. Es gibt dennoch folgende Ausnahmen: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Aqua, $\text{NH}_3 \rightarrow$ Ammin, $\text{CO} \rightarrow$ Carbonyl, $\text{NO} \rightarrow$ Nitrosyl.

Name des Zentralteilchens: Für neutrale oder kationische Komplexe wird der deutsche Name des Zentralteilchens verwendet.

Ist der Komplex ein Anion, verwendet man den Wortstamm des lateinischen Elementnamens und hängt die Endung „-at“ an.

Oxidationszahl des Zentralteilchens: Zum Schluss wird die Oxidationszahl des Zentralteilchens in runden Klammern und mit römischen Zahlen hinzugefügt. Für die Oxidationszahl Null wird die arabische Null benutzt. Wenn keine Missverständnisse möglich sind, kann die Oxidationszahl weggelassen werden – ich persönlich möchte jedes Missverständnis vermeiden.

Beispiel 9.13: Benennung verschiedener Komplexe

$[\text{AgCl}_2]^-$	Dichloridoargentat(I)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminsilber(I)
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Tetrahydroxidoaluminat(III)	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	Hexafluoridoaluminat(III)
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Tetracarbonylnickel(0)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaaquaeisen(III)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Hexacyanidoferrat(II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexacyanidoferrat(III)

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ Diammindichloridoplatin(II)

Das *cis*-Isomer („cis-Platin“) wird eingesetzt zur Krebstherapie.

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_6]$ Hexaaquaaluminium(III)-hexafluoridoaluminat(III)

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ Tetracarbonylnickel(0)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ Tetraaquadichloridochrom(III)-chlorid

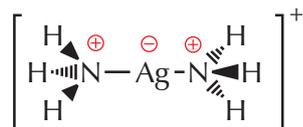
$[\text{ClO}_4]^-$ Tetraoxidochlorat(VII) („Perchlorat“)

$[\text{SO}_4]^{2-}$ Tetraoxidosulfat(VI) – kennen Sie als Sulfat SO_4^{2-}

$[\text{SO}_3]^{2-}$ Trioxidosulfat(IV) – kennen Sie als Sulfit SO_3^{2-}

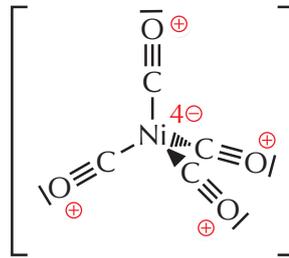
LEWIS-Formeln einiger Komplexe (mit Erläuterungen)

Diamminsilber(I): Das Zentralteilchen ist ein Ag^+ -Ion; es fungiert als LEWIS-Säure. Zwei NH_3 -Moleküle (LEWIS-Basen) bilden mit ihrem freien Elektronenpaar Bindungen zum Zentralteilchen aus. Um die Formalladungen zu bestimmen, werden (wie immer) die kovalenten Bindungen gleichmäßig geteilt: An den N-Atomen befindet sich je eine positive Formalladung. Dem einfach positiven Ag^+ -Ion werden zwei Elektronen zugerechnet, es bekommt deshalb eine negative Formalladung („eine fehlende negative Ladung plus zwei negative Ladungen ergibt eine negative Ladung“). Denken Sie daran, dass es sich um *formale* Ladungen handelt, nicht um reale! Die Summe der formalen Ladungen ergibt die Gesamtladung. Der Komplex ist linear.

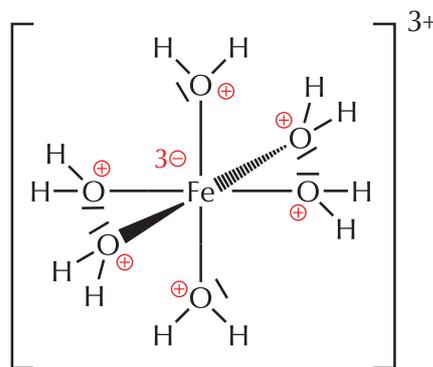


Tetracarbonylnickel(0): Das Zentralteilchen ist ein neutrales Ni-Atom. Ni hat als Element der

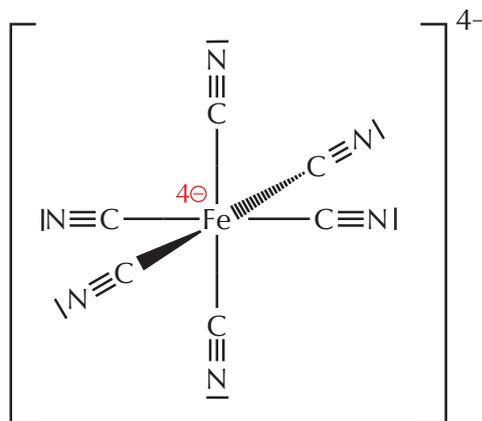
Gruppe 10 noch vier freie Valenzorbitale. Es kann vier Elektronenpaare einbauen. CO hat die Möglichkeit, das freie Elektronenpaar am Sauerstoff- oder am Kohlenstoffatom zur Verfügung zu stellen. Die EN-Differenz zwischen Ni und C ist kleiner als die von Ni und O, deshalb werden die Elektronenpaare vom C-Atom benutzt. Der Komplex ist tetraedrisch.



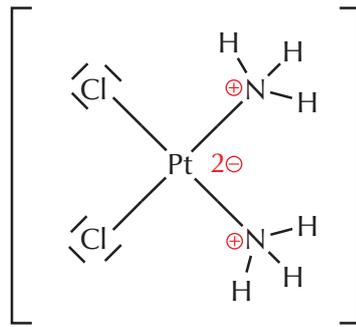
Hexaaquaeisen(III): Das Zentralteilchen ist ein Fe^{3+} -Ion. Sechs Elektronen aus sechs Bindungen werden dem Eisen zugerechnet. Es bekommt drei negative formale Ladungen. Der Komplex ist oktaedrisch.



