

Chemie für Physiker

Sommersemester 2016

www.fh-muenster.de/juestel

>> Downloadportal >> Chemie für Physiker

Organisatorisches

- **Termine** **Mittwochs 12 bis 14 Uhr Raum D145**
 Donnerstags 14 bis 16 Uhr Raum D145

- **Umfang** **5 SWS bzw. 150 h**

 80 h Kontaktzeit (Vorlesung, Übungen, Praktikum)

 70 h Selbststudium (Vor- und Nachbereitung, Klausurvorbereitung)

- **Aufbau** **(1) Allgemeine Konzepte**
 (2a) Stoffchemie (2b) Organische Chemie

Praktikum

- **Blockveranstaltung am Ende des Semesters**
- **Vorbesprechung im Laufe des Aprils im Rahmen der Vorlesung**
- **Umfang: Drei Versuche**
 - **Gravimetrische Bestimmung des Nickelgehaltes**
 - **Säure-Base-Titration**
 - **Synthese eines Esters**

Chemie für Physiker

Inhalt

1. Einführung
2. Stoffe und Stofftrennung
3. Atome und Moleküle
4. Der Atomaufbau
5. Ionenbindung und Salze
6. Atombindung
7. Metallbindung
8. Chemisches Gleichgewicht
9. Säuren und Basen
10. Redoxvorgänge

Einführende Literatur

- **E. Riedel, Allgemeine und anorganische Chemie deGruyter, 7. Auflage 1999**
- **C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie Thieme, 8. Auflage 2003**
- **P.W. Atkins, J.A. Beran, Chemie – einfach alles Wiley-VCH, 2. Auflage 1998**
- **M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum, 1. Auflage 2004**
- **A. Arni, Grundkurs Chemie II, Organische Chemie, Wiley-VCH, 2. Auflage 1998**

Weiterführende Literatur

Anorganische Chemie

- E. Riedel, Anorganische Chemie, Verlag deGruyter
- A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Verlag deGruyter
- J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, Verlag deGruyter

Organische Chemie

- K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Organische Chemie, Wiley-VCH
- H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag
- K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH

Physikalische Chemie

- P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Wiley-VCH
- T. Engel, P. Reid, Physikalische Chemie, Pearson Studium
- G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH
- R. Brdica, Grundlagen der physikalischen Chemie, Wiley-VCH

1. Einführung

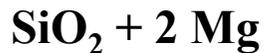
Was ist Chemie?

„Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen, von ihrem Aufbau, ihren Eigenschaften, und von den Umsetzungen, die andere Stoffe aus ihnen entstehen lassen“

(L. Pauling 1956)

Je nach Fragestellung wird in anorganische, organische, physikalische, ... Chemie unterschieden, wobei sich die einzelnen Disziplinen mitunter nur schwer abgrenzen lassen.

Beispiel



Chemischer Prozess

(z.B. Reduktion)

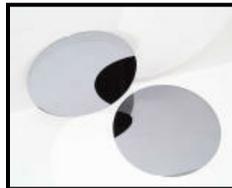


Natürliche Quarzkristalle



Physikalischer Prozess

(z.B. Rekristallisation)



12“ Wafer für die Halbleiterproduktion

1. Einführung

Auch der Mensch ist nur eine Ansammlung von Atomen bzw. Ionen.

Ein bisschen Statistik:

7×10^{27} Atome/Ionen

60 Elemente, davon 29 ‚positiv‘ für Leben und Gesundheit

<u>Element (Ordnungszahl)</u>	<u>Masse-%*</u>	<u>Atom-%*</u>	<u>Bedeutung</u>
-------------------------------	-----------------	----------------	------------------

Millionenfrage bei „Wer wird Millionär?“

Welches chemische Element macht mehr als die Hälfte der Masse des menschlichen Körpers aus?

- A) Kohlenstoff**
- C) Eisen**

- B) Sauerstoff**
- D) Kalzium**

1. Einführung

Auch der Mensch ist nur eine Ansammlung von Atomen bzw. Ionen.

Ein bisschen Statistik: 7×10^{27} Atome/Ionen

60 Elemente, davon 29 ‚positiv‘ für Leben und Gesundheit

<u>Element</u>	<u>OZ</u>	<u>Masse-%</u>	<u>Atom-%</u>	<u>Bedeutung</u>
Sauerstoff	8	65	24	Wasser, e ⁻ -Akzeptor, Oxidationsmittel
Kohlenstoff	6	18	12	wesentliches Element organischer Materie
Wasserstoff	1	10	62	Wasser, Elektronenmediator
Stickstoff	7	3	1,1	DNS, Aminosäuren
Kalzium	20	1,4	0,22	Knochen, Zähne
Phosphor	15	1,1	0,22	DNS, Energiespeicher, Knochen, Zähne
Kalium	19	0,25	0,033	Elektrolyte, Reizleitung
Schwefel	16	0,25	0,038	Aminosäuren, Vitamine, Hormone
Natrium	11	0,15	0,037	Elektrolyte, Reizleitung
Eisen	26	0,006	0,00067	Hämoglobin, Cytochrome

1. Einführung

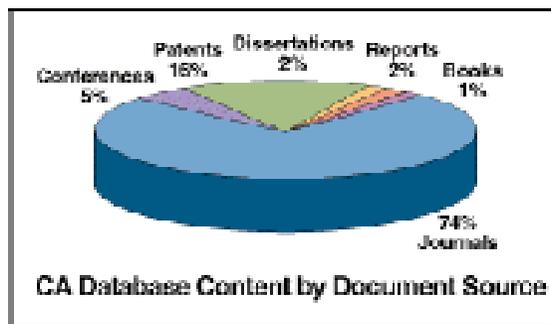
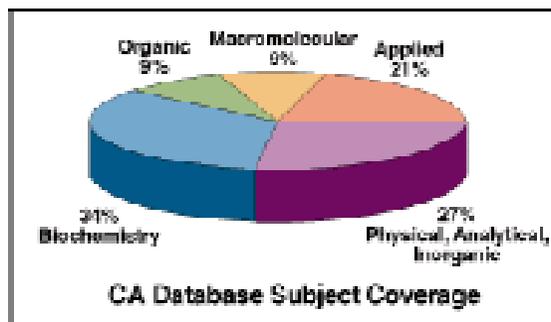
Die Chemie ist eine bis heute exponentiell wachsende Wissenschaft!

Anzahl der in den Chemical Abstracts (CA) referierten wissenschaftlichen Originalarbeiten bis 2016:

~ 42 Millionen Abstracts

Zeitliche Entwicklung der Veröffentlichungen pro Jahr

1830	400
1930	55.000
1985	460.000
1995	700.000
2001	755.000



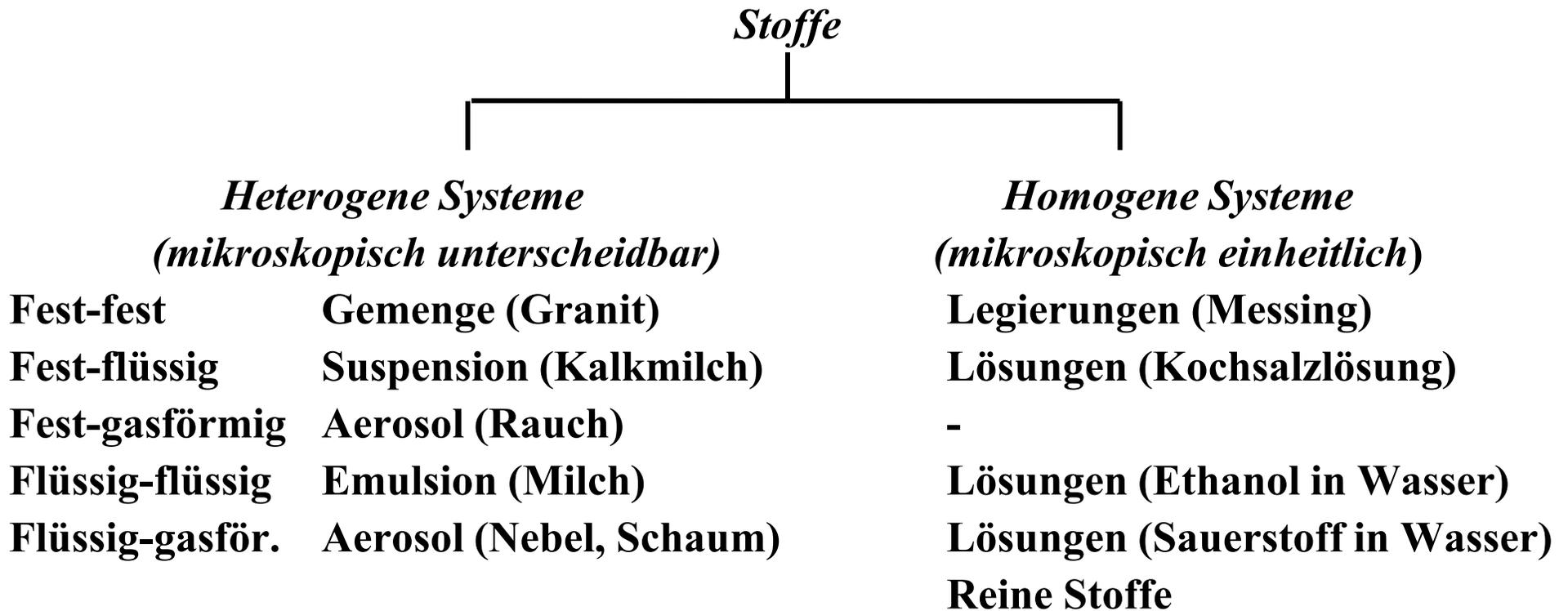
Mehr als 100 Mio. Verbindungen und 66 Mio. Protein- und DNA-Sequenzen in CA Datenbank registriert

Biosequenzen	41%
Polymere	3%
Legierungen	2%
Organische	47%
Anorganische	2%
Koordinationsverbindungen	5%

2. Stoffe und Stofftrennung

Als Stoffe bezeichnet man Körper, deren chemische und physikalische Eigenschaften von Größe und Gestalt bzw. Form unabhängig sind

Beispiel: Edelstahl → Bohrer, Messer, Rahmen, Schere, Schreibfeder....



2. Stoffe und Stofftrennung

Physikalische Trennung heterogener Systeme

1. Dichteunterschiede

fest-fest

Aufschlämmen (Goldwäscherei)

fest-flüssig

Sedimentation (1 G)

Zentrifugation (- 10^4 G)

flüssig-flüssig

Scheiden (Scheidetrichter)

2. Teilchengrößenunterschiede

fest-fest

Sieben

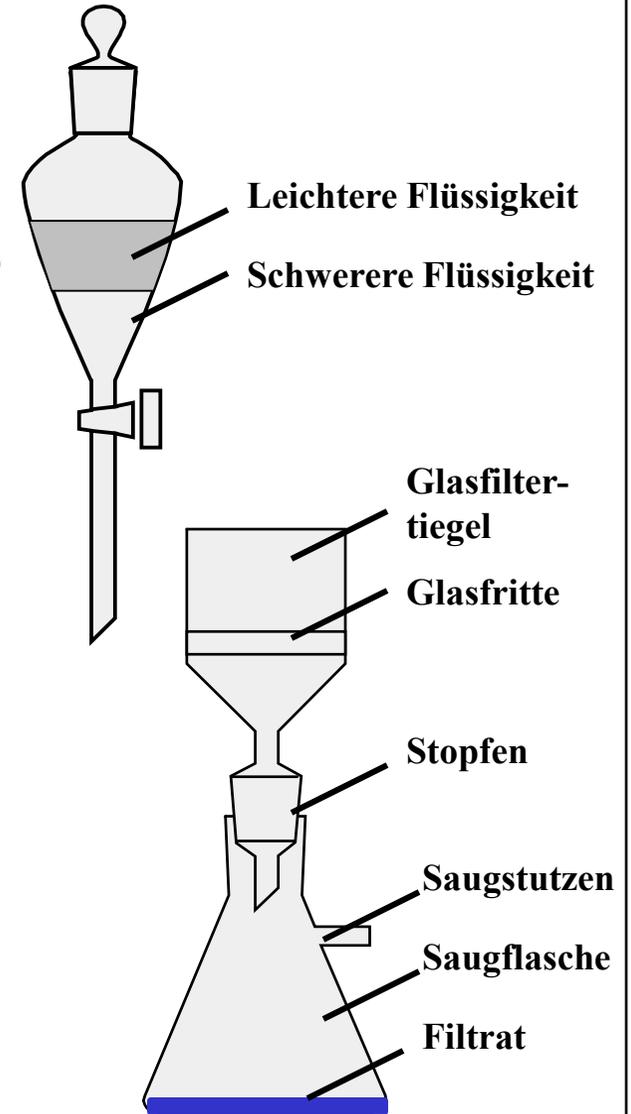
Sedimentation

fest-flüssig

Filtrieren (Glasfiltertiegel)

fest-gasförmig

Filtrieren (Luftfilter)



2. Stoffe und Stofftrennung

Zerlegung homogener Systeme

1. Physikalische Methoden

Verdampfen und Kondensation:

Destillation:

Abkühlen:

Kondensation und Verdampfen:

Adsorption und Desorption

Gaschromatografie

Flüssigkeitschromatografie

Papierchromatografie

Zentrifugation (von Gasen)

Meerwasser → Regenwasser

Ethanol/H₂O → Ethanol + H₂O

Salzlösungen → Salzkristalle

Luft → N₂, O₂, Edelgase

Lösung verdampfbarer Substanzen

Lösung fester Substanzen

Lösung fester Substanzen (β-Carotine)

$^{235/238}\text{UF}_6 \rightarrow ^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_6$

2. Chemische Methoden

Fällungsreaktionen

Gasreinigung

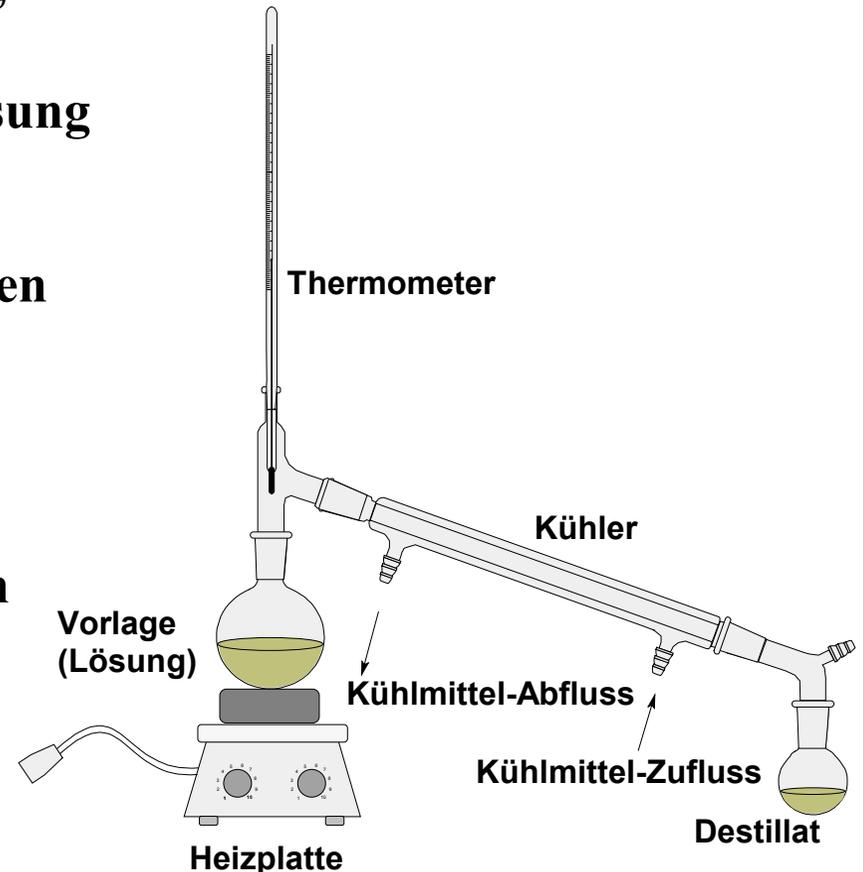
$\text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS} \downarrow + \text{Mg}^{2+} (\text{aq})$

Trocknung von Edelgasen oder N₂ über Phosphorpentoxid

$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4$

2. Destillation

- **Thermisches Trennverfahren u.a. für homogene Lösungen unter Ausnutzung von Siedetemperaturunterschieden der Komponenten**
- **Vollständige Trennung nur bei Substanzen, bei denen die zwischenmolekularen Kräfte der Reinstoffen gleich denen in der Lösung sind → Zeotrope Mischungen**
- **Bei geringeren zwischenmolekularen Kräften in der Mischung als in den Reinstoffen: Siedepunktminimum (Bsp: Ethanol/Wasser 95,6%/4,4%)**
- **Bei größeren zwischenmolekularen Kräften in der Mischung als in den Reinstoffen: Siedepunktmaximum (Bsp: Salpetersäure/Wasser 68%/32%)**



2. Stoffe und Stofftrennung

Einteilung der Stoffe

Heterogene Stoffe

Stoffaufbau aus verschiedenen Phasen

Homogene Stoffe

Stoffaufbau aus einer einzigen Phase

1. Lösungen

Phasenaufbau aus verschiedenen Molekülarten

2. Reine Stoffe

Phasenaufbau aus einer einzigen Molekülart

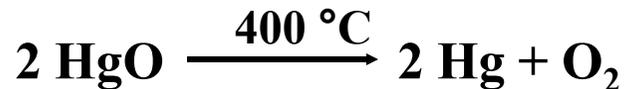
a. Verbindungen

Molekülaufbau aus verschiedenen Atomarten

b. Elemente

Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart

Alle chemischen Verbindungen lassen sich durch Dissoziationsprozesse bei genügend hohen Temperaturen in die einzelnen Elemente zerlegen:



3. Atome und Moleküle

Gliederung

- 3.1 Gesetz von der Erhaltung der Massen
- 3.2 Daltonsche Atomhypothese
- 3.3 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen
- 3.4 Relative Atommassen
- 3.5 Molare Massen
- 3.6 Absolute Atommassen

3.1 Gesetz von der Erhaltung der Massen

Bei allen chemischen Reaktion bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer konstant (L. Lavoisier 1774)

Experimentelle Bestätigung durch genaue Messungen der Masse von Edukten und Produkten (Hans Landolt, 1908) \Rightarrow Massenänderung $< 10^{-5}\%$

Aber: Chemische Reaktionen sind von Energieumsatz ΔE begleitet

Energie/Masse Äquivalenz:

$$E = mc^2$$

(A. Einstein 1915)

Stark exotherme Reaktion: $\Delta E = 500 \text{ kJ} \Rightarrow$ Massenänderung $\sim 10^{-9}\%$

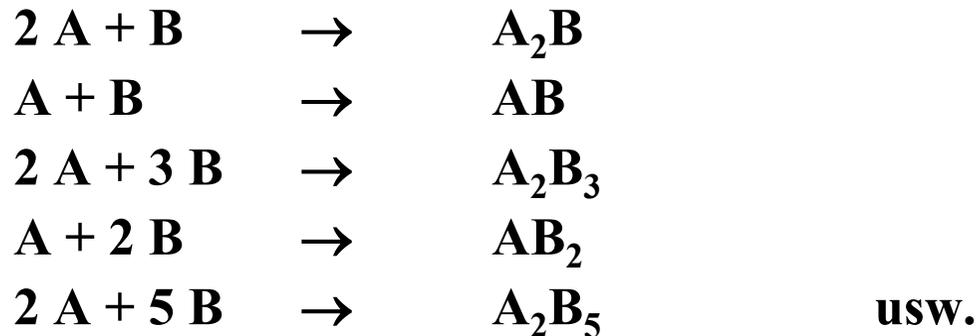
\Rightarrow Massenänderung bei chemischen Reaktionen liegen jenseits der erreichbaren Wägegenauigkeit

3.2 Daltonsche Atomhypothese

Atome als kleinste Teile der Materie (J. Dalton 1808)

1. Elemente sind nicht bis ins Unendliche teilbar, sondern bestehen aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den sogenannten Atomen
2. Alle Atome eines Elementes sind gleich (Masse und Gestalt)
3. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften

Verbindungen: Massen verschiedener Elemente in festen Verhältnissen zueinander



Relative Atommassen sind so nicht bestimmbar, da noch unbekannt ist, in welchem Zahlenverhältnis sich die Atome zu Verbindungen vereinigen

3.3 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Beobachtung an Gasen

Jeder Menge eines Stoffes entspricht, wenn der Stoff gasförmig ist oder sich verdampfen lässt, bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gasvolumen!

