

8. Wasser und Wasserstoffperoxid

Gliederung

8.1 Wasser – Das Lebenselixier

8.2 Vorkommen

8.3 Physikalische Eigenschaften

8.4 Strukturen

8.5 Wasser als Lösungsmittel

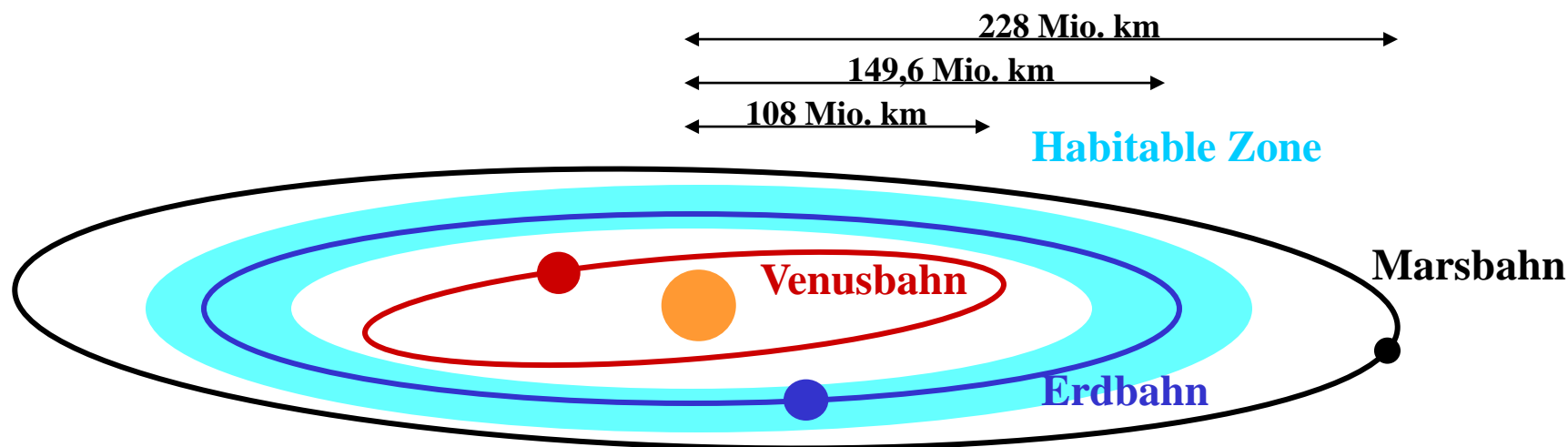
8.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

8.7 Wasserstoffperoxid

8.1 Wasser – Das Lebenselixier

Flüssiges Wasser ist das Medium, in dem die biologischen Prozesse (→ Biochemie) ablaufen, d.h. die Voraussetzung für Leben

In einem gewissen Abstand von einem Stern existiert eine Kugelschale, in der auf einem Planeten flüssiges Wasser vorkommen kann ⇒ Habitable Zone (→ Exoplanetenforschung)



Auch die Erde umkreist innerhalb dieser Kugelschale unser Zentralgestirn (die Sonne), so dass ihr Oberflächenwasser überwiegend flüssig ist. Dagegen kommt weder auf der Venus noch auf dem Mars Wasser in flüssiger Form vor.

8.2 Vorkommen

Wasser kommt auf der Erde in allen Aggregatzuständen vor

Fest	Kryosphäre (Antarktis, Grönland, Hochgebirge)	2,6%
Flüssig	Hydrosphäre (Ozeane, Binnenmeere)	97,4%
Gasförmig	Atmosphäre	0,001% (25 mm)

**Wasservorräte auf der Erde $\sim 1,38 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$
→ $d \sim 2700 \text{ m}$**

Oberfläche der Erde $\sim 510 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$

Zudem kommt Wasser in gebundener Form als Kristallwasser und als Lösungsmittel in allen Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen) vor

Lithosphäre

Biosphäre (Wassereintrag aus dem Kosmos $\sim 2 \text{ Mio. Tonnen/Jahr}$)

Alle Lebensprozesse spielen sich im wässrigen Milieu ab, d.h. die Biologie lässt sich auch als **aquatische Chemie bezeichnen**