Hexacyanidoferrat(II): Das Zentralteilchen ist ein Fe^{2+} -Ion. Überzeugen Sie sich, dass sämtliche formalen Ladungen am Eisen sitzen.



Hier *cis*-Diammindichloridoplatin(II): Das Zentralteilchen ist ein Pt^{2+} -Ion. Der Komplex ist quadratisch planar.



Kapitel 10

Elektrochemie

10.1 Oxidation und Reduktion

Während eine frühe Definition von „Oxidation“ die Reaktion einer Substanz mit Sauerstoff, eine „Reduktion“¹ die Zurückführung dieser Sauerstoffverbindung in ihren Ausgangszustand bezeichnete, ist das moderne Konzept von Oxidation und Reduktion nicht mehr nur auf Reaktionen mit Sauerstoff beschränkt, sondern weiter gefasst:

Oxidation und Reduktion

Oxidation: Elektronenabgabe

Reduktion: Elektronenaufnahme

Beispiel 10.1: Oxidation und Reduktion in Reaktionsgleichungen

Oxidation:



Reduktion:



In diesen Reaktionsgleichungen erscheinen Elektronen als Reaktionspartner. Diese müssen bei einer Elektronenabgabe (Oxidation) von einem anderen Teilchen aufgenommen werden, bei einer Elektronenaufnahme von einem anderen Teilchen abgegeben werden. Die oben aufgeführten Reaktionsgleichungen beschreiben also nicht den gesamten Prozess der Elektronenübertragung, sondern nur einen Teil. Aus diesem Grund werden sie als Teilgleichungen bezeichnet.

Beachten Sie, dass für Teilgleichungen wie für jede andere Reaktionsgleichung Stoff- und Ladungsbilanz ausgeglichen sein müssen!

In Gl. [R 10.1] liegen auf der linken Seite 1 mol Ca-Atome vor, auf der rechten Seite 1 mol Ca^{2+} -Ionen und 2 mol Elektronen, was insgesamt wiederum 1 mol Ca-Atomen entspricht.

Auf der linken Seite ist die Gesamtladung Null, auf der rechten Seite ebenfalls: 1 mol zweifach-positive und 2 mol einfach-negative Ladungen ergeben die Gesamtladung Null.

¹reducere (lat.): zurückführen

10.2 Oxidationszahlen

Nicht immer sieht man einer Reaktionsgleichung sofort an, ob Teilchen oxidiert oder reduziert werden. Ein geeignetes Hilfsmittel, dies zu erkennen, stellen die Oxidationszahlen dar.

Oxidationszahl

Die (formale) Oxidationszahl ist die (hypothetische) Ionenladung eines Atoms (in einer Verbindung).

Schreibweise: Römische Ziffern *mit* Vorzeichen über dem Element; bei Oxidationszahl Null oder nicht-ganzzahligen Oxidationszahlen arabische Ziffern.

Bei einem einatomigen Ion entspricht die Oxidationszahl der Ladung dieses Ions. Wenn ein Teilchen aus mehreren Atomen zusammengesetzt ist, zerlegt man dieses Teilchen in Gedanken in Ionen. Die Ladungen dieser Ionen entsprechen dann der Oxidationszahl für die Atome, aus denen das zusammengesetzte Teilchen besteht.

Nach welchen Regeln werden diese Teilchen in Ionen zerlegt?

Rezept zur Bestimmung von Oxidationszahlen

Bestimmung von Oxidationszahlen: Es gibt genau zwei Regeln, Oxidationszahlen zu ermitteln:

1. Die (Bindungs-)/(Valenz-)Elektronen werden komplett dem Partner mit der höheren EN zugewiesen. Die daraus resultierende Elektronenanzahl wird mit der Anzahl der Valenzelektronen verglichen, die das Atom als Element hat. Die dann resultierende Ladung ist die Oxidationszahl.
2. Die Summe der Oxidationszahlen aller Bestandteile eines Teilchens ergibt die Gesamtladung des Teilchens.

In vielen Lehrbüchern sind noch weitere Regeln aufgeführt. Bei diesen Regeln handelt es sich um Spezialfälle zu den beiden oben aufgeführten Regeln.

Beispiel 10.2: Oxidationszahlen von einatomigen Teilchen

Zn^{2+} : Die Gesamtladung dieses Teilchens ist +2, die Oxidationszahl also +II. Schreibweise:



Na: Die Gesamtladung dieses Teilchens ist 0, die Oxidationszahl ebenso. Schreibweise: $\overset{\pm 0}{\text{Na}}$

Beispiel 10.3: Oxidationszahlen aus LEWIS-Formeln

Aus LEWIS-Formeln lässt sich die Oxidationszahl ebenfalls bestimmen, Beispiel CO:



Der grüne Kurvenzug soll andeuten, dass die Dreifachbindung nicht gleichmäßig geteilt wird, sondern so, dass die Bindungselektronen dem Partner mit der höheren EN (hier: O) zugerechnet werden. Damit hat das O-Atom acht Elektronen bei sich, im elementaren Zu-

stand sind es sechs, es würde also ein O^{2-} -Ion sein; damit bekommt es die Oxidationszahl $-II$. Die Oxidationszahl des C-Atoms lässt sich nun auf zwei Weisen bestimmen:

1. Man zählt die Elektronen am C-Atom (hier: zwei) und vergleicht mit dem Element (vier Valenzelektronen), die Oxidationszahl ist also $+II$.
2. die Summe der Oxidationszahlen muss die Gesamtladung ergeben:

$$\text{OxZahl(C)} + \text{OxZahl(O)} = \text{Gesamtladung}$$

$$\text{OxZahl(C)} + (-II) = 0$$

$$\Leftrightarrow \text{OxZahl(C)} = -(-II)$$

$$\text{OxZahl(C)} = +II$$

Die korrekte LEWIS-Formel ist allerdings nur die, in der Formalladungen (so vorhanden) vorkommen! Oxidationszahlen ergänzen eine LEWIS-Formel, sie ersetzen nicht formale Ladungen (sie sind in den seltensten Fällen gleich):