Stöchiometrische Massengesetze \Rightarrow Volumengesetze

\Rightarrow Das Volumenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender gasförmiger Elemente ist konstant und lässt sich durch einfache ganze Zahlen darstellen.

Beispiele

2 Volumina Wasserstoff + 1 Volumen Sauerstoff \rightarrow 2 Volumina Wasserdampf

1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Chlor \rightarrow 2 Volumina Chlorwasserstoff

3.4 Relative Atommassen

Die relativen Atommassen ergeben sich aus den experimentell bestimmten Massenverhältnissen bei chemischen Reaktionen (siehe Kapitel 3.2)

Beispiel: Wasser H_2O

Massenverhältnis: auf 1 ME Wasserstoff kommen 7.936 ME Sauerstoff

Atomzahlverhältnis: auf 2 ME Wasserstoff kommen 15.872 ME Sauerstoff

Definition eines Bezugspunkts notwendig:

Das Kohlenstoffisotop ^{12}C wurde 1961 von der IUPAC als Bezugspunkt gewählt und hat die relative Atommasse $A_r = 12.000 \text{ u}$

<u>Element</u>	<u>Rel. Atommasse A_r</u>
Wasserstoff	1.008 u
Chlor	35.453 u
Sauerstoff	15.999 u
Stickstoff	14.007 u
Kohlenstoff	12.011 u

Definition der Atommasseneinheit:

$$1 \text{ u} = 1/12 \text{ m}(^{12}\text{C}\text{-Atom})$$

Elemente bestehen aus mehreren Isotopen!

Kohlenstoff enthält z.B. auch ^{13}C und ^{14}C

$$A_r(\text{C}) > 12$$

3.5 Molare Massen

Die Menge in Gramm eines Elementes, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält stets die gleiche Zahl von Atomen, nämlich N_A Atome

Die Masse eines Mols nennt man die molare Masse M . Die Stoffmenge ergibt sich demnach zu:

$$n = m/M$$

Die entsprechende Teilchenzahl ist:

$$N = n \cdot N_A$$

M = Molare Masse [g/mol]

m = Masse [g]

n = Stoffmenge [mol]

N_A = Avogadro-Konstante [Teilchen/mol]

N = Teilchenzahl

Berechnung von molaren Massen:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \cdot 1.008 \text{ g/mol} + 15.999 \text{ g/mol} = 18.015 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2 M(\text{O}) = 12.011 \text{ g/mol} + 2 \cdot 15.999 \text{ g/mol} = 44.009 \text{ g/mol}$$

3.6 Absolute Atommassen

Die absoluten Atommassen ergeben sich aus der Division der molaren Massen durch die Avogadrozahl N_A

Bestimmung der Avogadrokonstante notwendig

$$\text{Dichte } \rho = \frac{m}{V} = \frac{4M(\text{Cu})}{N_A a^3} = 8.93 \text{ gcm}^{-3}$$

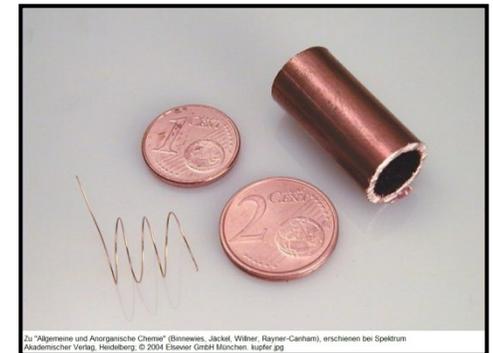
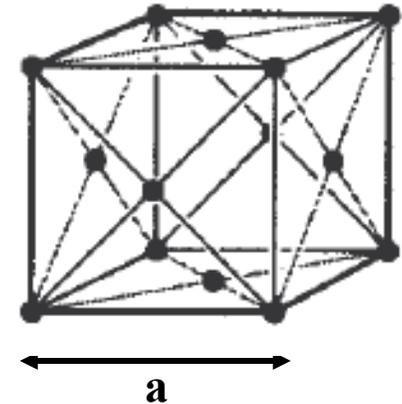
$$\Rightarrow N_A = \frac{4M(\text{Cu})}{\rho a^3} = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

a = Gitterkonstante von Cu = $3.62 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 3.62 \text{ \AA}$

Beispiel

$$\begin{aligned} m(^{12}\text{C}) &= M(^{12}\text{C})/N_A \\ &= 12.0 \text{ gmol}^{-1}/N_A \\ &= 1.99269 \cdot 10^{-23} \text{ g} \end{aligned}$$

Elementarzelle von Kupfer
(kubisch-flächenzentriert)



3.6 Absolute Atommassen

Die absoluten Atommassen lassen sich mit Hilfe der atomaren Masseneinheit u berechnen

Atomare Masseneinheit

$$1 \text{ u} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1.66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Element	Rel. Atommasse A_r	Molare Masse [g/mol]	Abs. Atommasse [10^{-24} g]
Wasserstoff	1.008 u	1.008	1.678
Chlor	35.453 u	35.453	58.871
Sauerstoff	15.999 u	15.999	26.567
Stickstoff	14.007 u	14.007	23.259
Kohlenstoff	12.011 u	12.011	19.945

In der Praxis werden nur relative Atom- und Molekülmassen bzw. Atom- und Molekulargewichte benutzt. Der Begriff Gewicht ist eigentlich unzulässig, da das Gewicht vom Schwerfeld abhängt, die Masse dagegen nicht.

4. Der Atomaufbau

Gliederung

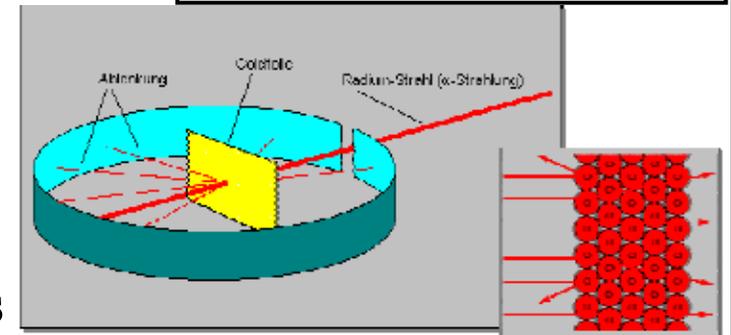
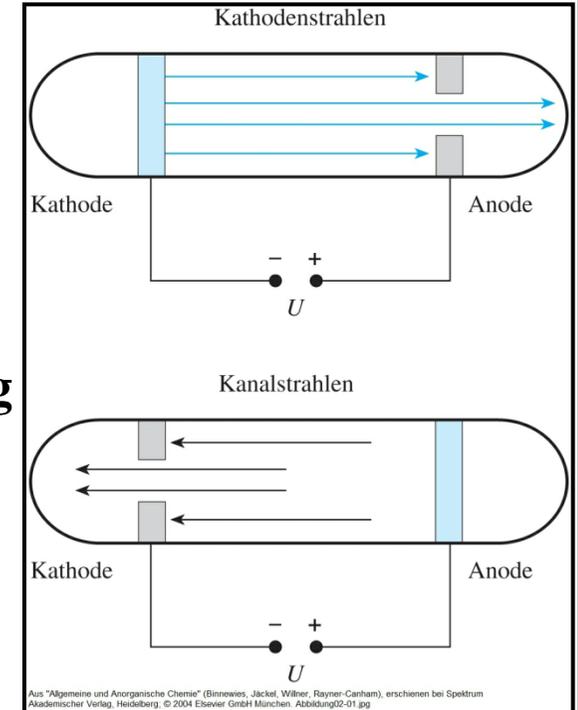
- 4.1 Elementarteilchen
- 4.2 Atomkerne und chemische Elemente
- 4.3 Isotope
- 4.4 Radioaktiver Zerfall
- 4.5 Kernreaktionen
- 4.6 Herkunft und Häufigkeit der Elemente
- 4.7 Quantentheorie nach Planck
- 4.8 Atomspektren
- 4.9 Bohr'sches Atommodell
- 4.10 Der Wellencharakter von Elektronen
- 4.11 Die Quantenzahlen
- 4.12 Energie der Orbitale
- 4.13 Aufbau des Periodensystems

4.1 Elementarteilchen

Elementarteilchen sind kleinste Bausteine der Materie, die aus nicht noch kleineren Einheiten zusammengesetzt sind

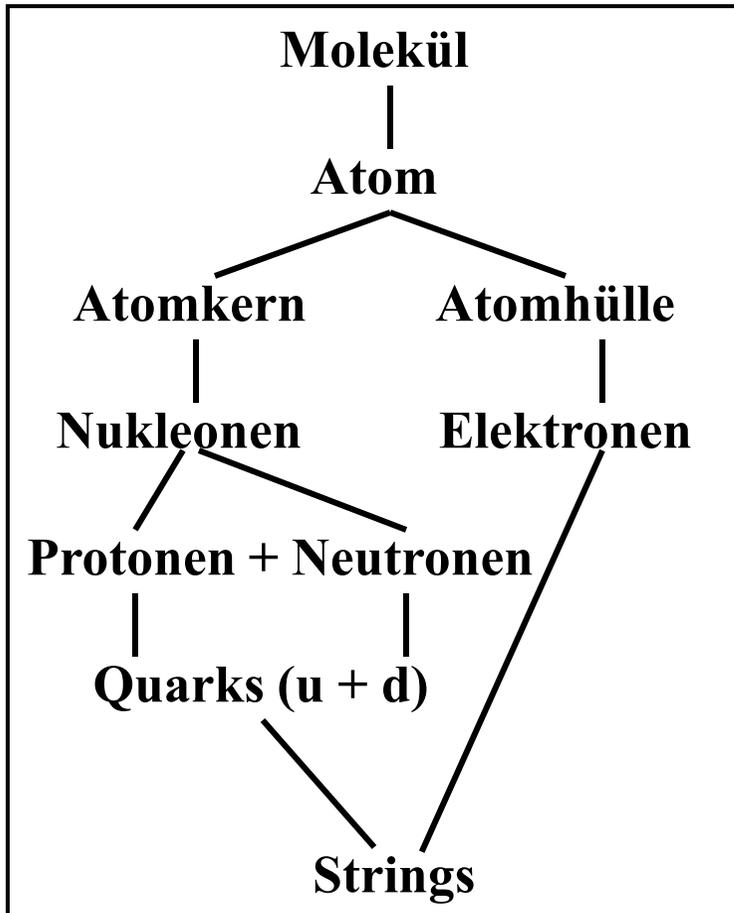
Historische Entdeckungen in der Teilchenphysik

1808	J. Dalton	Atomhypothese
1897	J.J. Thomson	Elektronen + Ionen
1909	R.A. Millikan	Bestimmung der Elementarladung
1913	E. Rutherford	Proton
1932	J. Chadwick	Neutron
1934	W. Pauli	Neutrino-Postulat (β -Zerfall)
1940		Mesonen, Baryonen
⋮		(Höhenstrahlung + Teilchenbeschleuniger)
1970		
1964	M. Gell-Mann	Quark-Postulat
1995	Fermi-Lab	Nachweis des Top-Quarks
2013	LHC	Nachweis des Higgs-Bosons



4.1 Elementarteilchen

Aufbau der Materie



Eigenschaften der atomaren Bausteine

Teilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	0.9109·10 ⁻²⁷ g 0.51 MeV	1.6725·10 ⁻²⁴ g 938.27 MeV	1.6725·10 ⁻²⁴ g 939.55 MeV
Ladung	-e -1.602·10 ⁻¹⁹ C	+e 1.602·10 ⁻¹⁹ C	0 0

Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Massen lassen sich gemäß $E = mc^2$ auch durch
Energien ausdrücken

mit $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bzw. $1 \text{ MeV} = 1.602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

4.2 Atomkerne und chemische Elemente

Ein chemisches Element besteht aus Atomkernen mit gleicher Protonenzahl (Kernladungszahl oder Ordnungszahl Z)

${}_1\text{H}$ 1 Proton
 ${}_2\text{He}$ 2 Protonen
 ${}_3\text{Li}$ 3 Protonen

Nomenklatur

Massenzahl	E	Ladung
Ordnungszahl		Atomzahl

Eindeutig durch Protonen- und Neutronenzahl charakterisierte Atomsorten heißen Nuklide

${}^1\text{H} = 1$ Proton
 ${}^2\text{H} = 1$ Proton + 1 Neutron (Deuterium)
 ${}^3\text{H} = 1$ Proton + 2 Neutronen (Tritium)
 ${}^4\text{He} = 2$ Protonen + 2 Neutronen

Die Ladung der Atome wird durch die Zahl der Elektronen bestimmt

Hydrogeniumkation $\text{H}^+ =$ 1 Proton
Wasserstoffatom $\text{H} =$ 1 Proton + 1 Elektron
Hydridanion $\text{H}^- =$ 1 Proton + 2 Elektronen

4.3 Isotope

Nuklide mit gleicher Protonenzahl und verschiedener Neutronenzahl heißen Isotope

Ordnungs- zahl	Element	Nuklid- symbol	Protonen- zahl	Neutronen- zahl	Nuklid- masse	Atomzahl- anteil
1	Wasserstoff H	^1H	1	0	1.0078	99.985
		^2H	1	1	2.0141	0.015
		^3H	1	2		Spuren
2	Helium He	^3He	2	1	3.0160	0.00013
		^4He	2	2	4.0026	99.99987
3	Lithium Li	^6Li	3	3	6.0151	7.42
		^7Li	3	4	7.0160	92.58
4	Beryllium Be	^9Be (Reinelement)	4	5	9.0122	100.0
5	Bor B	^{10}B	5	5	10.0129	19.78
		^{11}B	5	6	11.0093	80.22
6	Kohlenstoff C	^{12}C	6	6	12.0000	98.89
		^{13}C	6	7	13.0034	1.11
		^{14}C	6	8		Spuren

4.4 Radioaktiver Zerfall

Der radioaktive Zerfallsprozess folgt einer Kinetik 1. Ordnung, d.h. die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne dN/dt ist proportional zur Gesamtzahl der vorhandenen Kerne N

$$dN/dt = -k \cdot N \quad \text{mit } k = \text{Zerfallskonstante}$$
$$\Rightarrow dN/N = -k \cdot dt \quad \text{und } t = \text{Zeit}$$

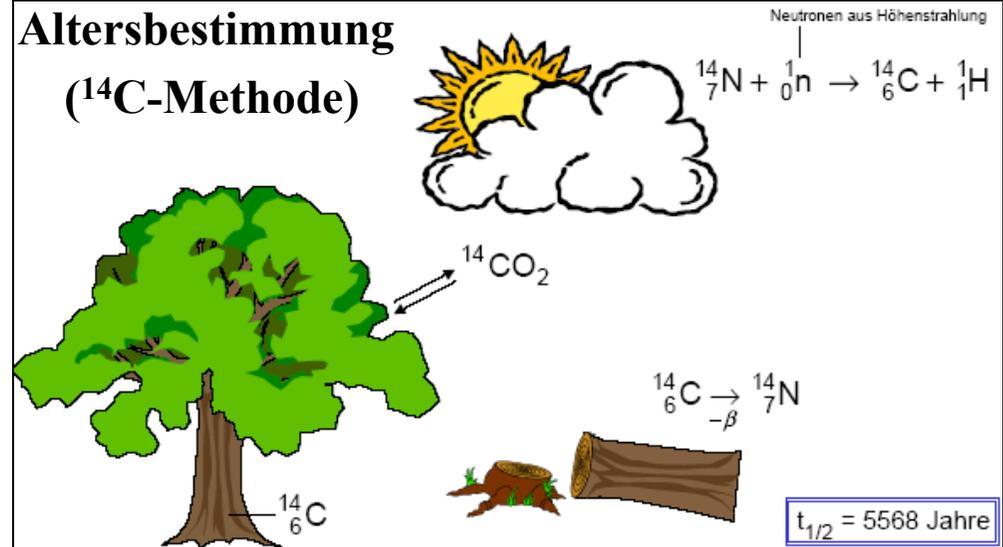
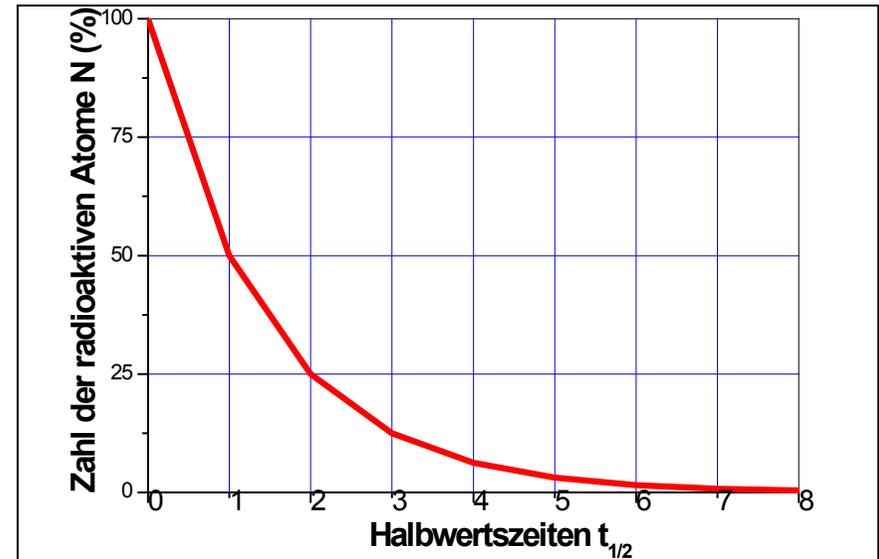
Integration ergibt:

$$\ln N - \ln N_0 = -k \cdot t$$
$$\Rightarrow \ln(N/N_0) = -k \cdot t$$
$$\Rightarrow N = N_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Halbwertszeit $t_{1/2}$: $N = N_0/2$

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

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0.693/k$$

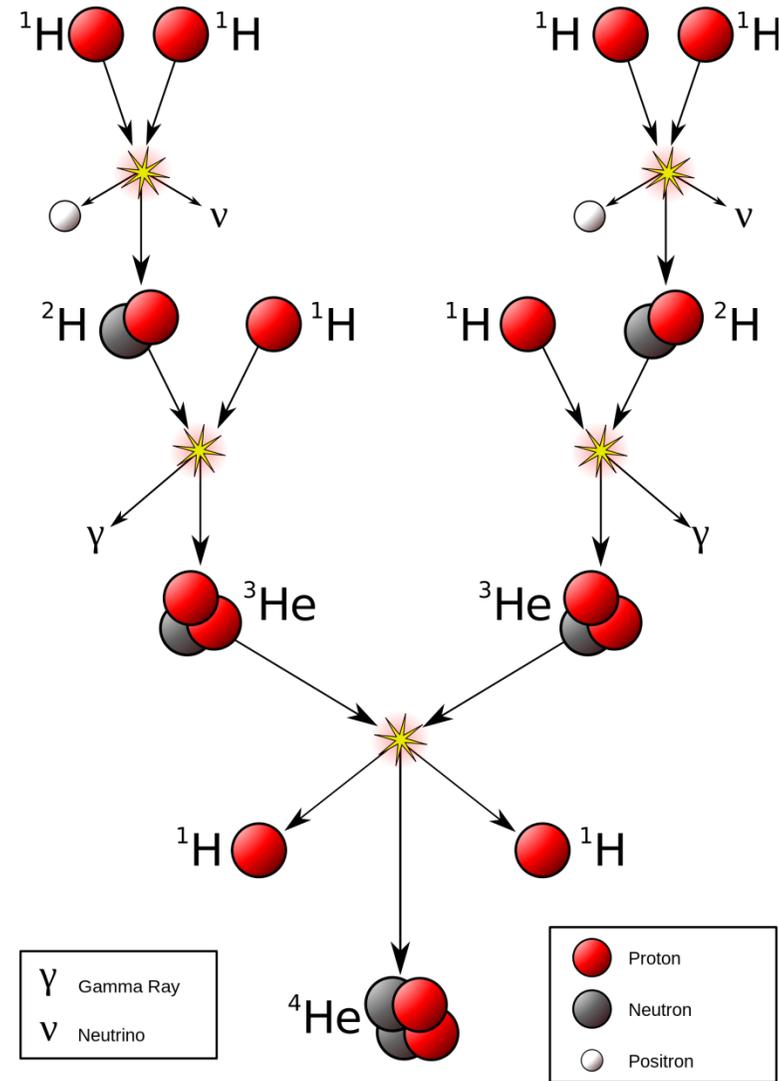


4.5 Kernreaktionen

Kernreaktionen stellen die Primärenergiequelle im Kosmos dar und sind für die Entstehung der Elemente verantwortlich