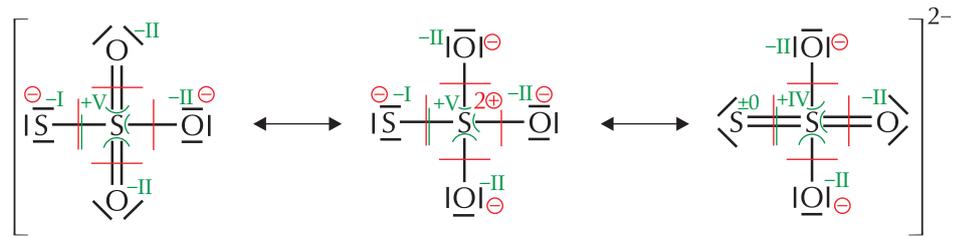


Beispiel 10.4: Mehr Beispiele für Oxidationszahlen

± 0 P_4	Element
$+II \quad +IV -II$ $CaCO_3$	Es hat immer <i>ein</i> Atom eine Oxidationszahl, nicht eine Gruppe von Atomen! Oxidationszahl $-VI$ für „ O_3 “ ist falsch!
$+VI -II$ SO_4^{2-}	—
$+I \quad +VII \quad -II$ $KMnO_4$	Mn steht in der 7. Gruppe, hat also sieben Valenzelektronen ^a , Oxidationszahl $+VII$ ist also möglich!
$+II \quad +VI \quad -II$ $AgMoO_4$	Vorsicht: Mo steht in Gruppe 6, maximale Oxidationszahl $+VI$! Ag steht in Gruppe 11, hat also 11 Valenzelektronen, $+II$ ist möglich!
$+I \quad -I$ LiH	H hat eine größere EN als Li, s. Periodensystem.
$\pm 0 \pm 0$ DT	Ist ${}^2H^3H$!

^aNatürlich hat Mn 7 Valenzelektronen und steht deshalb in Gruppe 7. Wer das verinnerlicht hat, darf auch anders herum argumentieren.

Gelegentlich bekommt man verschiedene Ergebnisse, je nach Vorgehensweise. Wenn im Sulfat-Anion ein Sauerstoff-Ligand durch Schwefel ersetzt wird, entsteht das Thiosulfat-Anion ($S_2O_3^{2-}$). Wir zeichnen die LEWIS-Formel und bestimmen formale Ladungen und Oxidationszahlen:



Es ist zu erkennen, dass sowohl die Verteilung der Formalladungen als auch die der Oxidationszahlen für jede mesomere Grenzformel unterschiedlich ist. Beruhigend ist jedoch, dass die Summe sowohl der Formalladungen als auch die der Oxidationszahlen die Gesamtladung des Teilchens ergibt.

Was hat es auf sich mit den verschiedenen Oxidationsstufen des Schwefels? Wir bestimmen zusätzlich die Oxidationszahlen der Atome im Thiosulfat aus der Summenformel: $\overset{+II}{S}_2\overset{-II}{O}_3^{2-}$. Wir haben die Kombinationen $\pm 0/+IV$, $-I/+V$ und $+II/+II$. Welche Kombination ist die richtige? Innerhalb des jeweiligen Grenzbildes ist jede Antwort richtig, die Summe der hypothetischen Ionenladungen der Schwefel-Atome ist aber immer +4!

Ergänzung

Wir ergänzen die Reaktionsgleichungen [R 10.1] bis [R 10.4] um die Oxidationszahlen:

Oxidation:



Reduktion:



Zusätzlich zur Definition zu Beginn des Kapitels sieht man:

Ergänzung zu Oxidation und Reduktion

Bei einer Oxidation erhöht sich die Oxidationszahl, bei einer Reduktion erniedrigt sie sich.

10.3 Redox-Gleichungen

Redox-Reaktion

Eine chemische Reaktion, bei der sich Oxidationszahlen ändern (bei der Elektronen übertragen werden), wird als Reduktions–Oxidations-Reaktion, kurz Redox-Reaktion, bezeichnet. Reduktion und Oxidation treten nie unabhängig voneinander auf, sondern immer gemeinsam.

Aufstellen von Redox-Gleichungen

Beim Aufstellen von Redox-Gleichungen sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

0. Ändern sich überhaupt Oxidationszahlen?
 1. Die Anzahl aufgenommener und abgegebener Elektronen muss gleich sein.
 2. Teilgleichungen erhöhen die Übersicht².
 3. Es gilt wie immer: Auf beiden Seiten der Gleichung müssen Stoffmengen und Ladungen gleich sein!
 4. Falls nötig, erfolgen Stoff- und Ladungsausgleich mit $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ (saure Lösung) oder $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (alkalische Lösung).

Beispiel 10.5: Reaktion von CaCO_3 mit CO_2 und H_2O – Redox-Reaktion?

Folgende Reaktion steht zur Diskussion:



Ein Blick auf die Oxidationszahlen



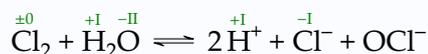
zeigt, dass sich die Oxidationszahlen nicht ändern und somit keine Redox-Reaktion vorliegt.

Beispiel 10.6: Schwimmbad-Gleichung

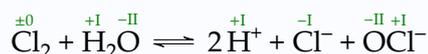
In Kapitel 5 wurde folgende Gleichgewichtsreaktion formuliert:



Die Oxidationszahlen sind zu ermitteln:

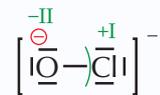


Kein Grund, beim Hypochlorit OCl^- irritiert zu sein! Sauerstoff hat eine höhere EN als Chlor, also:

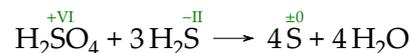


²Es gibt andere Möglichkeiten, die in Lehrbüchern aufgeführt sind. Ich beschränke mich in diesem Skript auf das Aufstellen von Teilgleichungen.

Die LEWIS-Formel beseitigt jeden Zweifel:

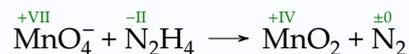


Bei dieser Redox-Reaktion hat Chlor zu Beginn der Reaktion eine bestimmte Oxidationsstufe (hier: 0), nach der Reaktion eine höhere (OCl^- : +I) und eine niedrigere (Cl^- : -I). Diese spezielle Art der Redox-Reaktion wird Disproportionierung genannt. Die Umkehrung, bei der ein Element in einer höheren und einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegt und am Ende der Reaktion in einer dazwischen, nennt man Syn- oder Komproportionierung:

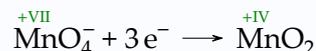


Beispiel 10.7: Redox-Reaktion: Permanganat und Hydrazin

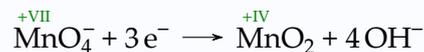
Permanganat und Hydrazin reagieren in basischer Lösung zu Braunstein und Stickstoff. Edukte und Produkte werden notiert, die Oxidationszahlen bestimmt (hier nur die relevanten):



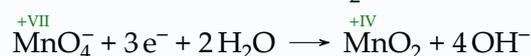
Reduktions- und Oxidationsteilgleichungen sind aufzustellen. Reduktion (drei Elektronen sind aufzunehmen):



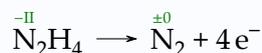
Links sind vier negative Ladungen, rechts sind keine Ladungen. Der Ausgleich erfolgt mit OH^- (basische Lösung):



Die Stoffbilanz stimmt nicht. Links fehlen 2 mol H_2O :



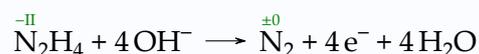
Die Reduktionsteilgleichung ist komplett. Bei der Oxidation gibt ein Stickstoffatom zwei Elektronen ab; in der Verbindung sind zwei Stickstoffatome:



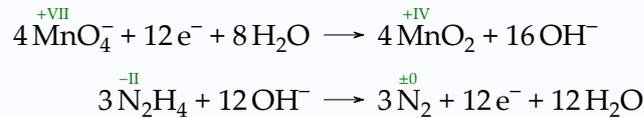
Die vier fehlenden negativen Ladungen auf der linken Seite werden durch OH^- hinzugefügt:



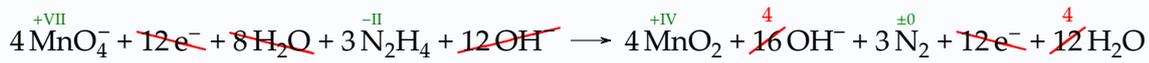
Links sind nun 8 mol Wasserstoff und 4 mol Sauerstoff zu viel. Das sind 4 mol Wasser auf der rechten Seite, die fehlen:



Damit die Elektronenbilanz ausgeglichen ist, muss die Reduktionsgleichung mit 4, die Oxidationsgleichung mit 3 multipliziert werden, damit sich beim Aufstellen der Gesamtgleichung die Elektronen auf beiden Seiten wegheben. 12 ist kleinstes gemeinsames Vielfaches von 3 und 4:



Addition ergibt die Gesamtgleichung



und nach Aufräumen



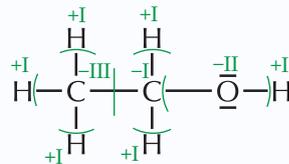
Beispiel 10.8: Verkehrskontrolle

Alkoholtests wurden mit einem „Blasröhrchen“ durchgeführt. Dabei reagiert Ethanol mit Kaliumdichromat in schwefelsaurem Milieu zu Ethanal und Chrom(III)-sulfat:

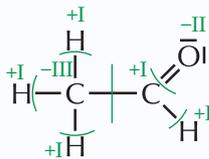


Diese Reaktionsgleichung ist unvollständig!

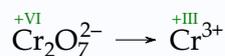
Wir bestimmen die Oxidationszahlen im Ethanol



und Ethanal

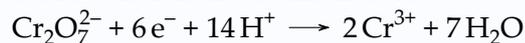


und stellen fest, dass das im Bild rechte C-Atom seine Oxidationsstufe von $-I$ nach $+I$ ändert. Es gibt also zwei Elektronen ab und wird somit oxidiert.

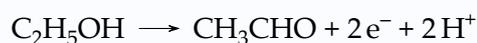


Das Dichromat wird reduziert. Ein Cr-Atom nimmt drei Elektronen auf.

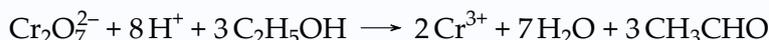
Wir beginnen mit der Reduktion und formulieren:



Oxidation:



Die Oxidationsteilgleichung wird mit 3 multipliziert. Anschließend werden beide Gleichungen addiert:



Wer möchte, kann die an der Reduktion und Oxidation nicht teilnehmenden Teilchen hinzufügen:



10.4 Redoxpotentiale und Spannungsreihe

Wir betrachten die beiden Vorgänge



Wie wir im vorigen Abschnitt gesagt haben, laufen Oxidation und Reduktion immer gemeinsam ab. Aus den beiden Teilgleichungen kann man einen Gesamtvorgang auf zwei Arten formulieren (zur Erinnerung: die Multiplikation einer Reaktionsgleichung mit -1 ergibt die umgekehrte Reaktion).