Kernfusion

- **Stellare Energieerzeugung**
(${}^1\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C}$)
- **Supernovaexplosionen**
- **Thermonukleare Waffen**
(${}^1\text{H} \rightarrow {}^4\text{He}$)



4.5 Kernreaktionen

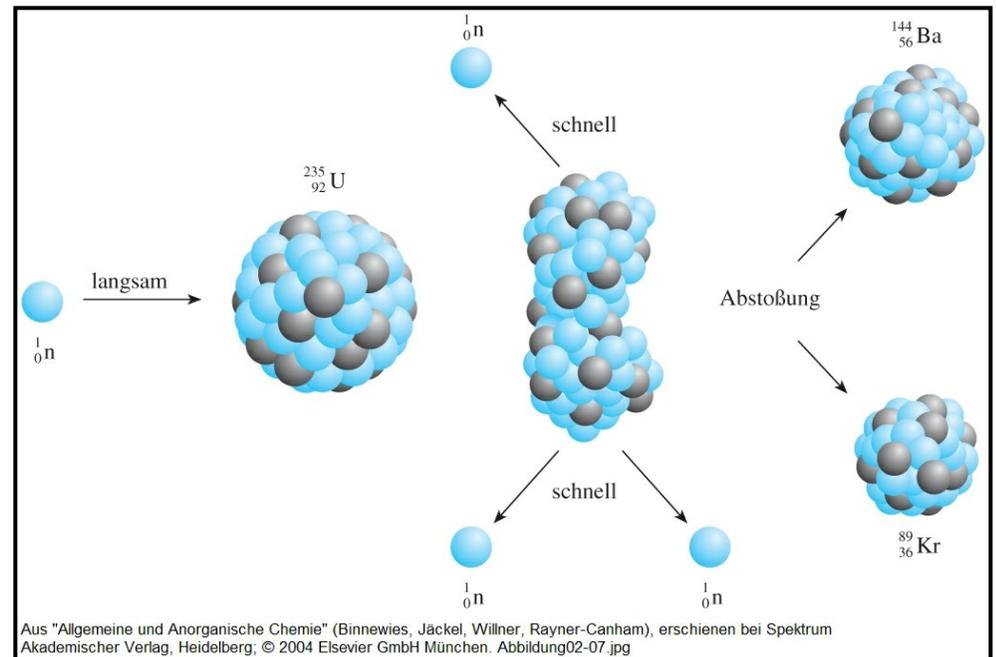
Kernspaltung

- Erdwärme (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K)
- Atomwaffen (^{235}U , ^{239}Pu)



1 g ^{235}U liefert $8.1 \cdot 10^7$ kJ, was der Energiemenge entspricht, die bei der Verbrennung von 2.4 t C frei wird!

- Kernkraftwerke (^{235}U , ^{239}Pu)



4.6 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Alle Elemente schwerer als Wasserstoff sind durch Kernfusionsprozesse entstanden

Urknall

$> 10^{10} \text{ K} \Rightarrow 90\% \text{ H, } 10\% \text{ He}$

Sterne

$> 1 \cdot 10^7 \text{ K} \Rightarrow$ Wasserstoffbrennen $4 \text{ } ^1\text{H} \rightarrow \text{}^4\text{He} + 2 \text{ e}^+ + \nu_e + 26.72 \text{ MeV}$

$> 1 \cdot 10^8 \text{ K} \Rightarrow$ Heliumbrennen $3 \text{ } ^4\text{He} \rightarrow \text{}^{12}\text{C} + \gamma + 7.28 \text{ MeV}$

$> 5 \cdot 10^8 \text{ K} \Rightarrow$ Kohlenstoffbrennen $\text{}^{12}\text{C} + \text{}^4\text{He} \rightarrow \text{}^{16}\text{O} + \gamma + 7.15 \text{ MeV}$

$\text{}^{16}\text{O} + \text{}^4\text{He} \rightarrow \text{}^{20}\text{Ne} + \gamma + 4.75 \text{ MeV}$

..... bis ^{56}Fe (energieärmster Kern)

Supernovae

$> 3 \cdot 10^9 \text{ K} \Rightarrow$ Bildung der schweren Elemente bis ^{256}Lr

(Beobachtet: 1054 Chinesen, 1572 T. Brahe, 1604 J. Kepler)

Heutige Verteilung der Elemente im Kosmos: 88.6% H, 11.3% He, 0.1% „Metalle“

4.6 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Die Häufigkeitsverteilung der Elemente in der irdischen Atmos-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre unterscheidet sich deutlich von der kosmischen Elementverteilung

Ursache: Differenzierungsprozesse

1. Bildung des Planetensystems

Zentrum: Sonne mit H und He

Peripherie: Planeten und Monde mit H, He und „Metallstaub“

2. Bildung der Planeten

Innere Planeten: klein mit geringer Schwerkraft \Rightarrow Elemente $>$ Li

Kern: schwere Elemente \Rightarrow Fe, Ni und andere Metalle

Kruste: leichte Elemente \Rightarrow Silicate, Aluminosilicate

Äußere Planeten: groß mit hoher Schwerkraft \Rightarrow leichte Elemente: H, He, CH₄, NH₃....

3. Entwicklung der Planetenatmosphären (primordiale \rightarrow heutige Atmosphäre)

Venus: CO₂/N₂/H₂O

CO₂/N₂

H₂O(g) \rightarrow 2 H \uparrow + O \uparrow

Erde: CO₂/N₂/H₂O

N₂/O₂/Ar

CO₂ \rightarrow Carbonate \downarrow

CO₂ \rightarrow C + O₂ (biol. Aktiv.)

H₂O(g) \rightarrow H₂O(l) (Ozeane)

Mars: CO₂/N₂/H₂O

CO₂/N₂

H₂O(g) \rightarrow H₂O(s) \downarrow



4.6 Herkunft und Häufigkeit der Elemente

Häufigkeit der Elemente in der Erdhülle (Atmos-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre) in Gewichtsprozent

Häufigkeit [wt-%]	Element(e)
48.9	O
26.3	Si
10 - 1	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
1 – 0.1 (1 ‰)	H, Ti, Cl, P
0.1 – 0.01	Mn, F, Ba, Sr, S, C, N, Zr, Cr
0.01 - 10 ⁻³	Rb, Ni, Zn, Ce, Cu, Y, La, Nd, Co, Sc, Li, Nb, Ga, Pb, Th, B
10 ⁻³ - 10 ⁻⁴ (1 ppm)	Pr, Br, Sm, Gd, Ar, Yb, Cs, Dy, Hf, Er, Be, Xe, Ta, Sn, U, As, W, Mo, Ge, Ho, Eu
10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵	Tb, I, Tl, Tm, Lu, Sb, Cd, Bi, In
< 10 ⁻⁵	Hg, Ag, Se, Ru, Te, Pd, Pt, Rh, Os, Ne, He, Au, Re, Ir, Kr....

von links nach rechts mit abnehmender Häufigkeit (A.F. Hollemann, N. Wiberg)

4.7 Quantentheorie nach Planck

Elektromagnetische Strahlung wird als Teilchenstrom beschrieben, wobei die Energie eines Teilchens nicht beliebige Werte annehmen kann, sondern ein Vielfaches eines Quants (kleinster Energiewert) ist (M. Planck 1900)

$$E = h\nu$$

mit $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancksches Wirkungsquantum)
und $\nu = \text{Frequenz [s}^{-1}\text{]}$

$$E = hc/\lambda$$

Lichtgeschwindigkeit: $c = \lambda\nu = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Die Energie eines Lichtquants (Photons) ist somit proportional zur Frequenz bzw. umgekehrt proportional zur Wellenlänge

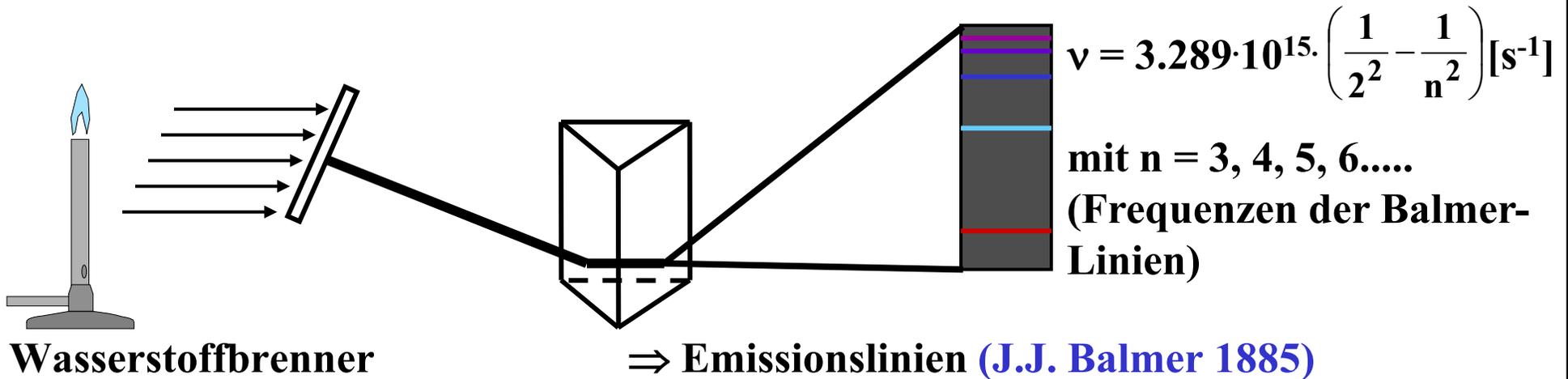
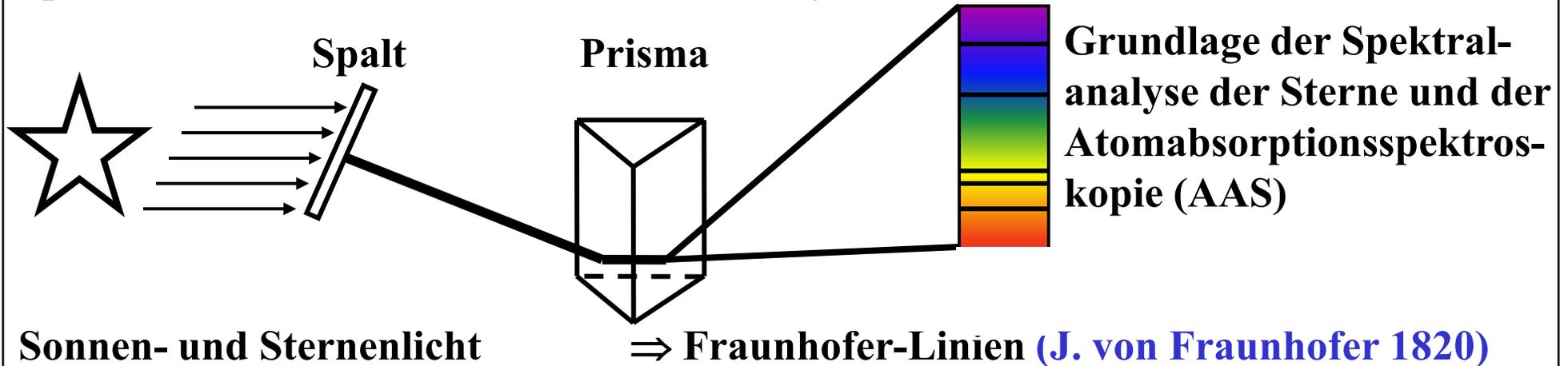
Berechnung der Photonenzahl für 1 W (1 Js^{-1}) Photonen der Wellenlänge 550 nm

Energie eines Photons: $E = hc/\lambda = hc/550 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J pro Photon}$

**\Rightarrow Anzahl Photonen: $\text{Gesamtenergie/Energie eines Photons}$
 $= 1 \text{ Js}^{-1} / 4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ Photonen s}^{-1}$**

4.8 Atomspektren

Bei der Zerlegung von Licht treten diskrete Absorptions- bzw. Emissionslinien im Spektrum auf (charakteristische Linien für jedes Element)

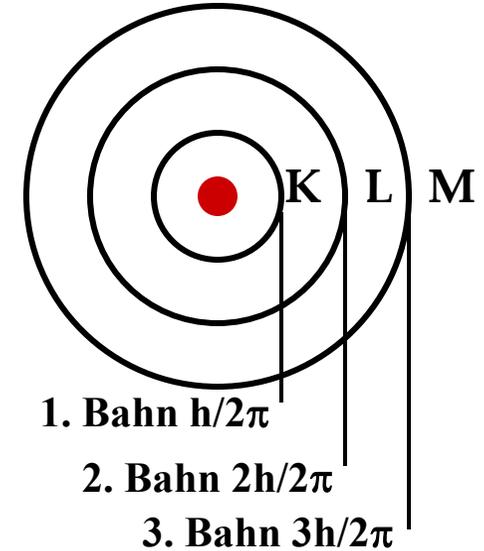


4.9 Bohrsches Atommodell

Erster Versuch zur Beschreibung der Elektronenhülle von Atomen (N. Bohr 1913)

Bohrs Modell für das H-Atom

- Kern viel schwerer als Elektron (\Rightarrow in Ruhe)
- Elektron (m_e, e) kreist um den Kern in einem Bahnradius r mit der Bahngeschwindigkeit v
- Elektron unterliegt der Zentrifugalkraft: $F_Z = m_e v^2 / r$
- Elektron wird vom Kern angezogen: $F_{el} = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$
- Für stabile Bahnen gilt: $F_Z = -F_{el}$



Bohrs Postulat

Nicht alle Bahnen sind erlaubt, sondern nur solche, bei denen der Bahndrehimpuls $L = m \cdot r \cdot v$ ein Vielfaches n des gequantelten Drehimpulses $h/2\pi$ ist

Energie des Elektrons

$$E_{n-\infty} = hcR_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$= -2.179 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ J} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

R_{∞} = Rydberg-Konstante (Ionisierungsenergie von Wasserstoff)

4.10 Der Wellencharakter von Elektronen

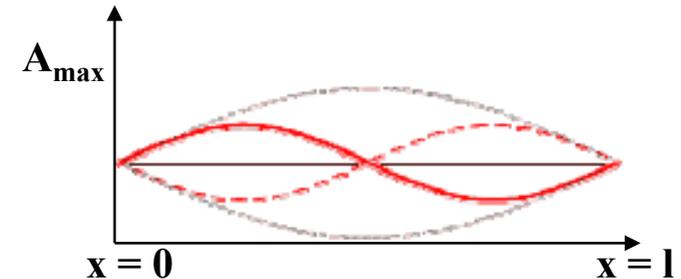
Jedes bewegte Teilchen besitzt auch Welleneigenschaften (L. deBroglie 1924)

Gleichsetzen von $E = hc/\lambda$ und $E = mc^2$ ergibt

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

deBroglie Wellenlänge

Schwingende Saite



Elektronen verhalten sich auf der Kreisbahn um den Kern wie eine stehende Welle (zeitlich unveränderliche Welle)

Bedingungen für eine stehende Welle

Kreisbahn: $n\lambda = 2\pi r$

$$\Rightarrow \frac{nh}{2\pi} = mvr$$

(Quantelung des Drehimpulses)

Saite: Amplitude $A = 0$ für $x = 0, 1$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{2 \cdot 1}{n+1} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 A(x)}{dx^2} + (2\pi\nu)^2 A(x) = 0$$

\Rightarrow **Eigenfunktionen:** $A(x) = A_{\max} \sin(2\pi\nu x + d)$

4.10 Der Wellencharakter von Elektronen

Elektronenwolken sind dreidimensional schwingende Systeme, deren mögliche Schwingungszustände dreidimensional stehende Wellen sind

Beschreibung der Welleneigenschaften des Elektrons durch E. Schrödinger 1927

Ortsabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x, y, z)] \cdot \Psi(x, y, z) = 0$$



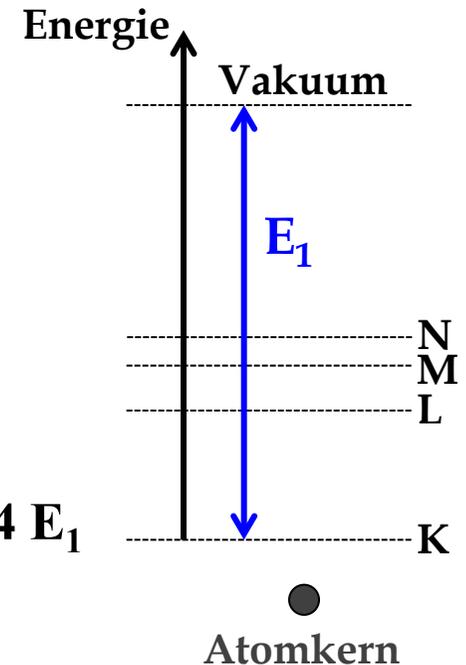
- **Homogene Differentialgleichung 2. Ordnung**
- **Lösungen sind Wellenfunktion $\psi(x,y,z)$ analog der Amplitudenfunktion bei der schwingenden Saite**
E = Gesamtenergie, V = potentielle Energie,
m = Masse des Elektrons, h = Planck'sches Wirkungsquantum
- **Bei den Wellenfunktionen $\psi(x,y,z)$ handelt es sich um e-Funktionen**

4.11 Die Quantenzahlen

Die drei Indizes der Lösungsfunktionen der Schrödinger-Gleichung werden als Quantenzahlen bezeichnet

Die erste Quantenzahl n wird als Hauptquantenzahl bezeichnet und definiert die verschiedenen Hauptenergieniveaus (Schalen) des Atoms (analog den Bahnen im Bohr'schen Modell)

laufende Nr.	Bezeichnung	Energie
$n = 1$	K-Schale	E_1 (Grundzustand)
$n = 2$	L-Schale	$1/4 E_1$
$n = 3$	M-Schale	$1/9 E_1 + 1/4 E_1$
$n = 4$	N-Schale	$1/16 E_1 + 1/9 E_1 + 1/4 E_1$
$n = 5$	O-Schale	$1/25 E_1 + 1/16 E_1 + 1/9 E_1 + 1/4 E_1$

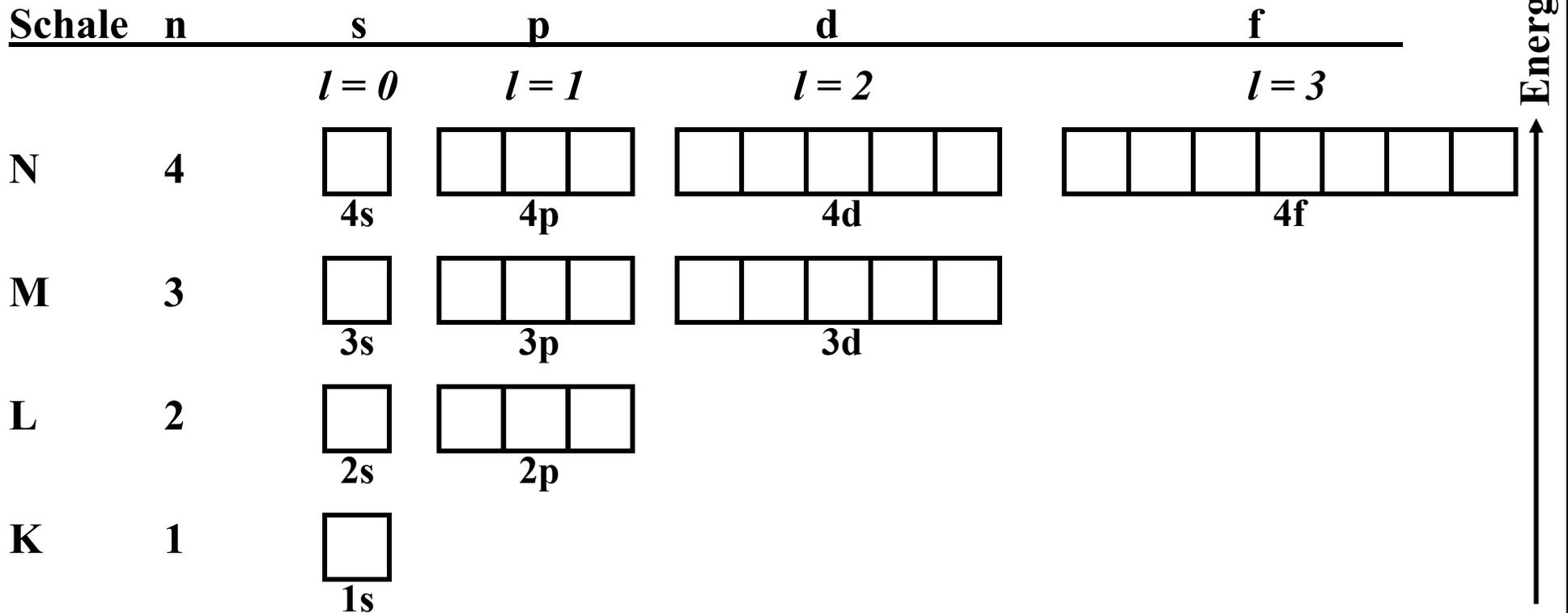


4.12 Energie und Besetzung der Orbitale

Atomorbitale wasserstoffähnlicher Atome (1 Elektron)

Alle Orbitale einer Schale besitzen die gleiche Energie (sind entartet)

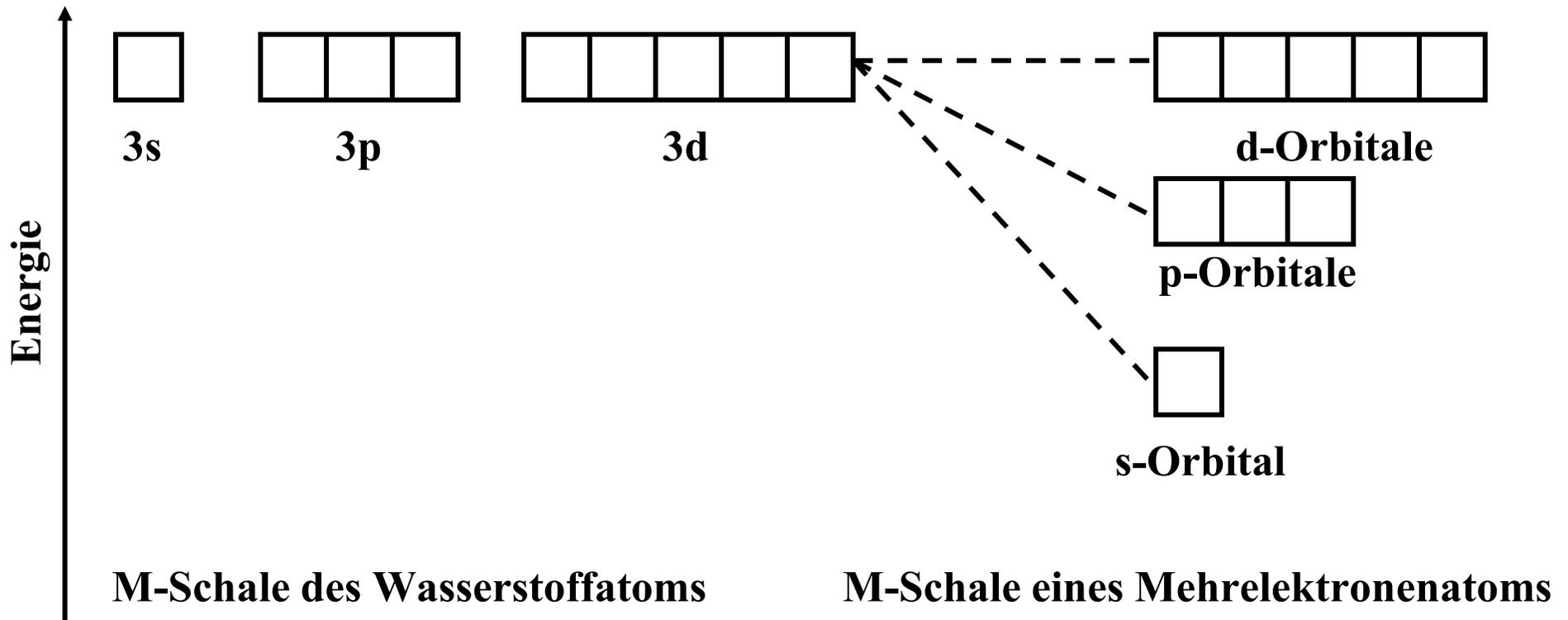
n = Hauptquantenzahl (Schale) l = Nebenquantenzahl (Drehimpulsquantenzahl)
(Form der Unterorbitale)



4.12 Energie und Besetzung der Orbitale

Mehrelektronenatome

Die Orbitale einer Schale besitzen nicht mehr dieselbe Energie (Aufhebung der Entartung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung)



4.12 Energie und Besetzung der Orbitale

Das Schema zur Besetzung der Unterschalen ergibt sich aus der Abhängigkeit der Energie der Unterschalen von der Ordnungszahl

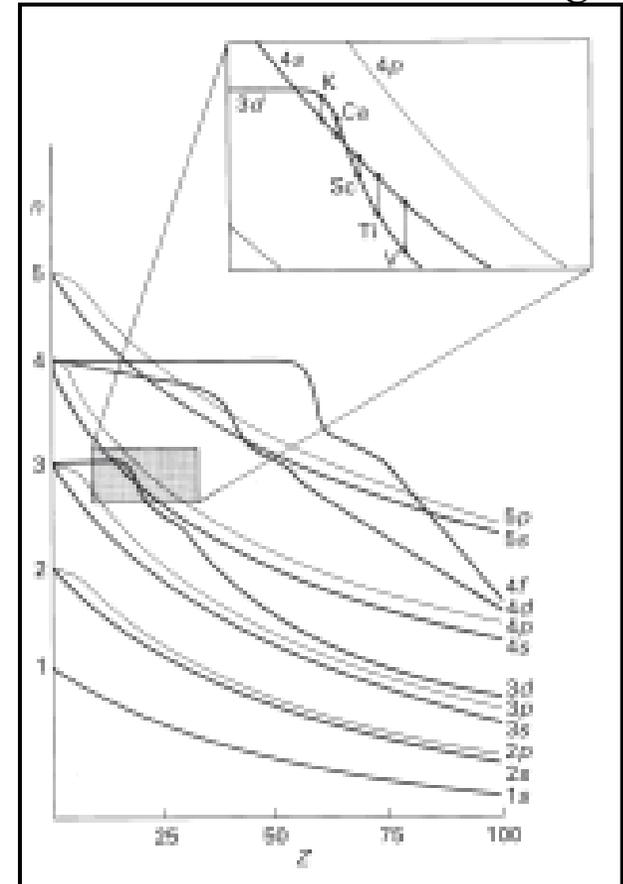
Schale

Q	7s	7p		
P	6s	6p	6d	
O	5s	5p	5d	5f
N	4s	4p	4d	4f
M	3s	3p	3d	
L	2s	2p		
K	1s			
	s	p	d	f

Unterschale

Beispiele: $1s2s2p3s3p$
 $1s2s2p3s3p4s3d4p5s$

Änderung der Energie der Unterschale mit wachsender Ordnungszahl



4.12 Energie und Besetzung der Orbitale

Die Besetzung der Zustände (Orbitale) mit Elektronen geschieht gemäß dem Pauli-Prinzip und der Hundschen Regel

Pauli-Prinzip (W. Pauli 1925)

In einem Atom dürfen keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen:



Hundsche Regel (F. Hund 1927)

Entartete, also energetisch gleichwertige, Orbitale gleichen Typs werden so besetzt, dass sich die maximale Anzahl ungepaarter Elektronen gleichen Spins ergibt:



Niedrigere Energie

Höhere Energie

4.13 Aufbau des Periodensystems

Bei der Auffüllung der Atomorbitale mit Elektronen kommt es zu periodischen Wiederholungen gleicher Elektronenanordnungen auf der jeweils äußersten Schale

Atom	Orbitaldiagramm	Elektronenkonfiguration	Gruppe
H	$\boxed{\uparrow}$	$1s^1$	
He	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$1s^2$	[He] Edelgase
Li	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^1$	[He]2s ¹ Alkalimetalle
Be	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$	$1s^2 2s^2$	[He]2s ² Erdalkalimetalle
B	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ \square \square	$1s^2 2s^2 2p^1$	[He]2s ² 2p ¹ Borgruppe
C	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$ \square	$1s^2 2s^2 2p^2$	[He]2s ² 2p ² Kohlenstoffgruppe
N	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	[He]2s ² 2p ³ Stickstoffgruppe
O	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	[He]2s ² 2p ⁴ Chalkogene
F	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	[He]2s ² 2p ⁵ Halogene
Ne	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	[Ne] Edelgase
	1s 2s 2p		

4.13 Aufbau des Periodensystems

Gruppen																						
1																	18					
1 H	2															13	14	15	16	17	2 He	1
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds									7				

Perioden

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7

Hauptgruppenelemente

Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)

Lanthanoiden, Actinoiden

s- und p-Block Elemente

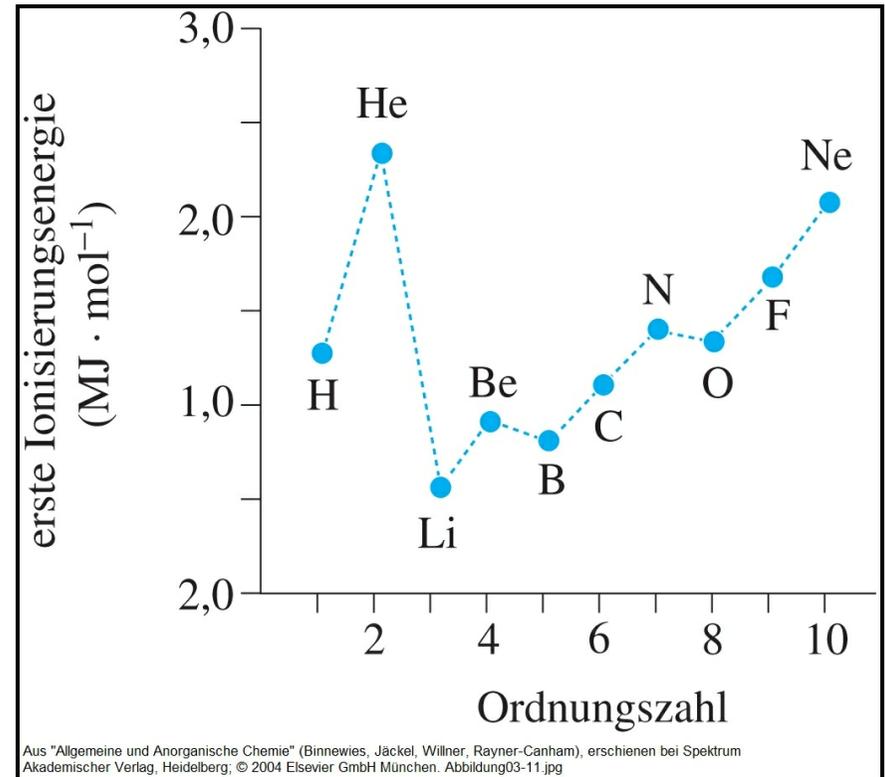
d-Block Elemente

f-Block Elemente

4.13 Aufbau des Periodensystems

Periodische Eigenschaften: Ionisierungsenergie

- Die Ionisierungsenergie I eines Atoms ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Niveau zu entfernen: $A \rightarrow A + e^-$ mit $+I$
- Sie ist für alle Elemente negativ, es kostet also immer Energie ein Elektron zu entfernen
- Sie nimmt innerhalb der Gruppen des PSE von oben nach unten ab (zunehmende Größe und Abschirmung)
- Sie nimmt innerhalb der Perioden des PSE mit steigender Ordnungszahl zu (aber nicht monoton)



4.13 Aufbau des Periodensystems

Periodische Eigenschaften: Elektronenaffinität

- Die Elektronenaffinität E_A eines Atoms ist die Energie, die frei wird, wenn es ein Elektron aufnimmt
 $A + e^- \rightarrow A^-$ mit $-E_A$
- In den meisten Fällen wird bei der Anlagerung eines Elektrons also Energie frei
- Ihre Größe hängt von der Anziehungskraft des Kerns und von der Elektron-Elektron-Abstoßung ab
- Für die Anlagerung eines 2. Elektrons muss immer Energie aufgewendet werden, d.h. E_A ist positiv (Abstoßung zwischen e^- und A^-)

E_A in kJmol^{-1}

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-66	-6	-33	-128	~0	-147	-334	-6
Na							
-59							
K							
-55							
Rb							
-53							
Cs							
-52							

5. Ionenbindung und Salze

Gliederung

5.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

5.2 Ionenradien

5.3 Polarisierung und Kovalenz

5.4 Nomenklatur von Salzen

5.5 Ionische Strukturen

Steinsalz NaCl



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. steinsalz.jpg

Sylvin KCl



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. sylvin.jpg

5.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung von ausgeprägt metallischen Elementen mit ausgeprägt nichtmetallischen Elementen

metallischer Charakter und Radius nimmt ab

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

metallischer Charakter
und Radius nimmt zu

Bei einer Ionenbindung gehen Elektronen formal vollständig von Atomen einer Sorte auf Atome einer anderen Sorte über:



5.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

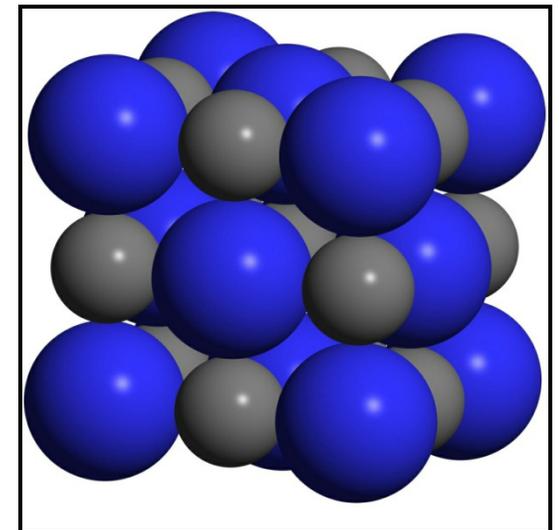
Typische Ionenverbindungen sind Alkalimetallhalogenide, z.B. Kochsalz NaCl

Makroskopische Eigenschaften

- **Harte und spröde Festkörper (aus Ionen aufgebaute Kristalle)**
- **Hohe Schmelzpunkte**
- **Niedrige elektrische Leitfähigkeit**
- **Schmelze hat hohe elektrische Leitfähigkeit**
- **(Gute) Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (H₂O)**
- **Lösungen sind elektrisch leitend**

Struktureller Aufbau

- **Aus kugelförmigen Kationen und Anionen bestehend**
- **Bindungskräfte sind ungerichtet**
- **Die Ionen versuchen eine möglichst dichte Anordnung zu bilden, wobei jedes Ion von möglichst vielen Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben ist**



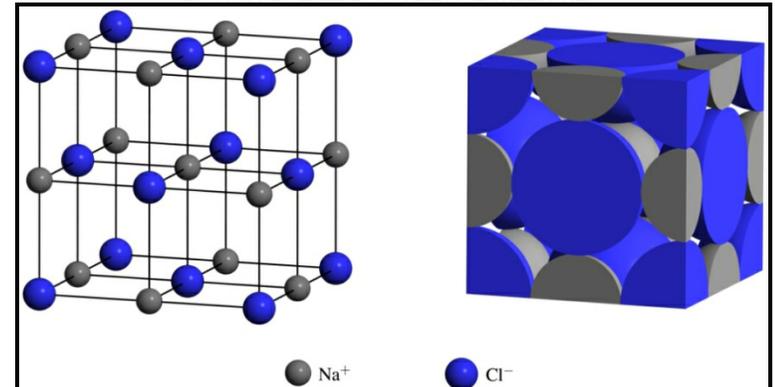
5.2 Ionenradien

Der Ionenradius hängt von der Stärke der Kern-Elektronen-Wechselwirkung ab

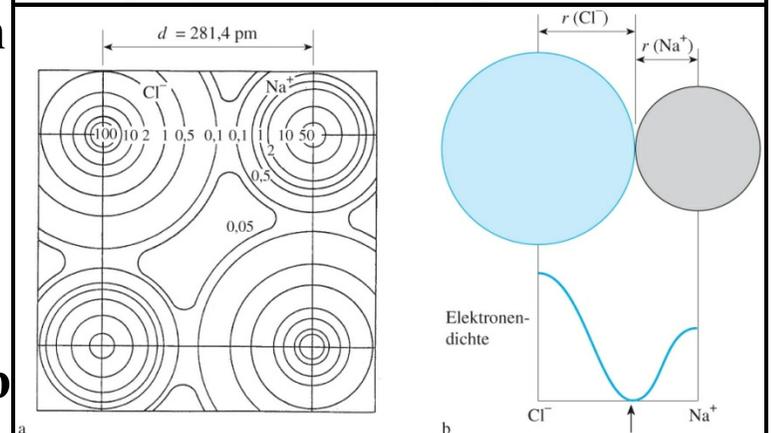
Trends

- **Kationen sind kleiner als Anionen**
- **In den Hauptgruppen nimmt der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zu**
 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$
- **Bei Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration nimmt der Radius mit zunehmender Ordnungszahl ab**
 $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} (1s^2 2s^2 2p^6)$
- **Gibt es von einem Element mehrere pos. Ionen, nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab**
 $\text{Fe}^{2+} (78 \text{ pm}) > \text{Fe}^{3+} (65 \text{ pm})$
 $\text{Pb}^{2+} (119 \text{ pm}) > \text{Pb}^{4+} (78 \text{ pm})$

NaCl-Kristallstruktur



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung04-14.jpg



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung04-01.jpg

5.3 Polarisierung und Kovalenz

Die Kationen ziehen die Elektronen der Anionen an, so dass die Anionen verzerrt (polarisiert) werden \Rightarrow Kovalenz bzw. kovalenter Bindungscharakter

Fajans Regeln für die Polarisierung

- 1. Ein Kation wirkt umso stärker polarisierend, je kleiner und je höher positiv geladen es ist**
- 2. Ein Anion wird umso leichter polarisiert, je größer es ist und je höher seine negative Ladung ist**
- 3. Polarisierung findet bevorzugt durch Kationen statt, die keine Edelgaskonfiguration haben**

Maß für das Polarisierungsvermögen

$$\text{Ladungsdichte} = \frac{\text{Ionenladung}}{\text{Ionenvolumen}} = \frac{\text{Formalladung} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} [\text{C}]}{\frac{4}{3} \pi \cdot \text{Ionenradius}^3 [\text{mm}^3]}$$

<u>Ion</u>	<u>r [pm]</u>	<u>[C/mm³]</u>
Na⁺	102	36
Al³⁺	54	729

(gilt für Koordinationszahl 6)

5.4 Nomenklatur von Salzen

Salzname = Kationenname + Anionenname

Bildung des Kationnamens

einatomig

Metallname + Oxidationsstufe

Cu⁺ Kupfer(I)

Cu²⁺ Kupfer(II)

mehratomig

Endung „-onium“

NH₄⁺ Ammonium

PH₄⁺ Phosphonium

Bildung des Anionennamens

Einatomig

Elementname + Endung „-id“

N³⁻ Nitrid

P³⁻ Phosphid

As³⁻ Arsenid

Sb³⁻ Antimonid

S²⁻ Sulfid

mehratomig

CN⁻ Cyanid

CO₃²⁻ Carbonat

ClO₄⁻ Perchlorat

CrO₄²⁻ Chromat

SO₃²⁻ Sulfit

6. Atombindung

Gliederung

6.1 Allgemeines

6.2 Lewis-Konzept

6.3 Dative Bindung

6.4 Atom- vs. Ionenbindung

6.5 Elektronegativität

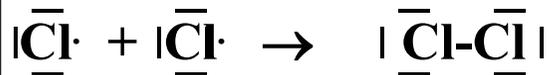
6.1 Allgemeines

Atombindungen (kovalente oder homöopolare Bindungen) sind gerichtete Wechselwirkungen zwischen Atomen, bei der zwischen den Atomen eine hohe Elektronendichte besteht.