Möglichkeit 1: [R 10.5] – [R 10.6]:



Möglichkeit 2: [R 10.6] – [R 10.5]:



Wie lässt sich nun herausfinden, welcher der beiden Prozesse abläuft? – Man tut, was in der Reaktionsgleichung steht.

Möglichkeit 1 bedeutet, dass wir einen Kupferstab in eine Lösung eines Zinksalzes tauchen, z. B. Zinksulfat (Abb. 10.1 links). Damit wir uns nicht allzu große Gedanken machen müssen, wählen wir $c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ (Standardzustände³).

Möglichkeit 2 bedeutet entsprechend das Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung mit $c = 1 \text{ mol/L}$ (Abb. 10.1 rechts). Wie in der Abbildung angedeutet (roter Rand), scheidet sich elementares Kupfer am Zinkstab ab.

Was lernen wir daraus? Offensichtlich ist das Bestreben des Zinks, Elektronen abzugeben, größer als das des Kupfers. Anders herum formuliert: Das Bestreben des Kupfers (als Ion), Elektronen aufzunehmen, ist größer als das des Zinks (als Ion). Auch bezeichnet man Kupfer als edel, Zink als unedel.

³Konzentration aller Substanzen 1 mol/L, Druck von Gasen 1,013 bar, 298,15 K; alle Substanzen in den bei diesen Bedingungen typischen Aggregatzuständen. Nicht zu verwechseln mit Standardbedingungen!

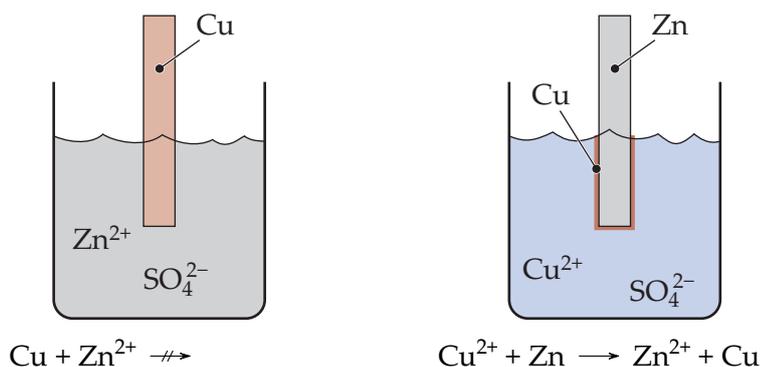
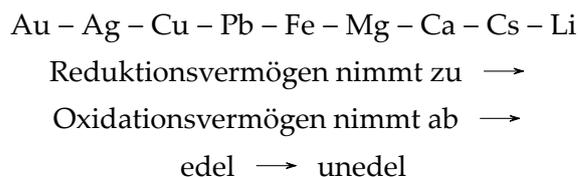


Abbildung 10.1: Ein Kupferstab taucht in eine Zinksulfatlösung (links) und umgekehrt (rechts). Die Konzentrationen betragen jeweils 1 mol/L. Im rechten Bild scheidet sich am Zinkstab elementares Kupfer ab (roter Rand). Unter den Abbildungen sind die jeweiligen Reaktionsgleichungen aufgeführt.

Eine weitere Formulierung: Zink ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Kupfer; Cu^{2+} ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Zn^{2+} .

Wenn man mehrere solcher Versuche, in denen ein Metallstab in eine Lösung eines anderen Metalls taucht, durchführt, lässt sich eine rein qualitative Reihenfolge der Reduktionsfähigkeit von Metallen aufstellen, z. B.



Galvanische Zellen

Bei einem Versuchsaufbau wie in Abb. 10.1 werden Elektronen von Zn auf Cu^{2+} übertragen, ohne dass wir sie sinnvoll nutzen können. Um einen elektrischen Verbraucher (Lampe, Motor, ...) betreiben zu können, müsste man die Elektronen umleiten.

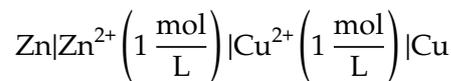
Man kann nun die Reaktionen [R 10.5] und [R 10.6] in getrennten Gefäßen ablaufen lassen und die von der Zink- zur Kupferseite übergehenden Elektronen durch einen Draht leiten, um eine Lampe zum Leuchten zu bringen (Abb. 10.2). Einen solchen Aufbau nennt man Galvanisches Element (auch Galvanische Zelle); den Spezialfall der Galvanischen Zelle, in der ein Cu-Stab in eine 1 molare CuSO_4 -Lösung und ein Zn-Stab in eine 1 molare ZnSO_4 -Lösung taucht, nennt man DANIELL-Element. Es besteht aus einer Cu^{2+}/Cu -Halbzelle und einer Zn/Zn^{2+} -Halbzelle. Die Elektronen fließen von der Zink-Halbzelle zur Kupfer-Halbzelle. Damit die Ladungsneutralität der Halbzellen gewahrt bleibt, wandern im Gegenzug Sulfat-Ionen durch die poröse Trennwand von der Kupfer- zur Zinkseite.

Die Stäbe, die in die Lösungen tauchen, werden als Elektroden bezeichnet. Die Cu-Elektrode bildet die Kathode (Cu^{2+} -Kationen wandern dorthin), die Zn-Elektrode die Anode. Wir lernen:

Elektroden

An der Kathode findet die Reduktion statt, an der Anode die Oxidation.

Eine Kurzschreibweise für das DANIELL-Element sieht so aus:



Dabei bedeutet der senkrechte Strich „|“ die Phasengrenze zwischen Elektrode und Lösung bzw. die poröse Trennwand zwischen den beiden Halbzellen. Im Falle einer Salzbrücke zwischen den beiden Halbzellen wird der senkrechte Doppelstrich „||“ verwendet. Konventionsgemäß wird die Anodenreaktion zuerst aufgeschrieben.

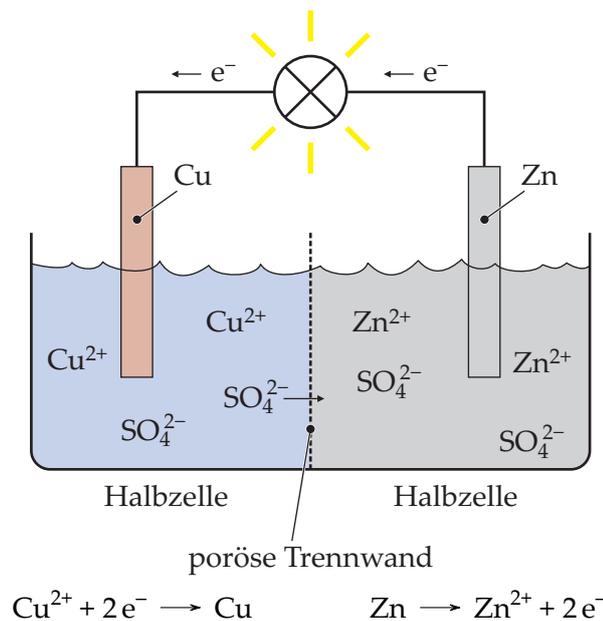


Abbildung 10.2: Ein Kupferstab taucht in eine Kupfersulfatlösung (linke Halbzelle), ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung (rechte Halbzelle). Die Konzentrationen betragen jeweils 1 mol/L.

Ersetzt man den Verbraucher durch ein Voltmeter, so misst man eine Spannung von 1,10 V. Diese Spannung (elektrische Spannung = Potentialdifferenz, Symbol E) entsteht aus der Differenz der Potentiale der beiden Halbzellen: In jeder Halbzelle (HZ) herrscht ein „Elektronendruck“, d. h. ein Bestreben, Elektronen abzugeben. Dieser Elektronendruck (= Potential) lässt sich nicht messen, lediglich die Differenzen der Potentiale beider Halbzellen lassen sich messen. Also: Spannung = $E_{\text{HZ1}} - E_{\text{HZ2}} = \Delta E$.

Elektromotorische Kraft (EMK)

Die elektrische Spannung ΔE , die eine Galvanische Zelle liefern kann, wird als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Die EMK hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und der Temperatur ab.

Wenn alle Substanzen in ihren Standardzuständen vorliegen, bekommen die Werte für E eine

kleine hochgestellte Null:

$$\text{EMK} = \Delta E^0 = E_{\text{HZ1}}^0 - E_{\text{HZ2}}^0$$

Die Werte E^0 für Halbzellen lassen sich der Elektrochemischen Spannungsreihe entnehmen (Tab. 10.1). In ihr sind Reduktionsreaktionen für die jeweilige Halbzelle sowie das zugehörige Normalpotential notiert.

Tabelle 10.1: Ausschnitt aus der Elektrochemischen Spannungsreihe. Normalpotentiale bei 298,15 K.

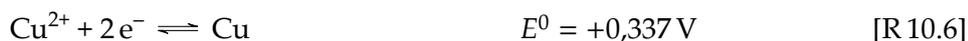
Halbreaktion	E^0/V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,8281
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7628
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,4402
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,21
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87

Wie bereits erwähnt (s. o.) lassen sich absolute Normalpotentiale für eine Halbzelle nicht messen. Es ist lediglich möglich, Potentialdifferenzen von zwei Halbzellen zu bestimmen. Eine Bezugselektrode ist daher nötig.

Man hat sich für die Standardwasserstoffelektrode entschieden (Abb. 10.3). Ein platinisiertes Platinblech taucht in eine saure Lösung mit $\text{pH} = 0$ ($c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$). Das Platinblech wird von Wasserstoffgas mit dem Druck $p(\text{H}_2) = 1,013 \text{ bar}$ umspült. Dieser Elektrode wird willkürlich der Wert 0 V zugewiesen.

Misst man nun viele verschiedene Halbzellen gegen die Standardwasserstoffelektrode, erhält man Potentialdifferenzen, die in der Spannungsreihe (Tab. 10.1) niedergelegt sind. In Wahrheit stehen also in der Spannungsreihe ΔE^0 -Werte! Konventionsgemäß lässt man bei diesen Halbreaktionen das Δ weg, was die Übersicht bei Rechnungen erhöht.

Wir kommen zurück auf die beiden Reaktion vom Beginn dieses Abschnitts und ergänzen die Reduktionspotentiale:



Wir haben gesehen, dass der Gesamtvorgang $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ durch Umkehren der Zink-Halbreaktion und anschließendes Addieren zur Kupfer-Halbreaktion ($[\text{R } 10.6] + (-[\text{R } 10.5])$)

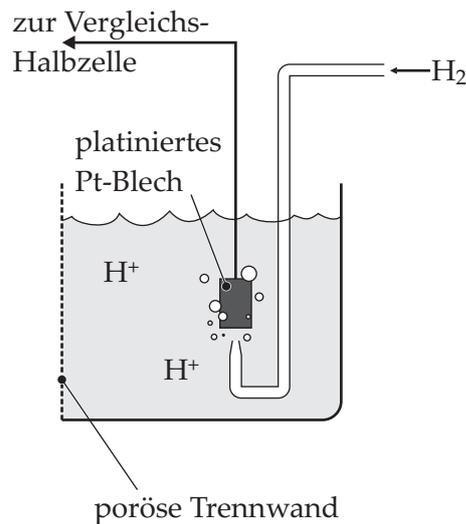


Abbildung 10.3: Wasserstoffelektrode. Bei $T = 298,15 \text{ K}$, $c(H^+) = 1 \text{ mol/L}$ und $p(H_2) = 1,013 \text{ bar}$ spricht man von der Standardwasserstoffelektrode. Es ist festgelegt: $E^0(2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2) = 0 \text{ V}$.