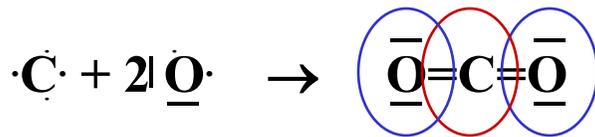
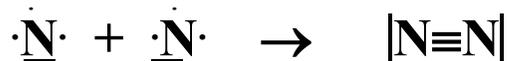
Sie tritt dann auf, wenn Nichtmetallatome miteinander eine chemische Bindung eingehen, wobei sich Moleküle bilden:



„Prinzip der Elektronenpaarbindung“



Gemeinsame Elektronenpaare werden beiden Bindungspartnern zugerechnet



Durch Bindung der ungepaarten Elektronen entstehen Einfach-, Zweifach- oder Dreifachbindungen

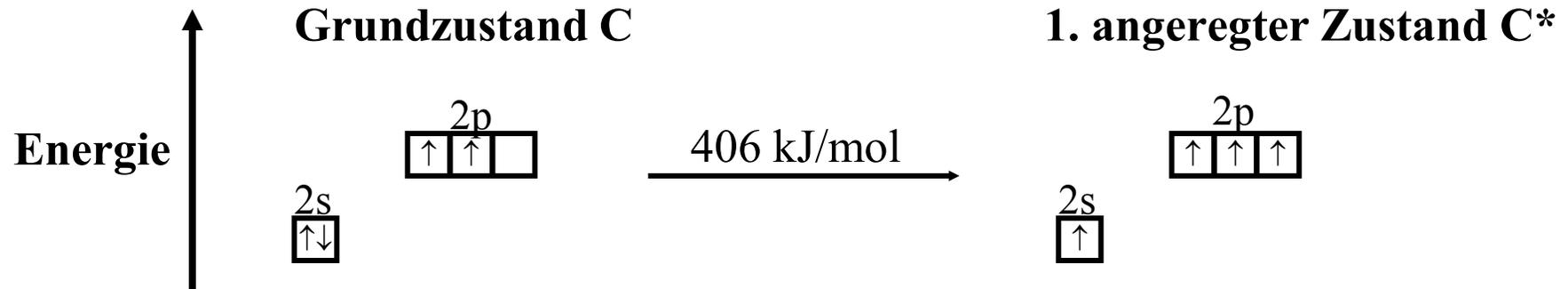
6.2 Lewis-Konzept

Die Lewis-Theorie besagt, dass jedes Atom in einem Molekül die Edelgaskonfiguration erreichen will, um einen stabilen Zustand zu erreichen

Wasserstoff	He-Konfiguration			
Andere Elemente	Ne/Ar/Kr/Xe-Konfiguration			⇒ Oktettregel
Hauptgruppe	4	5	6	7
2. Periode	C	N	O	F
3. Periode	Si	P	S	Cl
Elektronen- konfiguration	$\begin{array}{c} \text{s} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{p} \\ \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{s} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{p} \\ \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{s} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{p} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{s} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{p} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \end{array}$
Bindigkeit	2 (4)	3	2	1
Einfache Wasser- stoffverbindungen	CH₄ SiH₄	NH₃ PH₃	H₂O H₂S	HF HCl

6.2 Lewis-Konzept

Die 4-Bindigkeit des Kohlenstoffs entsteht durch die elektronische Anregung eines 2s-Elektrons



Atom/Ion	Elektronenkonfiguration			Bindig- keit	Außenelektronen im Bindungszustand	Beispiele
	1s	2s	2p			
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\square \square \square$	1	2	LiH
Be*	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow \square \square$	2	4	BeCl ₂
B*	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow \uparrow \square$	3	6	BF ₃
B ⁻ , C*, N ⁺	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	4	8	BF ₄ ⁻ , CH ₄ , NH ₄ ⁺
N, O ⁺	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	3	8	NH ₃ , H ₃ O ⁺
O, N ⁻	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	2	8	H ₂ O, NH ₂ ⁻
O, F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	1	8	OH ⁻ , HF
O ²⁻ , F ⁻ , Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	0	-	-

6.2 Lewis-Konzept

Elemente der dritten und höheren Perioden erfüllen auch die Oktettregel, wenn nur s- und p-Orbitale an der Bindung beteiligt sind. Allerdings können auch d-Orbitale an der Bindung teilnehmen \Rightarrow 18-Elektronenregel

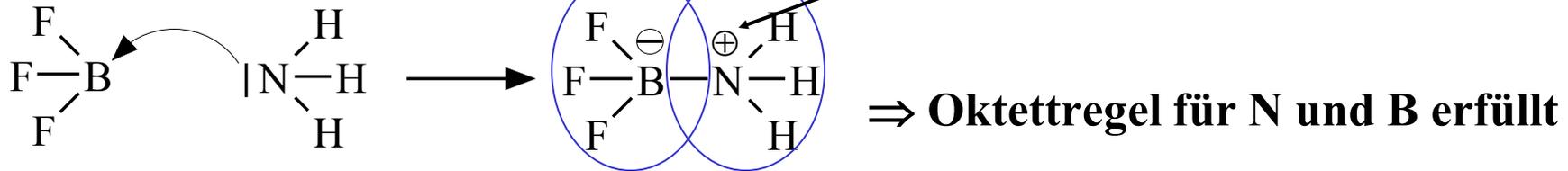
Atom/Ion	Elektronenkonfiguration			Bindigkeit	Außen­elektronen im Bindungszustand	Beispiele
	3s	3p	3d			
Na	\uparrow	$\square \square \square$	$\square \square \square \square \square$	1	2	-
Mg*	\uparrow	$\uparrow \square \square$	$\square \square \square \square \square$	2	4	-
Al*	\uparrow	$\uparrow \uparrow \square$	$\square \square \square \square \square$	3	6	AlCl ₃
Si*	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\square \square \square \square \square$	4	8	SiCl ₄
P	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\square \square \square \square \square$	3	8	PH ₃
P*	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \square \square \square \square$	5	10	PF ₅
S	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\square \square \square \square \square$	2	8	H ₂ S
S*	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \square \square \square \square$	4	10	SF ₄
S**, Si ²⁻ , P ⁻	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \square \square \square$	6	12	SF ₆
Cl	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\square \square \square \square \square$	1	8	HCl
Cl*	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \square \square \square \square$	3	10	ClF ₃

* Angeregter Zustand

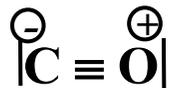
6.3 Dative Bindung

Die Bindungselektronen einer kovalenten Bindung können auch ausschließlich von einem Bindungspartner stammen \Rightarrow Dative oder koordinative Bindung

Beispiel



Die **Formalladung erhält man also, wenn man die Bindungselektronen auf die beiden Bindungspartner zu gleichen Teilen aufteilt (Homolyse)**



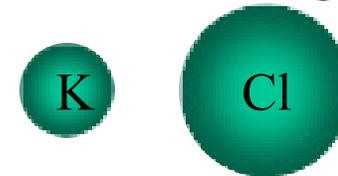
Die reale Verteilung der Bindungselektronen hängt von der Fähigkeit der Bindungspartner ab, Elektronen anzuziehen (elektronenziehender Charakter)

6.4 Atom- vs. Ionenbindung

In chemischen Verbindungen liegen meistens weder reine Ionen- noch reine Atombindungen vor!

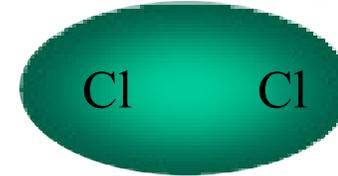
KCl **K ist schwach und Cl stark elektronenziehend**

„Ionenbindung“



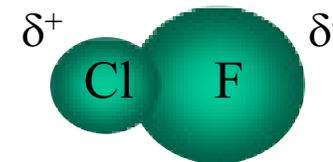
Cl₂ **Beide Partner gleich stark elektronenziehend**

„Atombindung“



$\overline{\text{Cl}} \leftarrow \overline{\text{F}}$ **F ist stärker elektronziehend**

„polare Atombindung“



Wovon hängt die Polarität kovalenter Bindungen ab?

- 1. Anionen (Polarisierbarkeit bzw. Größe)**
- 2. Kationen (Ladungsdichte bzw. die Fähigkeit die Anionen zu polarisieren)**

6.5 Elektronegativität

Die Elektronegativität (X_E) einer Atom- oder Ionensorte beschreibt deren Vermögen, in einer chemischen Bindung die Elektronen an sich zu ziehen

Die Elektronegativität (EN) ist experimentell nicht messbar!

Für die Festlegung der EN-Werte sind mehrere Formalismen entwickelt worden:

- 1. Pauling**
- 2. Allred und Rochow**
- 3. Mulliken**
- 4. Allen**

Die EN-Werte sind im Periodensystem tabelliert!

Je größer die Differenz der EN-Werte, desto polarer ist die Atombindung bzw. desto höher ist der Ionenbindungscharakter

6.5 Elektronegativität

Pauling bestimmte die EN-Werte aus der Abweichung der Dissoziationsenergie D der homonuklearen Verbindungen von den entsprechend heteronuklearen Verbindungen

$$\Rightarrow D(AB) = \frac{1}{2} [D(A_2) + D(B_2)] + \Delta$$

Δ notwendig, da eine Abweichung vom arithmetischen Mittel beobachtet wird!

Beispiel: $D(H_2) = 435 \text{ kJ/mol}$

$D(Cl_2) = 243 \text{ kJ/mol} \quad \Rightarrow \text{arithmetisches Mittel} = 339 \text{ kJ/mol}$

$D(HCl)_{\text{exp}} = 431 \text{ kJ/mol} \quad \Rightarrow \Delta = 92 \text{ kJ/mol}$

Dieser stabilisierende Beitrag Δ wird durch dipolare Anordnungen verursacht A^+B^-

$$\Delta = 96 \cdot (\chi_H - \chi_{Cl})^2$$

$$\Rightarrow \chi_{Cl} = 3.2$$

Bezugspunkt notwendig: $\chi_H = 2.2$

Höchster Wert: $\chi_F = 4.0$

6.5 Elektronegativität

Allred und Rochow bestimmten die EN-Werte nach einem elektrostatischen Ansatz

Physikalische Grundlage: Die Elektronegativität χ ist ein Maß für die auf ein Valenzelektron wirkende Coulomb-Kraft F_C

$$\chi \sim F_c \sim Z^*/r^2$$

r = Atomradius

$Z^* = OZ - \sum S_i$ = effektive Kernladungszahl

**S_i = Abschirmungskonstanten
verursacht durch e^- (nach Slater)**

**S_i = 0.0 für höhere Schalen
0.35 für gleiche Schale (abweichend 0.3 für $n=1$)
0.85 für einfach niedrigere Schale (s- und p-Elektronen)
1.00 für einfach niedrigere Schale (d- und f-Elektronen)
1.00 für mehrfach niedrigere Schale (alle Elektronen)**

Umrechnung in Pauli-Skala möglich: $\chi = 0.359 Z^*/r^2 + 0.744$

6.5 Elektronegativität

EN-Werte nach **Pauling** und nach **Allred und Rochow**

Elektronegativität nimmt zu →

H 2.2 2.2																He	
Li 1.0 1.0	Be 1.5 1.5											B 2.0 2.0	C 2.5 2.5	N 3.0 3.1	O 3.4 3.5	F 4.0 4.1	Ne
Na 0.9 1.0	Mg 1.3 1.2											Al 1.6 1.5	Si 1.9 1.7	P 2.2 2.1	S 2.6 2.4	Cl 3.2 2.8	Ar
K 0.8 0.9	Ca 1.0 1.0	Sc 1.4 1.2	Ti 1.5 1.3	V 1.6 1.4	Cr 1.7 1.6	Mn 1.6 1.6	Fe 1.8 1.6	Co 1.9 1.7	Ni 1.9 1.8	Cu 1.9 1.8	Zn 1.7 1.7	Ga 1.8 1.8	Ge 2.0 2.0	As 2.2 2.2	Se 2.6 2.5	Br 3.0 2.7	Kr
Rb 0.8 0.9	Sr 1.0 1.0	Y 1.2 1.1	Zr 1.3 1.2	Nb 1.6 1.2	Mo 2.2 1.3	Tc 1.9 1.4	Ru 2.2 1.4	Rh 2.3 1.5	Pd 2.2 1.4	Ag 1.9 1.4	Cd 1.7 1.5	In 1.8 1.5	Sn 1.8 1.7	Sb 2.1 1.8	Te 2.1 2.0	I 2.7 2.2	Xe
Cs 0.8 0.9	Ba 0.9 1.0	La 1.1 1.1	Hf 1.3 1.2	Ta 1.5 1.3	W 2.4 1.4	Re 1.9 1.5	Os 2.2 1.5	Ir 2.2 1.5	Pt 2.3 1.4	Au 2.5 1.4	Hg 2.0 1.4	Tl 2.0 1.4	Pb 1.9 1.5	Bi 2.0 1.7			

↓
nimmt ab
Elektronegativität

Edelmetalle haben nach Pauling eine relativ hohe Elektronegativität!

7. Metallbindung

Gliederung

7.1 Eigenschaften von Metallen

7.2 Die metallische Bindung

7.3 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

7.4 Dotierte Halbleiter



*Atomium in Brüssel 1958
(Fe-Elementarzelle in
 $150 \cdot 10^{12}$ -facher Vergrößerung)*

7.1 Eigenschaften von Metallen

80% aller bekannten Elemente sind Metalle, die eine Reihe von gemeinsamen Eigenschaften haben

Typische Eigenschaften

- **Niedrige Ionisierungsenergie (< 10 eV) bzw. elektropositiver Charakter, d.h. Metalle bilden leicht Kationen**
- **Metallischer Glanz der Oberfläche**
- **Dehnbarkeit und plastische Verformbarkeit**
- **Gute thermische und elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur abnimmt**
- **Metallische Eigenschaften bleiben in der Schmelze erhalten und gehen erst im Dampfzustand verloren**

⇒ Metallische Eigenschaften sind also an die Existenz größerer Atomverbände gebunden

7.1 Eigenschaften von Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit hängt stark von der Elektronenkonfiguration ab

Li 11	Be 18														
Na 23	Mg 25											Al 40			
K 15.9	Ca 23	Sc	Ti 1.2	V 0.6	Cr 6.5	Mn 20	Fe 11.2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2.2			
Rb 8.6	Sr 3.3	Y	Zr 2.4	Nb 4.4	Mo 23	Tc	Ru 8.5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2.8	
Cs 5.6	Ba 1.7	La	Hf 3.4	Ta 7.2	W 20	Re 5.3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 4.4	Tl 7.1	Pb 5.2	Bi 1	

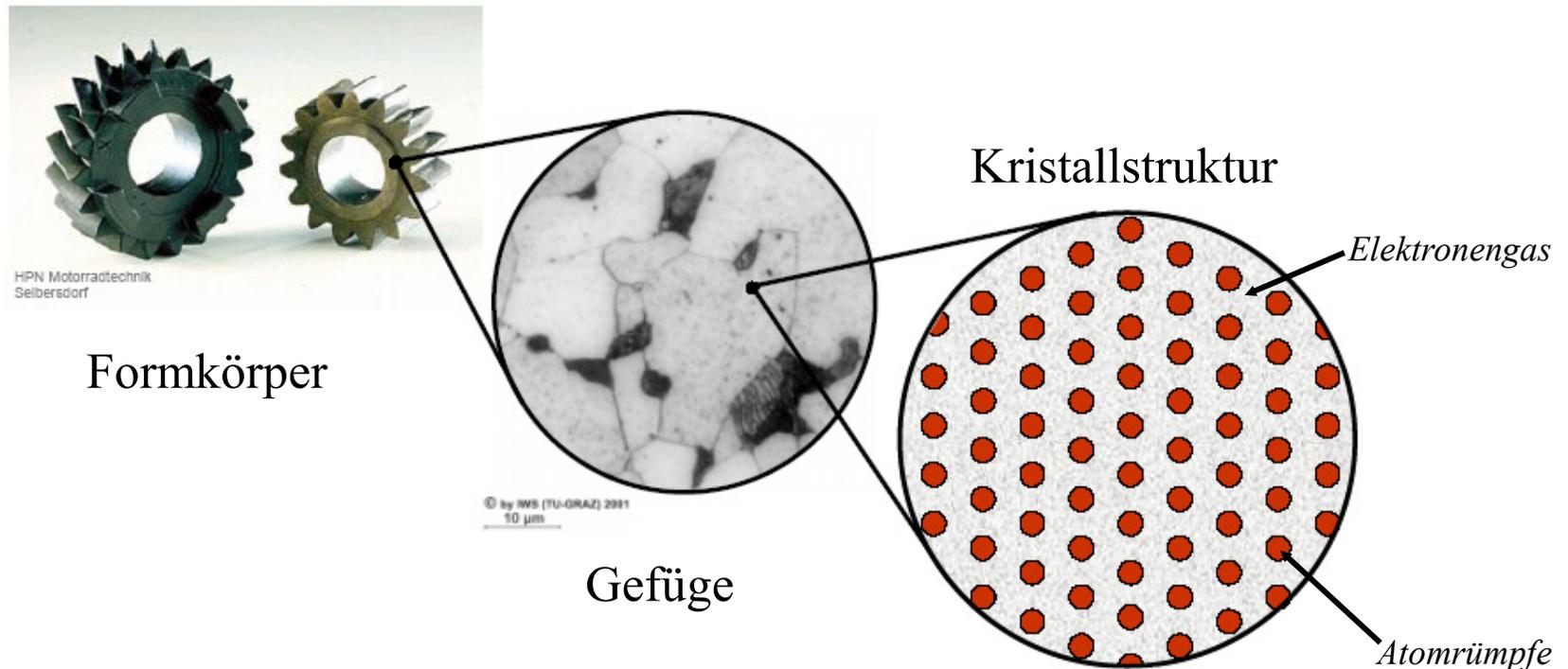
Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei 0°C in $10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

Die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten haben die Elemente der 1. Nebengruppe (Gruppe 11) mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, $[\text{Xe}]5d^{10}6s^1$

7.2 Die metallische Bindung

Elektronengasmodell

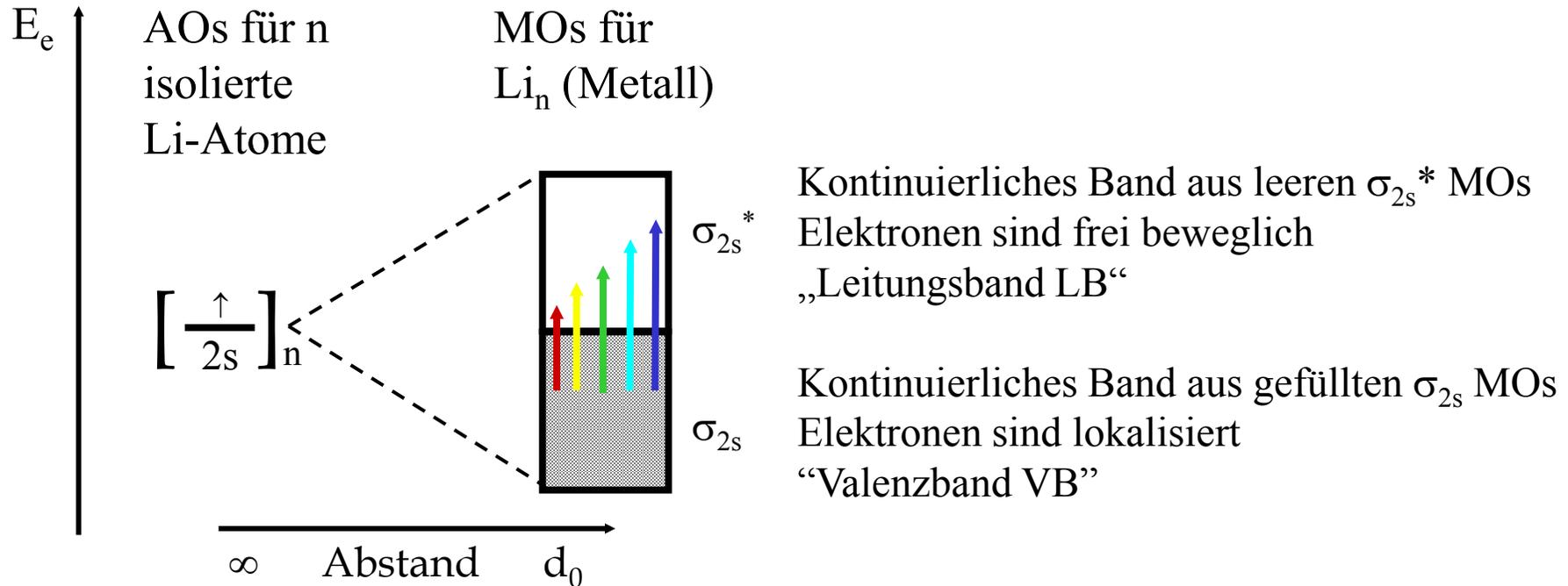
Metalle bestehen aus kleinen Kristallen (Kristalliten). Die Atomrümpfe sind periodisch angeordnet und die Valenzelektronen bilden ein „Elektronengas“.