beschrieben wird. Das Standardpotential für die Zink-Halbzelle bekommt dadurch ein negatives Vorzeichen: $E^0 = -(-0,763 \text{ V})$. So wie die beiden Halbreaktionen addiert wurden, werden nun die Standardpotentiale addiert:

$$EMK = \Delta E^0 = E_{Cu}^0 + (-E_{Zn}^0) \quad (10.1)$$

$$= E_{Cu}^0 - (+E_{Zn}^0) \quad (10.2)$$

Eselsbrücke:

$$= E_{Kathode}^0 - E_{Anode}^0 \quad (10.3)$$

$$= E_{edel}^0 - E_{unedel}^0 \quad (10.4)$$

$$= +0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) \quad (10.5)$$

$$= +1,100 \text{ V} \quad (10.6)$$

Die EMK für den umgekehrten Vorgang $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ (hier ist jetzt die Zn die Kathode) ist

$$\Delta E^0 = E_{Zn}^0 + (-E_{Cu}^0) \quad (10.7)$$

$$= -1,100 \text{ V} \quad (10.8)$$

Wir sehen nun folgendes: Für die freiwillig ablaufende Reduktion von Cu^{2+} durch Zn erhalten wir eine positive EMK, für die nicht freiwillig ablaufende Oxidation von Cu durch Zn^{2+} ist die EMK negativ. Die „Freiwilligkeit“ einer Reaktion wird durch die Freie Enthalpie ΔG beschrieben. Es gilt:

Zusammenhang zwischen den Vorzeichen von ΔG und ΔE

$$\Delta G < 0 \Leftrightarrow \Delta E > 0$$

$$\Delta G = 0 \Leftrightarrow \Delta E = 0$$

$$\Delta G > 0 \Leftrightarrow \Delta E < 0$$

Der exakte Zusammenhang zwischen ΔG und ΔE lässt sich aus der physikalischen Definition der elektrischen Arbeit W_{el} ableiten:

$$W_{\text{el}} = q \cdot U \quad (10.9)$$

wobei q eine Ladung, z. B. die Ladung eines Elektrons $q = -e = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ und U die elektrische Spannung (Potentialdifferenz) darstellt. Wir identifizieren ΔG als (elektro-)chemische Arbeit und ΔE als elektrische Spannung. Wir müssen uns auf eine Ladung einigen; als Chemiker interessiert uns das Verhalten einer einzigen Ladung nicht so sehr wie das Verhalten vieler Ladungen, z. B. von 1 mol Elektronen. Weiterhin werden bei einigen Redox-Reaktionen unter Umständen mehrere Elektronen übertragen (bei der Reduktion von MnO_4^- zu Mn^{2+} beispielsweise fünf); die Anzahl der übertragenen Elektronen wird mit z bezeichnet. Wir tragen alles zusammen und formulieren

$$\Delta G = z \cdot (-e) \cdot N_{\text{A}} \cdot \Delta E \quad (10.10)$$

Wir sortieren um:

$$\Delta G = -z \cdot e \cdot N_{\text{A}} \cdot \Delta E \quad (10.11)$$

Das Produkt der beiden Konstanten e und N_{A} ergibt eine neue Konstante, die FARADAY-Konstante F :

$$e \cdot N_{\text{A}} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (10.12)$$

$$= 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad (10.13)$$

$$= F \quad (10.14)$$

Fertig ist der Zusammenhang! Und die Vorzeichen stimmen auch!

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (10.15)$$

Zusammenhang zwischen ΔG und ΔE

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (10.16)$$

Insbesondere gilt für die Standardzustände

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad (10.17)$$

mit der FARADAY-Konstanten

$$F = e \cdot N_A \quad (10.18)$$

$$= 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad (10.19)$$

Beispiel 10.9: Blei, Blei(IV)-oxid und Blei(II)-sulfat

Wir betrachten noch folgende Reaktionen:



Wir wissen es nicht besser und rechnen [R 10.7] – [R 10.8]:



Wir gehen von Standardzuständen aus. Damit ergibt sich für die EMK:

$$\begin{aligned} \Delta E^0 &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 - E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 \\ &= -0,3588 \text{ V} - (+1,682 \text{ V}) \\ &= -2,041 \text{ V} \end{aligned}$$

Wir erkennen, dass ΔE^0 negativ ist, also die umgekehrte Reaktion stattfindet. Die Umkehrreaktion findet Anwendung in Bleiakkumulatoren in Kraftfahrzeugen. Sechs solcher Galvanischer Zellen in Reihe geschaltet ergeben dann eine Gesamtspannung von 12 V.

10.5 NERNST-Gleichung

Wie lässt sich die EMK nun ausrechnen, wenn die beteiligten Reaktanden nicht in ihren Standardzuständen vorliegen oder wenn die Reaktion nicht bei Raumtemperatur abläuft?

Aus der Thermodynamik gilt der folgende Zusammenhang zwischen ΔG und ΔG^0 (ohne Herleitung, da diese den Rahmen sprengen würde; glauben Sie mir es bitte einfach):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (10.20)$$

R ist die Gaskonstante, T die Temperatur und Q der Reaktionsquotient. Q ist schlicht und ergreifend der Bruch, der im MWG erscheint. Für den Fall, dass das System im Gleichgewicht ist, gilt der bekannte Zusammenhang $Q = K$. Sie sehen also: nichts Neues!

Und jetzt wird's gut: Einsetzen von Gl. (10.16) und Gl. (10.17) in Gl. (10.20) liefert

$$-z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 + RT \ln Q \quad (10.21)$$

und nach Teilen durch $-zF$ auf beiden Seiten

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (10.22)$$

NERNSTSche Gleichung

Gl. (10.22) wird als NERNSTSche Gleichung bezeichnet:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln Q \quad (10.22)$$

Gl. (10.22) gilt uneingeschränkt für jeden Redoxvorgang (auch für Halbzellen – dann verschwinden die „ Δ “s) für beliebige Konzentration, Drücke und Temperaturen! Alle anderen Formen, die in Lehrbüchern auftauchen, sind umgeformte Spezialfälle von Gl. (10.22)!