Das Modell erklärt die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, aber nicht die thermodynamischen (Wärmekapazität) oder die optischen Eigenschaften

7.2 Die metallische Bindung

Energiebändermodell



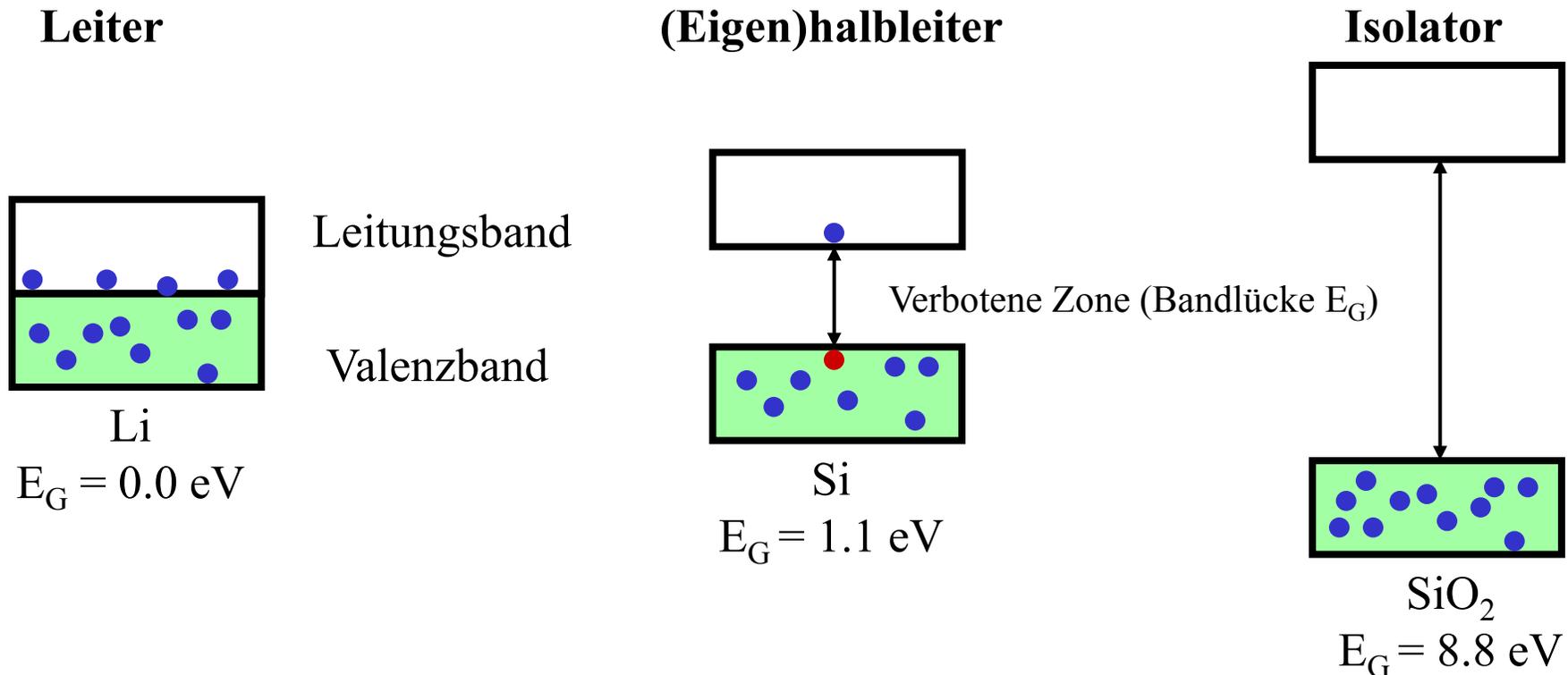
Elektronen aus dem Valenzband lassen sich durch geringste Anregungsenergien in das Leitungsband überführen

⇒ Absorption und Emission aller Wellenlängen ohne Energieverlust

⇒ Breitbandige Reflexion (Spiegel) und metallischer Glanz (polierte Metalloberflächen)

7.3 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

Die Ausprägung der metallischen Eigenschaften hängen vom Energieabstand des Valenzbandes zum Leitungsband ab



Bei Eigenhalbleitern wird elektrische Leitfähigkeit durch thermisch oder optisch induzierte Überführung von Valenzbandelektronen in das Leitungsband erreicht

7.4 Dotierte Halbleiter

Die Leitfähigkeit von Eigenhalbleitern kann durch gezielte Dotierung erhöht werden.

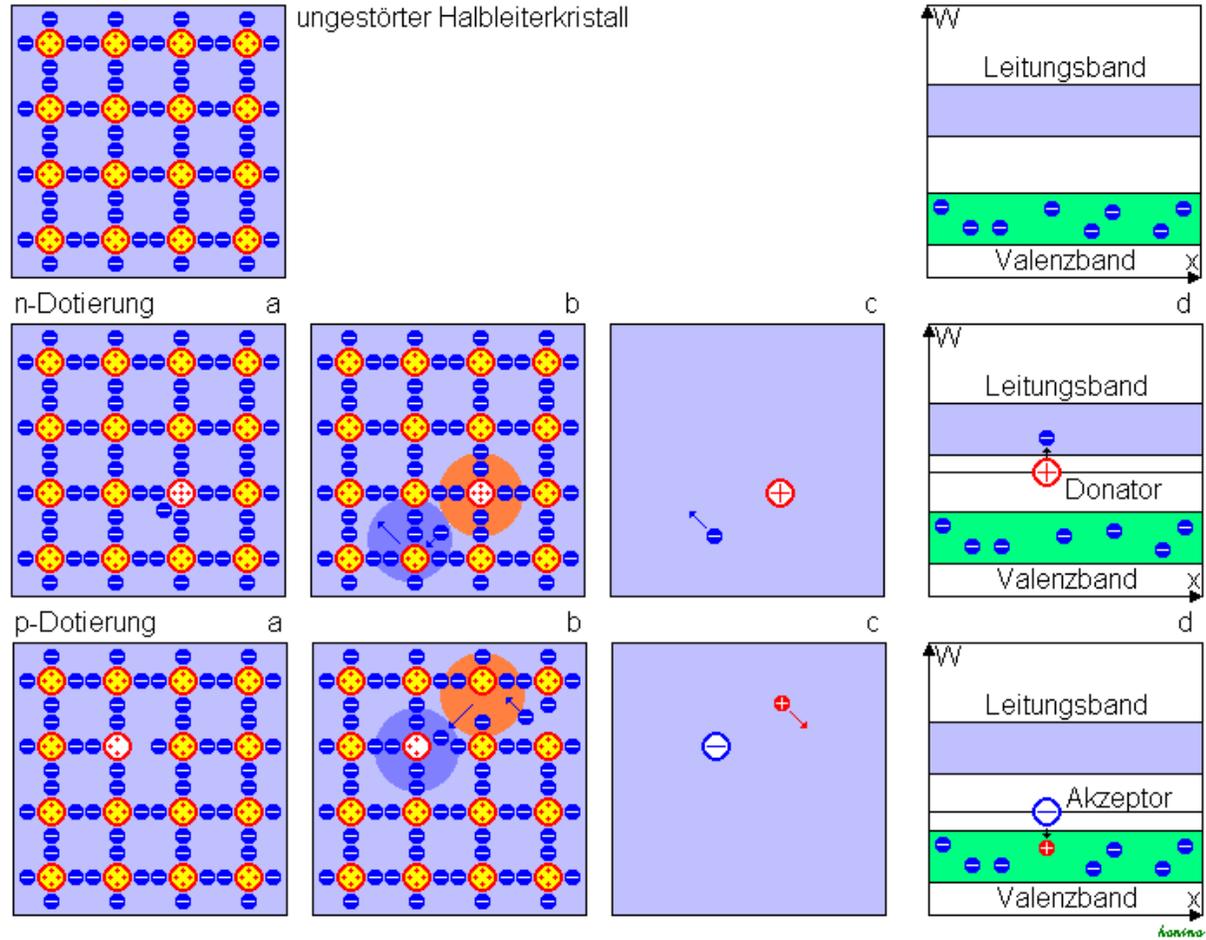
Dotierung meint hier den Einbau von Störstellen in den Kristall.

Elemente mit abweichender elektronischer Struktur sorgen für

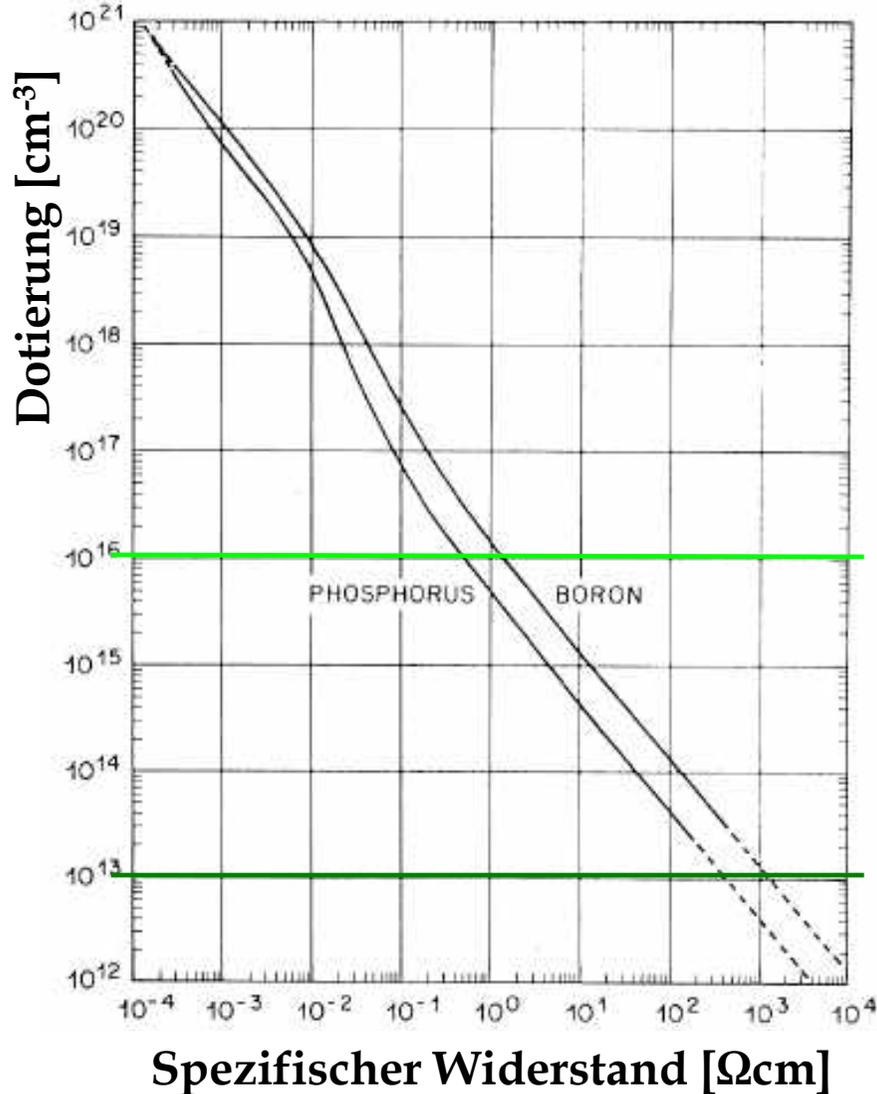
**Elektronenleitung
(→ n-Dotierung)**

oder

**Lochleitung
(→ p-Dotierung).**



7.4 Dotierte Halbleiter



Beispiel Silizium

n-Dotierung (Elektronenleitung)

P, As, Sb (Donatoren)

p-Dotierung (Lochleitung)

B, Al, Ga, In (Akzeptoren)

Die elektrische Leitfähigkeit σ [S/m] ist der Kehrwert des spezifischen Widerstands.

Für Halbleiter: $\sigma = f$ (Dotierung)

Si $4.35 \times 10^{-4} \text{ S/m}$

n-Si

1 ppm

$3 \times 10^0 \text{ S/m}$

p-Si

$2 \times 10^0 \text{ S/m}$

1 ppb

$6 \times 10^{-3} \text{ S/m}$

$9 \times 10^{-4} \text{ S/m}$

8. Das chemische Gleichgewicht

Gliederung

8.1 Vorbemerkungen

8.2 Prinzip von Le Chatelier

8.3 Löslichkeitsgleichgewichte

8.4 Homogene Gleichgewichte

8.5 Heterogene Gleichgewichte

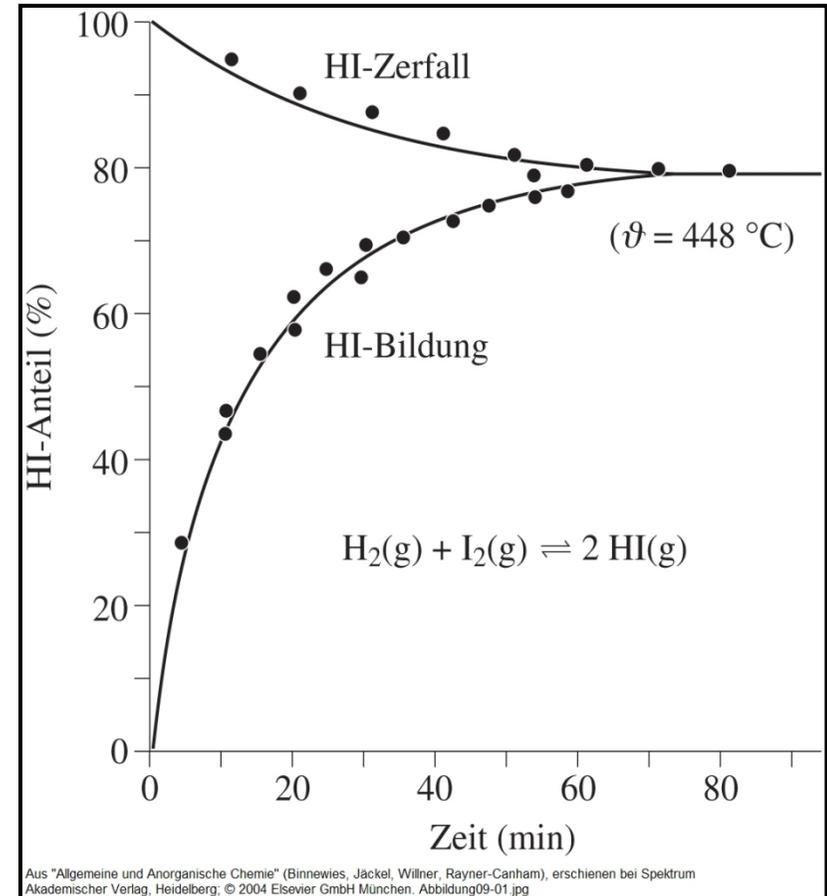


8.1 Vorbemerkungen

Der Begriff Gleichgewicht täuscht die absolute Stabilität von dynamischen Situationen vor! Der Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand, sondern dynamisch, wobei nur makroskopisch keine Veränderungen festzustellen sind!

Beispiele

- **Biologische Gleichgewichte:**
Regenwald (Wachstum ↔ Abbau)
- **Physikalische Gleichgewichte:**
Treibhaus (Einstrahlung ↔ Abstrahlung)
Sterne (Strahlungsdruck ↔ Gravitation)
- **Chemische Gleichgewichte:**
Reversible Reaktionen, wie z.B.
$$\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$$
$$\text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{(g)}$$
$$\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$$
$$\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$$

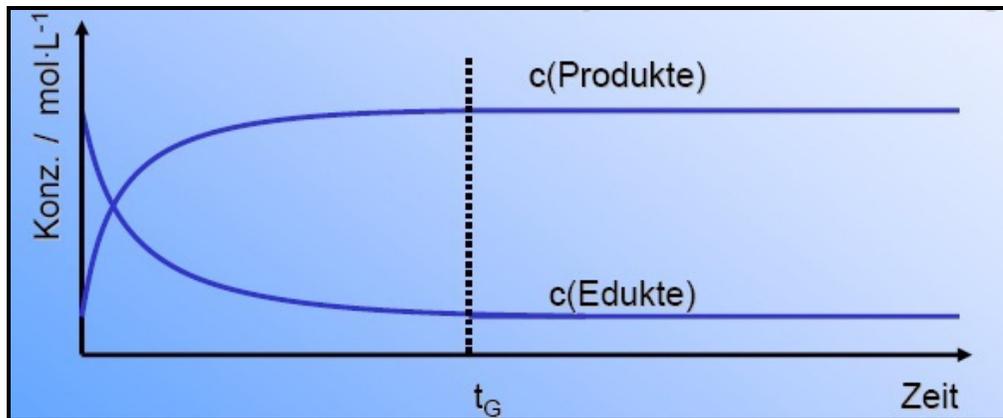
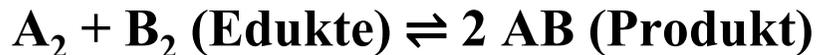


8.1 Vorbemerkungen

Der Gleichgewichtszustand

- Die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant
- Hin- und Rückreaktion laufen gleichzeitig und mit gleichen Geschwindigkeiten v ab

Gleichgewichtsreaktion zwischen 2 Reaktionspartnern:



$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(\text{Edukte})$$

$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c(\text{Produkte})$$

$$\text{Im Gleichgewicht: } v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$$

Die Gleichgewichtseinstellung benötigt die Zeit t_G und kann durch einen Katalysator beschleunigt werden

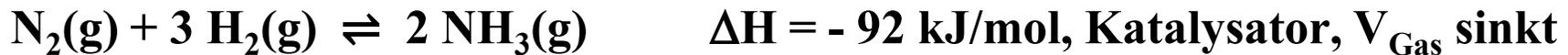
8.2 Prinzip von Le Chatelier

Übt man auf ein System, das im Gleichgewicht ist, durch Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsänderungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht so, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang reduziert ist.

Beeinflussung der Gleichgewichtslage chemischer Reaktion durch

- 1. Änderung der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke**
- 2. Temperaturänderungen**
- 3. Druckänderungen (bei Reaktionen mit einer Stoffmengenänderungen der gasförmigen Komponenten)**

Beispiel: Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren



Temperaturerhöhung \Rightarrow GG verschiebt sich auf Eduktseite, Aktivierung N_2 , Katalysatorwirkung

Druckerhöhung \Rightarrow GG verschiebt sich auf Produktseite

Produktentfernung \Rightarrow GG verschiebt sich auf Produktseite

8.3 Löslichkeitsgleichgewichte

Zur Beschreibung der Lage des Löslichkeitsgleichgewichts von Salzen wird das Löslichkeitsprodukt verwendet.



$$K = \frac{c^m(A^+) \cdot c^n(B^-)}{c(A_m B_n)}$$

Da die Konzentration von $A_m B_n$ bei konstanter Temperatur konstant ist, kann man die Gleichung auch mit $c(A_m B_n)$ multiplizieren \Rightarrow **Löslichkeitsprodukt**

d.h. $K_L = K \cdot c(A_m B_n)$

$$K_L = c^m(A^+) \cdot c^n(B^-)$$



$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$pK_L = 9.7 \quad (p = -\log_{10})$$

Konzentration an Ag^+ -Ionen: $c(Ag^+) = \sqrt{K_L} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, da $c(Ag^+) = c(Cl^-)$

8.3 Löslichkeitsgleichgewichte

Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Salze

Salz	pK _L -Wert*	Salz	pK _L -Wert*
MgF ₂	8.2	Li ₂ CO ₃	2.7
CaF ₂	9.7	MgCO ₃	4.5
BaF ₂	5.7	CaCO ₃	8.3
AgCl	9.7	CaSO ₄	4.7
AgBr	12.3	BaSO ₄	9.0
AgI	16.1	Mg(OH) ₂	12.0
PbS	27.5	Ca(OH) ₂	5.4
ZnS	24.0	Al(OH) ₃	32.7
FeS	18.4	Fe(OH) ₂	14.7
HgS	53.7	Fe(OH) ₃	37.3

*auf Aktivitäten bezogen

Exp. Untersuchungen zur Löslichkeit von Salzen zeigen, dass die Löslichkeit von der Konzentration des Salzes und der von Fremdsalzen abhängen

Aktivität: $a = \gamma \cdot c$
(wirksame Konzentration)

Stark verdünnte Lösungen

$\gamma \approx 1.0$ d.h. $a = c$

Konzentrierte Lösungen

$\gamma = 0.0 \dots 1.0$ d.h. $a < c$

Die Größe des Aktivitätskoeffizienten hängt von der Ionenstärke, der Ionenladung und dem Ionenradius ab

8.4 Homogene Gleichgewichte

Man spricht von homogenen Gleichgewichten, wenn alle Reaktionspartner in der gleichen Phase vorliegen (Lösung oder Gasphase)

In Lösungen



$$K_c = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

In der Gasphase



$$K_c = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$$

$pV = nRT \Rightarrow p = cRT \Rightarrow c = p/RT$ einsetzen ergibt

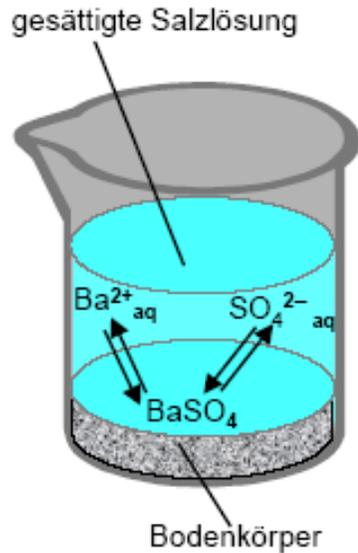
$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)} RT$$

Allgemeiner Zusammenhang zwischen K_p und K_c
(Δv ist die Differenz der Teilchenzahl zwischen Produkt- und Eduktseite)

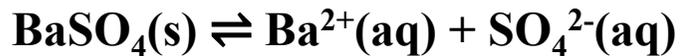
$$K_p = K_c \frac{1}{(R \cdot T)^{\Delta v}}$$

8.5 Heterogene Gleichgewichte

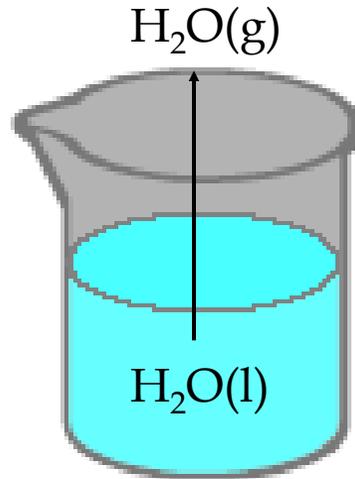
Man spricht von heterogenen Gleichgewichten, wenn die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vorliegen



Löslichkeitsgleichgewichte



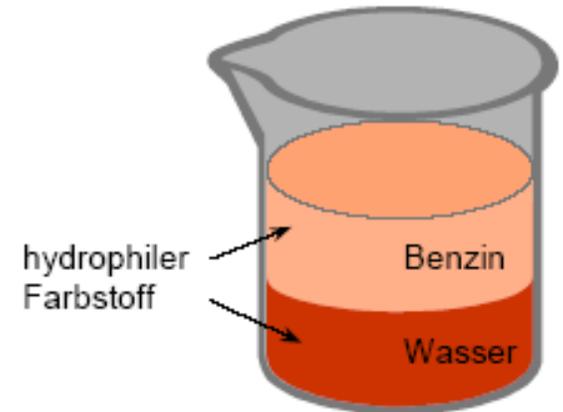
$$K = K_L = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-})$$



Phasengleichgewichte



$$K_p = p(H_2O)$$



Verteilungsgleichgewichte



$$K = c(F_{\text{Benzin}}) / c(F_{aq})$$

(Nernst'scher Verteilungssatz)

9. Säuren und Basen

Gliederung

9.1 Historisches

9.2 Definitionen

9.3 Stärke von Säuren und Basen

9.4 Zusammenfassung



9.1 Historisches

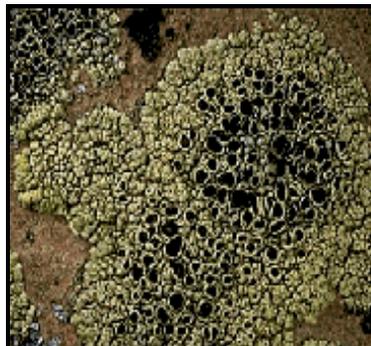
Säuren

- haben sauren Geschmack
 - Zitronensäure, Essigsäure
 - Salzsäure, Phosphorsäure
- lösen unedle Metalle unter Wasserstoffentwicklung
- Färben Pflanzenfarbstoffe rot (Rotkohl, Lackmus)
→ Säurebegriff (R. Boyle 1663)

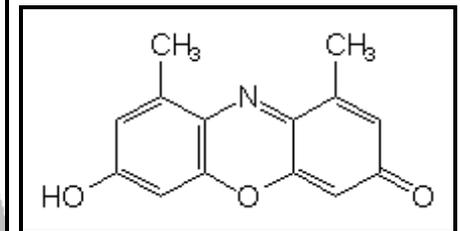
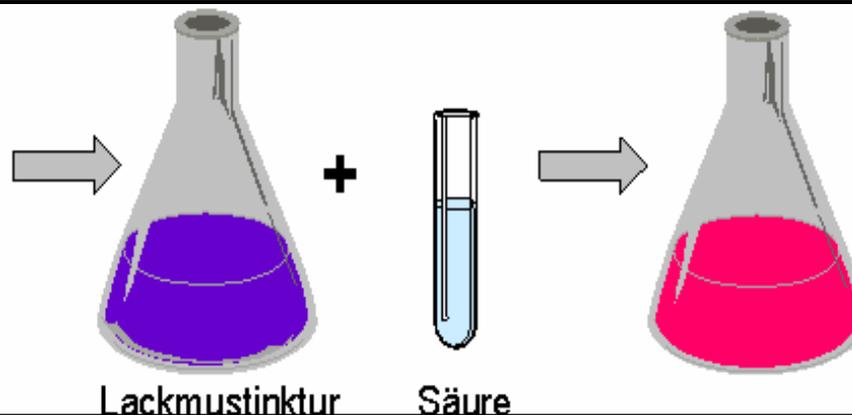
Basen

- schmecken bitter bis seifig
- geben basische bzw. alkalische Lösungen (Laugen)
- lösen einige organische Stoffe durch Verseifung
- reagieren mit Säuren unter Bildung von Salzen und Wasser

Rocella tinctoria



Flechten



Orcein

9.2 Definitionen - Arrhenius (1884)

Saure Eigenschaften werden durch H^+ -Ionen, basische durch OH^- -Ionen verursacht

Säuren bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung H^+ -Ionen:

- $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Basen bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung OH^- -Ionen:

- $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

Neutralisation: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -57.4 \text{ kJ/mol}$



Problem

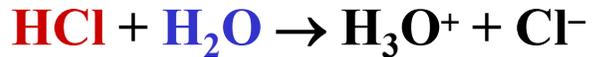
Nach dieser Definition ist Ammoniak NH_3 keine Base, obwohl es basisch reagiert:

- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

9.2 Definitionen - Brønsted und Lowry (1923)

Säure/Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen (in Wasser)

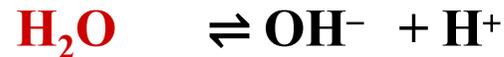
Säuren sind Stoffe, die Protonen an einen Reaktionspartner abgeben:



Basen sind Stoffe, die Protonen von einem Reaktionspartner aufnehmen:



Konjugiertes Säure-Base-Paar: **Säure** \rightleftharpoons **Base** + Proton



- An Protonenübertragungsreaktionen sind immer 2 Säure-Base-Paare beteiligt
- H_2O reagiert je nach Reaktionspartner als Säure oder Base (Ampholyt)
- Die Zuordnung eines Stoffes als Säure oder Base hängt vom Reaktionspartner ab

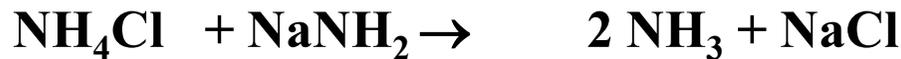
9.2 Definitionen - Brønsted und Lowry (1923)

Der Lowry/Brønsted Säure-Basen-Begriff umfasst auch Reaktionen ohne Lösungsmittel (Gasphase) und in anderen protischen Lösungsmitteln

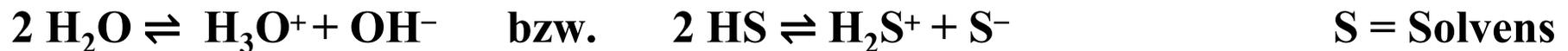
In der Gasphase:



In flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel:



In protischen Lösungsmitteln mit Eigendissoziation (Autoprotolyse)



wirken

Stoffe, welche die **Kationenkonzentration des Solvens erhöhen, als **Säure****

Stoffe, welche die **Anionenkonzentration des Solvens erhöhen, als **Base****

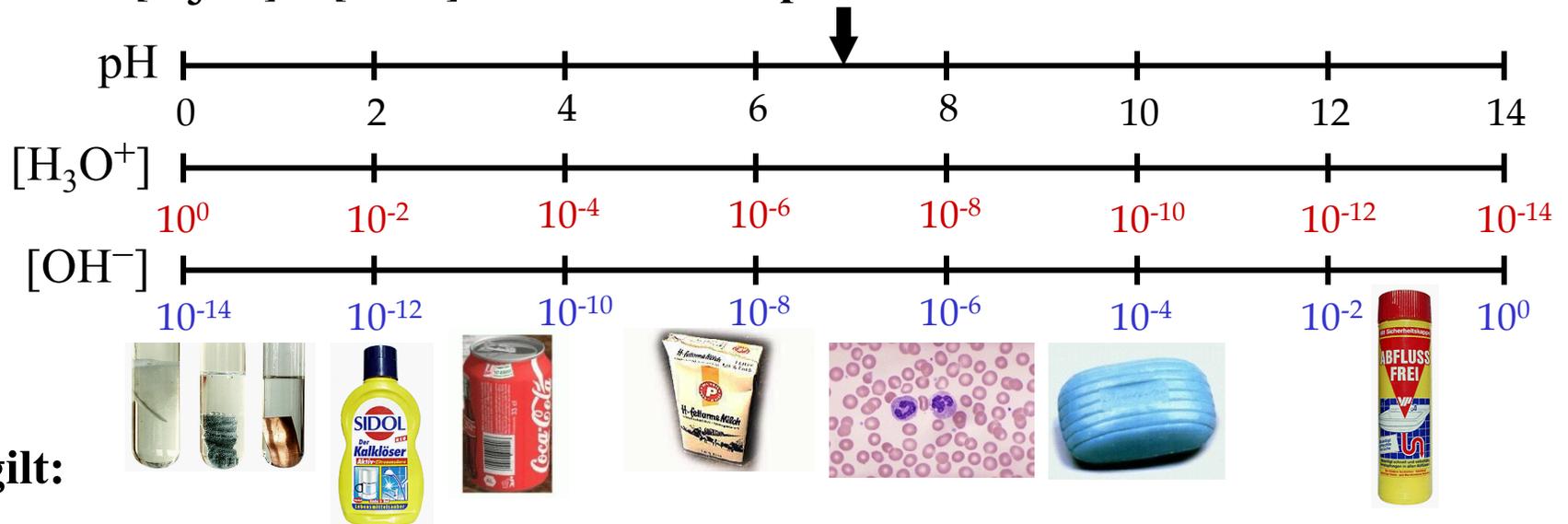
9.2 Definitionen - Der pH-Wert

Der pH-Wert ist der neg. dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionen Konzentration

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

pH = frz. puissance d'hydrogène (J. Sørensen 1909)

Neutralpunkt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 7$



Analog gilt:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

In wässrigen Lösungen ist das Produkt der Konzentration der H_3O^+ und OH^- -Ionen konstant: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

→ Ionenprodukt des Wassers

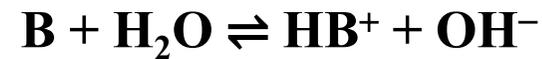
9.3 Stärke von Säuren und Basen

Nach Brønsted/Lowry ist die Stärke einer Säure bzw. Base abhängig von ihrem Dissoziationsgrad in einem Lösungsmittel (Wasser)

Reaktion einer Säure mit Wasser



Reaktion einer Base mit Wasser



Die Gleichgewichtsquotienten ergeben sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz zu

$$K^*[\text{H}_2\text{O}] = K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K^*[\text{H}_2\text{O}] = K_B = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_s = -\log K_s$$

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

K_s = Säurekonstante

K_B = Basenkonstante

In Wasser ist die stärkste Säure das H_3O^+ -Ion, die stärkste Base das OH^- -Ion

9.3 Stärke von Säuren und Basen

Brønsted Säuren und Basen lassen sich in einer protochemischen Reihe anordnen

Säure	⇌	Base	+ H ⁺	pKs-Wert	Name	Säurestärke ↑
HClO ₄		ClO ₄ ⁻	+ H ⁺	-10	Perchlorsäure	
HCl		Cl ⁻	+ H ⁺	-7	Chlorwasserstoff	
H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	+ H ⁺	-3	Schwefelsäure	
HNO ₃		NO ₃ ⁻	+ H ⁺	-1.4	Salpetersäure	
H ₃ O ⁺		H ₂ O	+ H ⁺	0	Hydronium-Ion	
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ⁺	2.2	Phosphorsäure	
CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	+ H ⁺	4.75	Essigsäure	
H ₂ S		HS ⁻	+ H ⁺	7.2	Schwefelwasserstoff	
NH ₄ ⁺		NH ₃	+ H ⁺	9.25	Ammonium-Ion	
H ₂ O		OH ⁻	+ H ⁺	14	Wasser	

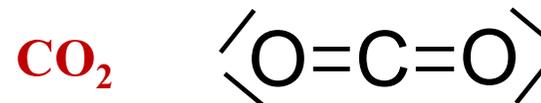
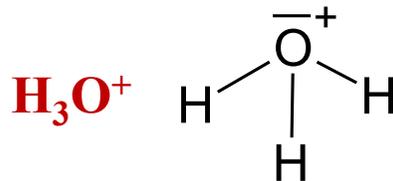
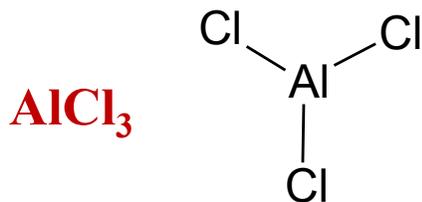
Dissoziationsgrad einer Säure in Wasser:

$$\text{Dissoziation} = \frac{100}{1 + 10^{(\text{pks}-\text{pH})}} \text{ [%]}$$

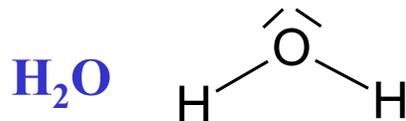
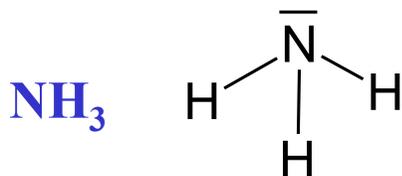
9.4 Definitionen - Lewis (1923)

Das Lewis-Säure-Base-Konzept ist eine von Protonen unabhängigen Definition von Säuren und Basen. Eine Lewis-Säure ist in der Lage, Elektronenpaare anzulagern (Elektronenakzeptor), während eine Lewis-Base Elektronenpaare zur Verfügung stellen kann (Elektronendonator).

Lewis-Säuren sind Verbindungen mit Elektronenmangel (Elektrophile):



Lewis-Basen sind Verbindungen mit Elektronenreichtum (Nukleophile):



Stoffe, die Kationen abspalten oder Anionen bzw. Elektronen aufnehmen, werden als **Säure** bezeichnet.

Stoffe, welche Kationen aufnehmen oder Anionen bzw. Elektronen abgeben, werden als **Base** bezeichnet.

9.5 Zusammenfassung

Fundamentelle Gemeinsamkeit aller Säure-Base Definitionen

- Eine **Säure** ist eine Verbindung, die eine positiv geladene Spezies abspaltet oder eine negativ geladene Spezies aufnimmt
- Eine **Base** ist eine Verbindung, die eine negativ geladene Spezies abspaltet oder eine positiv geladene Spezies aufnimmt

Allgemeinste Definition

- **Azidität** ist der positive Charakter einer chemischen Spezies, welcher durch eine Reaktion mit einer Base erniedrigt wird
- **Basizität** ist der negative Charakter einer chemischen Spezies, welcher durch eine Reaktion mit einer Säure erniedrigt wird

Stärke von Säuren und Basen

- Die Stärke hängt von der Ladungsdichte ab (Ladung pro Volumen)
- Stärkste **Säure**: Proton **H⁺** (Größe $\sim 10^{-13}$ cm)
- Stärkste **Base**: Elektron **e⁻** (Elementarteilchen)

10. Redoxvorgänge

Gliederung

10.1 Oxidationszahlen

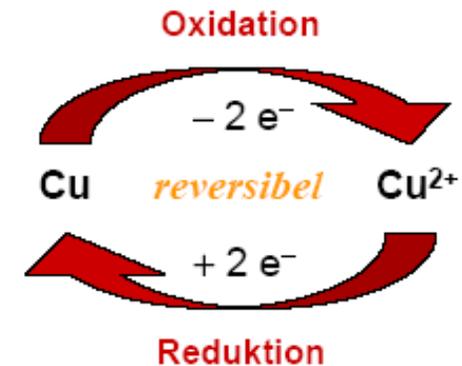
10.2 Oxidation und Reduktion

10.3 Galvanische Elemente

10.4 Elektrolyse

10.5 Galvanische Spannungsquellen

10.6 Korrosion- und Korrosionsschutz



10.1 Oxidationszahlen

Allgemeine Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahlen

1. Elemente

Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist null

2. Ionenverbindungen

Die Oxidationszahlen sind mit der Ionenladung identisch

Verbindung	Ionen	Oxidationszahlen
NaCl	Na ⁺ , Cl ⁻	Na ^{+I} Cl ^{-I}
Fe ₃ O ₄	Fe ²⁺ 2 Fe ³⁺ , 4 O ²⁻	Fe ^{+II/+III} O ^{-II}

3. Kovalente Verbindungen

Die Oxidationsstufen der Atome werden durch Heterolyse ermittelt

Verbindung	Lewisformel	fiktive Ionen	Oxidationszahlen
HCl	H-Cl	H ⁺ , Cl ⁻	H ^{+I} Cl ^{-I}
H ₂ O	H-O-H	2 H ⁺ , O ²⁻	H ^{+I} O ^{-II}
CO ₂	O=C=O	C ⁴⁺ , 2 O ²⁻	C ^{+IV} O ^{-II}

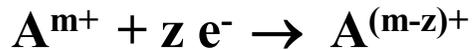
10.2 Oxidation und Reduktion

Oxidation = Elektronenabgabe, d.h. Erhöhung der Oxidationszahl



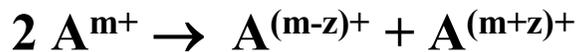
„Rosten von Eisen“

Reduktion = Elektronenaufnahme, d.h. Erniedrigung der Oxidationszahl



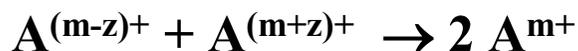
„Silberspiegelreaktion“

Disproportionierung



⇒ Instabilität von Cu^{+}

Komproportionierung



⇒ Braunsteinbildung

10.2 Oxidation und Reduktion

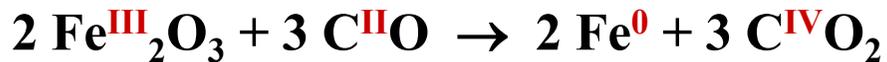
Redoxreaktionen sind reversibel

Oxidation von Eisen zu Fe_2O_3

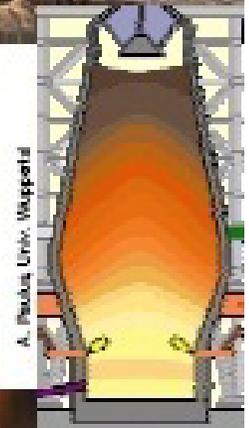
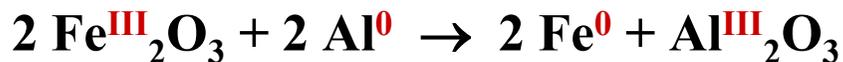


Reduktion von Fe_2O_3 zu Eisen

a) Hochofen-Prozess



b) Thermit-Reaktion (Schweißen von Schienen)



10.2 Oxidation und Reduktion

Exkurs: Höllenstein (AgNO_3)

Ag^+ (AgNO_3 , Ag_2SO_4) ist ein starkes Oxidationsmittel und kann daher organische Materie oxidieren, wobei es selbst zu Ag^0 reduziert wird.