Einen Spezialfall möchte ich Ihnen dennoch ans Herz legen: Man kann die Konstanten R und F zusammenfassen, für T eine Temperatur von 298,15 K einsetzen und den natürlichen in den dekadischen Logarithmus (Logarithmenregel!) umrechnen (z lassen wir unberührt):

$$\frac{RT}{F} \ln Q = \frac{8,314\,51\text{ J}/(\text{mol K}) \cdot 298,15\text{ K}}{96\,485\text{ C/mol}} \cdot \ln 10 \cdot \lg Q \quad (10.23)$$

$$= 0,0592 \frac{\text{J}}{\text{C}} \lg Q \quad (10.24)$$

Weil $1\text{ J/C} = 1\text{ V}$ ist:

$$= 0,0592\text{ V} \lg Q \quad (10.25)$$

Es ergibt sich schließlich:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592\text{ V}}{z} \lg Q \quad (10.26)$$

Beispiel 10.10: DANIELL-Element in der NERNSTSchen Gleichung bei Standardzuständen

Wir überprüfen die NERNSTSche Gleichung anhand des DANIELL-Elements:



Es ergibt sich für Q :

$$Q = \frac{c(\text{Cu}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Zn})}$$

und weil $c(\text{Cu}) = c(\text{Zn}) = 1$:

$$Q = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

Und, wie gehabt:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

Beim DANIELL-Element gilt $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$:

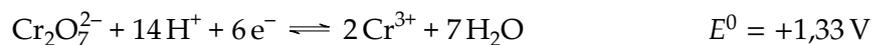
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg 1 \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \\ &= 1,100 \text{ V} \end{aligned}$$

Beispiel 10.11: DANIELL-Element in der NERNSTSchen Gleichung bei Nicht-Standardzuständen

Wir modifizieren das DANIELL-Element: $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 1,2 \text{ mol/L}$:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1,2 \text{ mol/L}}{0,05 \text{ mol/L}} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg 24 \\ &= 1,100 \text{ V} - 0,041 \text{ V} \\ &= 1,059 \text{ V} \end{aligned}$$

Reaktionen, in denen H^+ - oder OH^- -Ionen stehen, sind vom pH-Wert abhängig. Beim Blasröhrchen hatten wir folgende Halbreaktion:



Für das Halbzellenpotential ergibt sich

$$E = E^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}$$

Der Einfachheit halber nehmen wir $c(\text{Cr}^{3+}) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \text{ mol/L}$ an:

$$E = 1,33 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{c^{14}(\text{H}^+)}$$

Für $\text{pH} = 0$ ($c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$) ergibt sich:

$$\begin{aligned} E &= 1,33 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{(1 \text{ mol/L})^{14}} \\ &= 1,33 \text{ V} \end{aligned}$$

Für $\text{pH} = 14$ ($c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol/L}$) ergibt sich:

$$\begin{aligned} E &= 1,33 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{(10^{-14} \text{ mol/L})^{14}} \\ &= 1,33 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{(10^{-196})} \\ &= 1,33 \text{ V} - 1,934 \text{ V} \\ &= -0,604 \text{ V} \end{aligned}$$

Im stark alkalischen Milieu ändert sich das Vorzeichen der EMK, das starke Oxidationsmittel Dichromat wird bei hohen pH-Werten zum Reduktionsmittel!

Zum Schluss berechnen wir noch die Potentiale der Standardwasserstoffelektrode bei $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 14$:

$$E = E^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{c(\text{H}^+)}$$

$\text{pH} = 7$:

$$\begin{aligned} E &= 0 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{10^{-7}} \\ &= -0,4144 \text{ V} \end{aligned}$$

$\text{pH} = 14$:

$$\begin{aligned} E &= 0 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{10^{-14}} \\ &= -0,829 \text{ V} \end{aligned}$$

Anhang A

Errata

Trotz großer Sorgfalt haben sich in der ersten Version dieses Skriptes einige Fehler eingeschlichen. Einige davon sind harmlos bis lustig, andere wiederum gefährlich, da sie sehr subtil sind und möglicherweise gar nicht so richtig wahrgenommen werden.

Auf vier dieser gefährlichen Fehler möchte ich hier explizit hinweisen. Die folgende Tabelle zeigt in der linken Spalte den Fehler (erste Version des Skriptes) und in der rechten die korrigierte Version (dieses Skript).

Falsch	Richtig
Seite 52, Abschnitt 7.7.1: „[...] Der Kurvenabschnitt zwischen der festen und der flüssigen Phase wird als Dampfdruckkurve von Eis bezeichnet. [...]“	Seite 54: „[...] Der Kurvenabschnitt zwischen der festen und der gasförmigen Phase wird als Dampfdruckkurve von Eis bezeichnet. [...]“
Seite 74, blauer Kasten über CO: „[...] das Sauerstoffatom bekommt eine negative formale Ladung (\ominus) [...]“	Seite 74: „[...] das Sauerstoffatom bekommt eine positive formale Ladung (\oplus) [...]“
Seite 80, unterhalb der Abb. 8.10: „Die Bindung σ_{2s} wird durch die Elektronen im σ_{1s}^* -Orbital aufgehoben, [...]“	Seite 79: „Die Bindung σ_{2s} wird durch die Elektronen im σ_{2s}^* -Orbital aufgehoben, [...]“
Seite 96, Zeile 6: „[...] die Annahme $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c_0(\text{HA})$ gilt [...]“	Seite 94: „[...] die Annahme $c(\text{HA}) \approx c_0(\text{HA})$ gilt [...]“

Anhang B

Periodensystem