Verwendung

- Entfernung von Warzen
- Desinfektion
- Entfernung wuchernden Gewebes



10.3 Galvanische Elemente

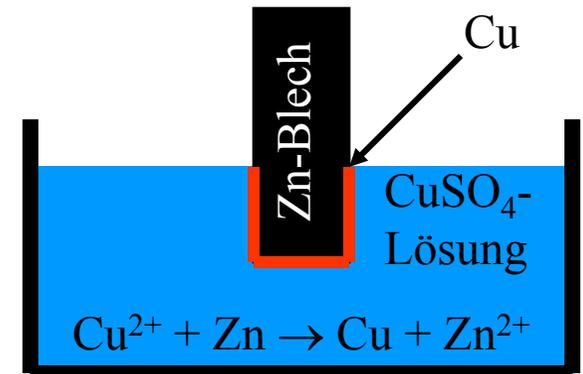
Die Funktionsweise galvanischer Elemente beruht auf der unterschiedlichen Neigung chemischer Spezies Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben

	<u>Reduzierte Form</u>		<u>Oxidierter Form</u>	
Steigende Tendenz zur Elektronenabgabe →	Na	⇌	Na ⁺	+ e ⁻
	Zn	⇌	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻
	Fe	⇌	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻
	H ₂ + 2 H ₂ O	⇌	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻
	Cu	⇌	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻
	2 I ⁻	⇌	I ₂	+ 2 e ⁻
	Fe ²⁺	⇌	Fe ³⁺	+ e ⁻
	2 Cl ⁻	⇌	Cl ₂	+ 2 e ⁻
				Steigende Tendenz zur Elektronenaufnahme →

Beispiele

1. Abscheidung von Ag auf einem Kupferpfennig
2. Abscheidung von Cu auf einem Zinkblech

→

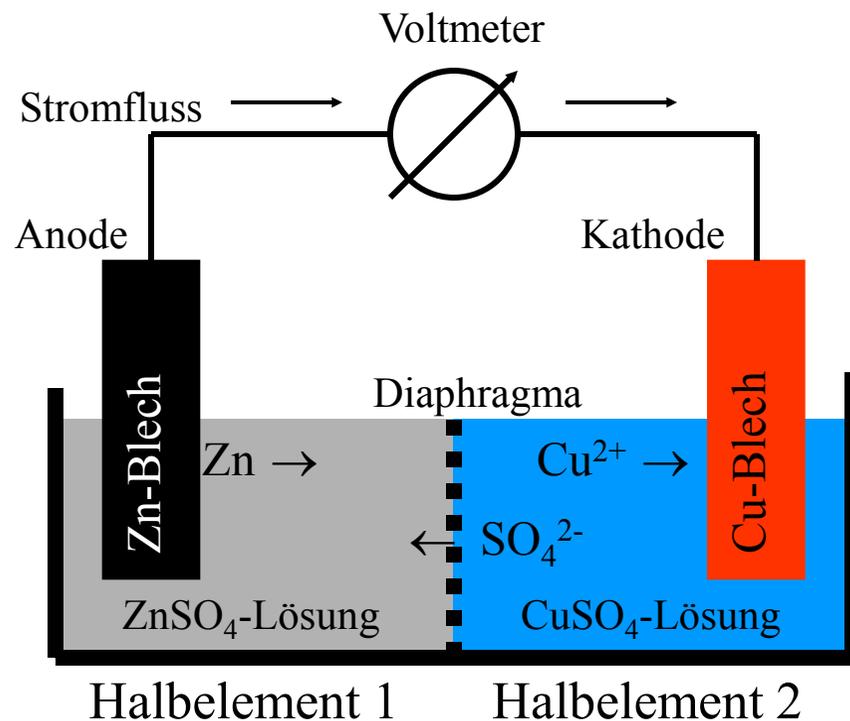


10.3 Galvanische Elemente

In einem galvanischen Element sind Oxidation und Reduktion räumlich durch ein Diaphragma, das aus porösem Material besteht, getrennt.

Daniell-Element

Beispiel: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$



Redoxpaar 1 (Halbelement 1)



Redoxpaar 2 (Halbelement 2)



Der Strom, der von der Anode (Zn) zur Kathode (Cu) fließt, entspricht der in der Redoxreaktion übertragenen Elektronenzahl. Das Gesamtpotential ergibt sich aus der Differenz der Redoxpotentiale

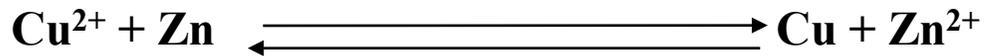
$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \text{ (Elektromotorische Kraft)}$$

10.4 Elektrolyse

Redoxvorgänge, die nicht freiwillig ablaufen, können durch Zuführung elektrischer Arbeit erzwungen werden

Beispiel

freiwillig (galvanischer Prozess)

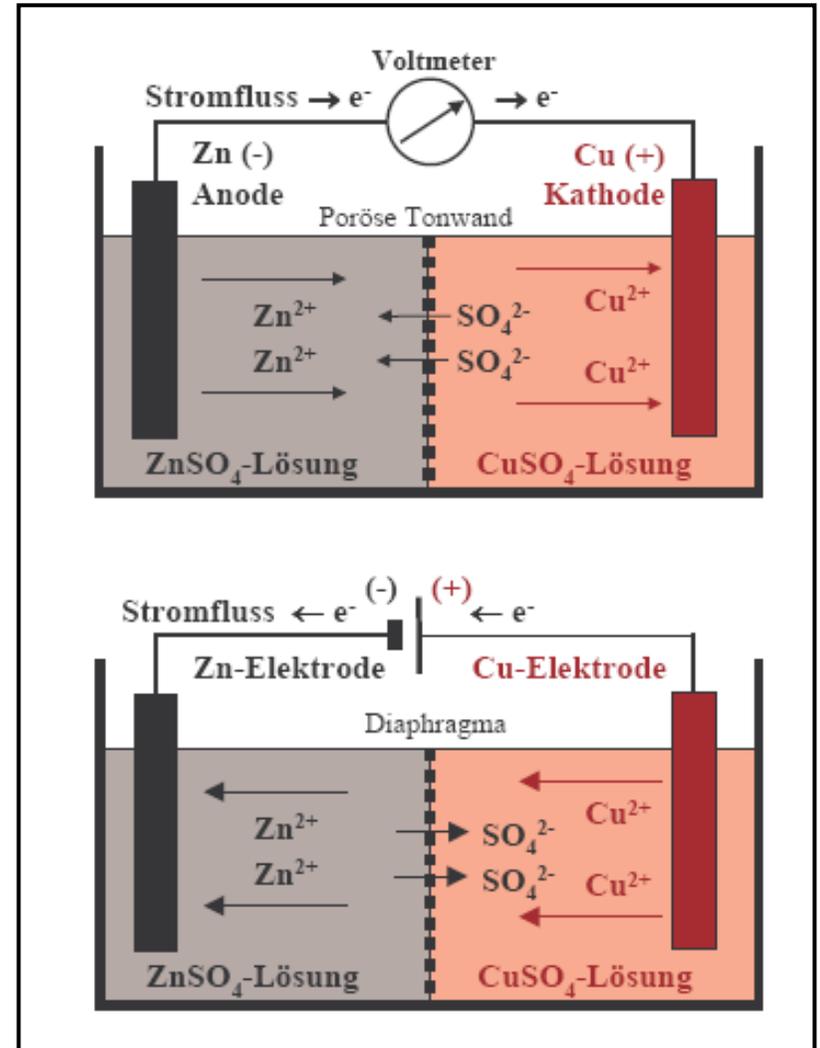


erzwungen (Elektrolyse)

Bei der Elektrolyse wird eine Gleichspannung U angelegt

$U = \text{Zersetzungsspannung } \Delta E + \text{Überspannung}$

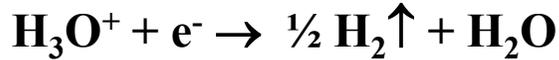
Die Überspannung wird wegen der kinetischen Hemmung der Produktbildung an den Elektroden benötigt



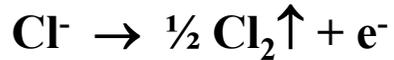
10.4 Elektrolyse

Elektrolyse von Salzsäure

Kathodenreaktion



Anodenreaktion



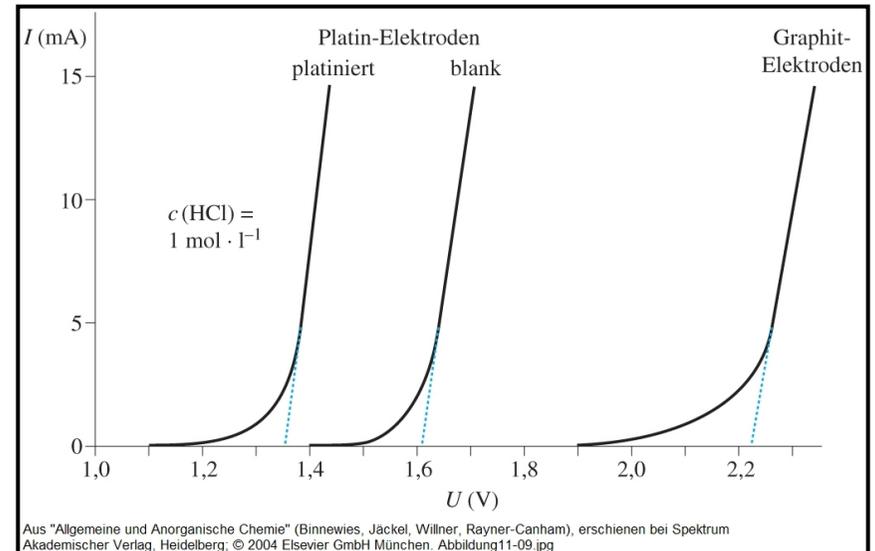
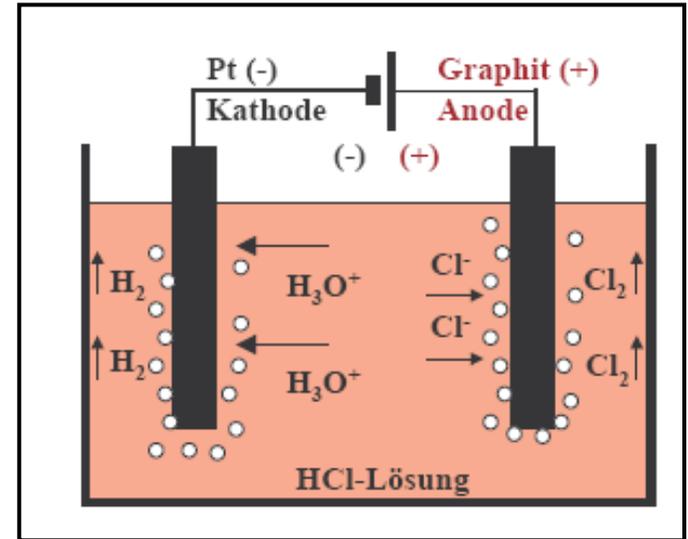
Gesamtreaktion



$$\Delta E = E^0_{1/2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^0_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = 1.36 \text{ V}$$

Die Überspannung hängt von vielen Faktoren ab:

- Elektrodenmaterial
- Stromdichte
- Temperatur
- abgeschiedener Stoff
-



10.5 Galvanische Spannungsquellen

Galvanische Elemente sind Energiewandler, in denen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird.

Primärelemente

Sekundärelemente (Akkumulatoren)

Brennstoffzellen

irreversibel

reversibel

irreversibel

Primärelemente ⇒

Minupol

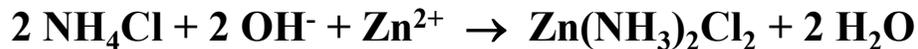


Pluspol

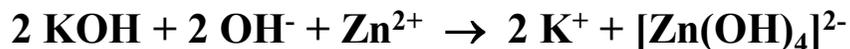


Elektrolyt

Zink-Kohle-Batterie (Leclanche-Element)

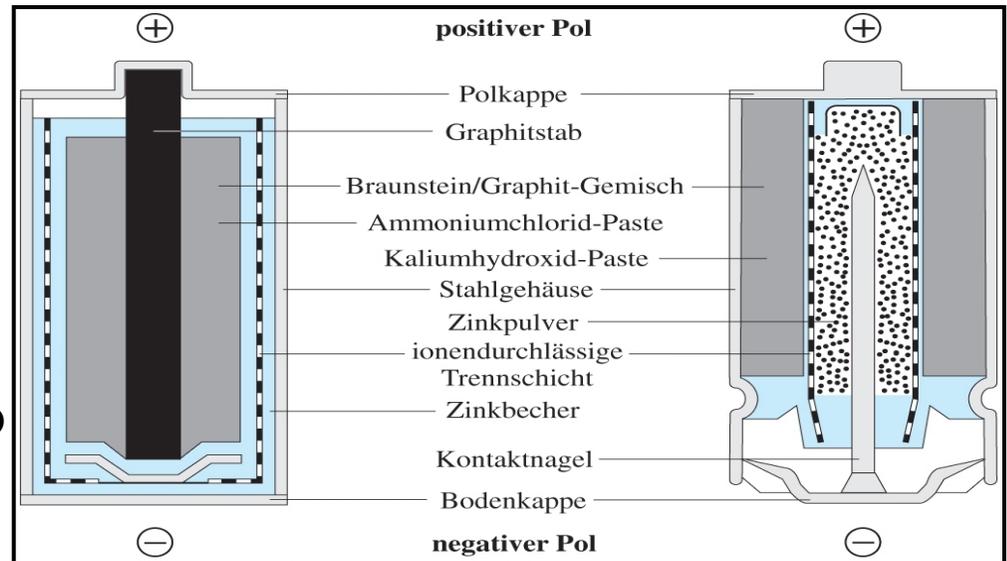


Alkali-Mangan-Batterie



Zink-Kohle-Batterie

Alkali-Mangan-Batterie



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung11-11.jpg

10.5 Galvanische Spannungsquellen

Sekundärelemente

1. Ni-Cd-Akku



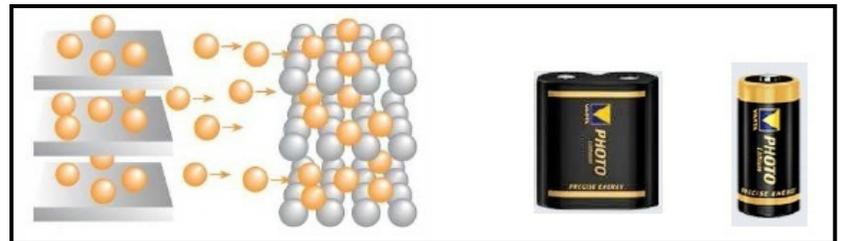
2. Pb-Akku



3. Lithium-Ionen-Akku



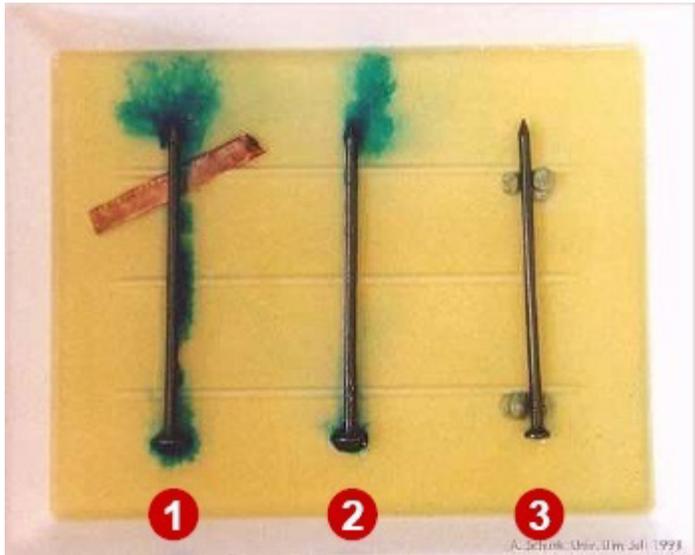
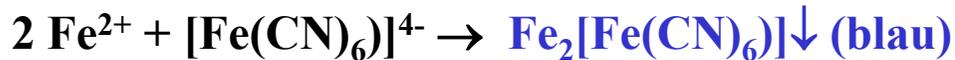
⇒ Interkalation von Li in Graphitschichten



10.6 Korrosion- und Korrosionsschutz

Korrosion, d.h. Oxidation von wertvollen Metallen, kann durch Lokalelemente beschleunigt oder verlangsamt werden

Korrosion von Eisen in einer Kochsalzlösung durch $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung sichtbar gemacht:



$$E^0_{Cu} = +0.34 \text{ V}$$



$$E^0_{Fe} = -0.41 \text{ V}$$



$$E^0_{Zn} = -0.76 \text{ V}$$



Bauteile aus Eisen können durch Anschluss unedlerer Metalle (Zn, Mg, ...) als Opferanoden vor Korrosion geschützt werden \Rightarrow Brücken, Rohrleitungen, Tanks...

10.6 Korrosion- und Korrosionsschutz

Lokalelemente bilden sich auch beim Kontakt von Amalgam- und Goldfüllungen aus

Metalle im Amalgam: Sn, Cu, Ag, Hg



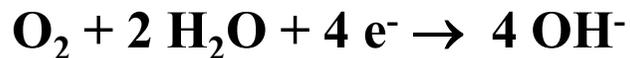
$$E^0_{\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$$



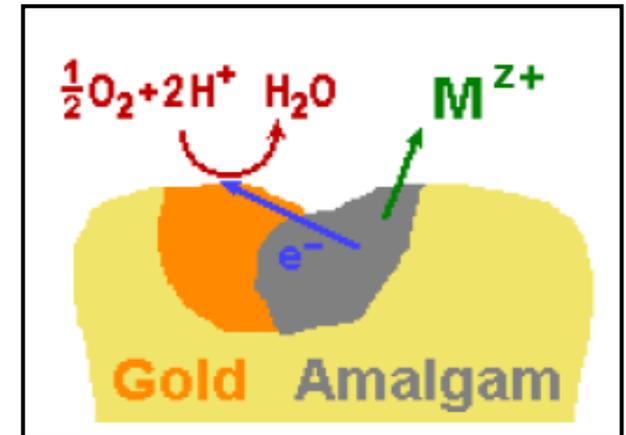
$$E^0_{\text{Hg}} = +0.85 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} = +1.24 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{Au}} = +1.50 \text{ V}$$



Durch die Ausbildung des Lokalelementes gehen verstärkt die unedleren Metalle in Lösung, also in den Speichel.

Es muss daher vermieden werden, dass Amalgam- und Goldfüllungen miteinander in Kontakt kommen.