Menschlicher Körper $65\% \text{ H}_2\text{O}$

Einige Gemüsesorten $90\% \text{ H}_2\text{O}$

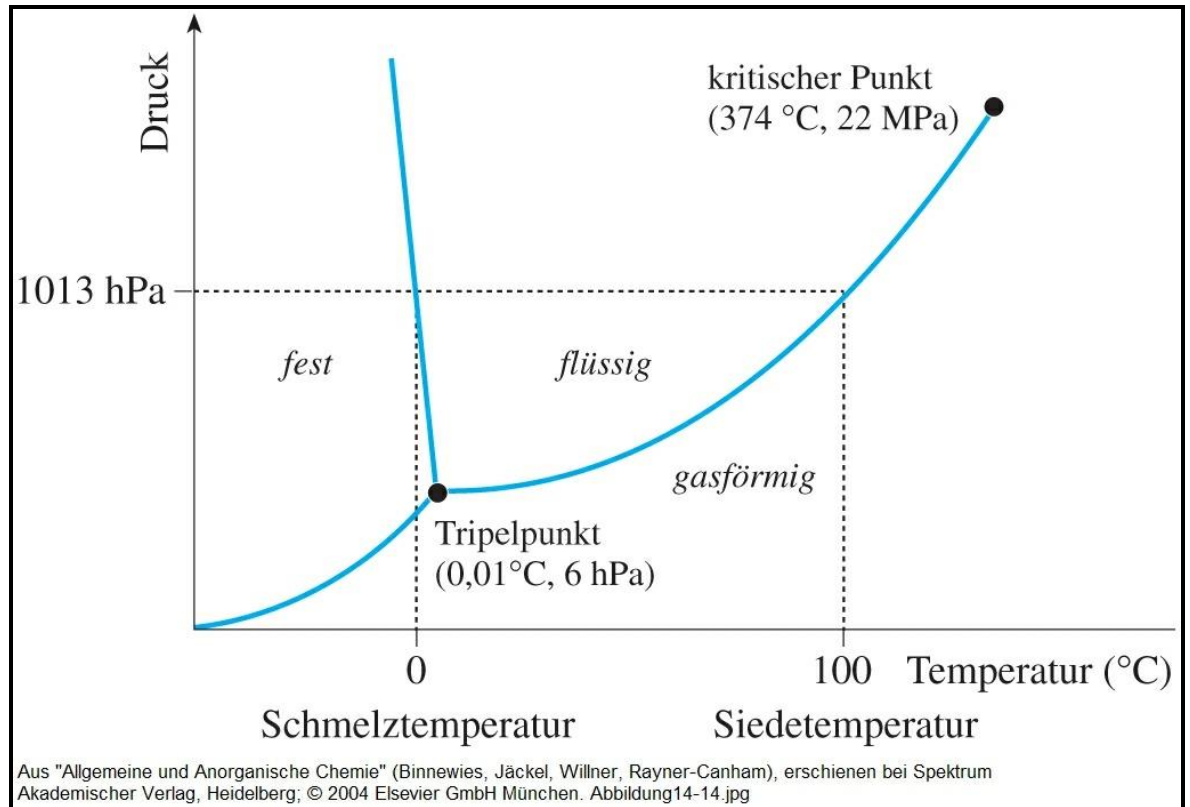
8.3 Physikalische Eigenschaften

In hochreinem Zustand ist Wasser eine klare, geruch- und geschmacklose, farblose Substanz

- **Schmelzpunkt: $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$**
- **Siedepunkt: $100\text{ }^{\circ}\text{C} = 373,15\text{ K}$**

- **Hohe Transparenz zwischen 190 und 800 nm**
- **Verunreinigungen oder Defekte können zu Einfärbungen führen
⇒ Blaues Eis in Gletschern**

- **Die Zustandsgrößen Druck und Temperatur bestimmen, ob H_2O als festes Eis, flüssiges Wasser oder als Wasserdampf vorliegt**



8.3 Physikalische Eigenschaften

Bedeutende Kenngrößen

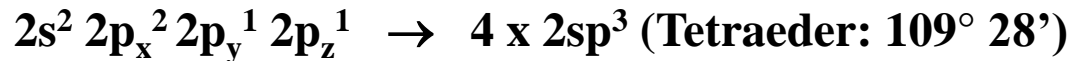
Größe	Formelzeichen	Wert	Einheit	Bemerkung
Dichte	ρ	≤ 1	g cm^{-3}	Dichteanomalie !
spezifische Wärmekapazität	c_p	4216	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	sehr hoch!
Verdampfungswärme bei RT	$\Delta^g_1 H_m$	$2,495 \cdot 10^6$	J kg^{-1}	$2,5001 \cdot 10^6$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ $2,26 \cdot 10^6$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$
Schmelzwärme	$\Delta^s_1 H_m$	$3,3 \cdot 10^5$	J kg^{-1}	
Oberflächen- spannung	σ	0,076	$\text{N m}^{-1} = \text{J m}^{-2}$	bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$

8.4 Strukturen

Die besonderen Eigenschaften des Wassers lassen sich auf die Struktur des H₂O-Moleküls und die unterschiedlichen EN-Werte der Bindungspartner zurückführen

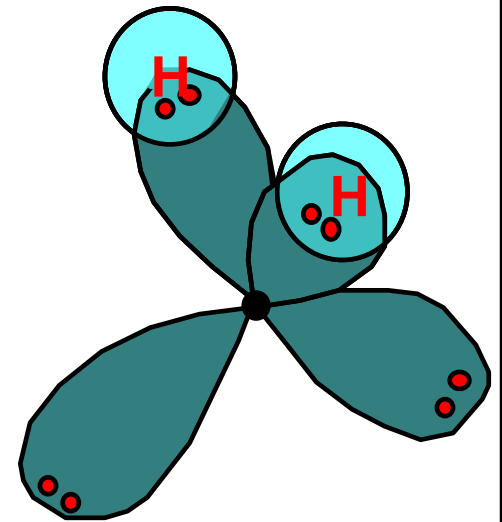
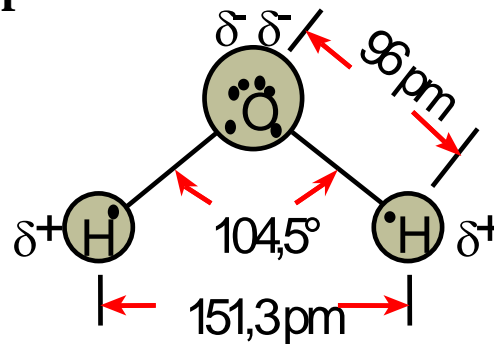
1. **Stark polarisierte O-H Atombindungen führen zu einem Molekül mit einem hohen Dipolmoment**
⇒ $\mu = q \cdot d = 1,85 \text{ Debye} \Rightarrow$ Hohe Polarität und starke Wasserstoffbrückenbindungen
(1 Debye $\cong 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$)

2. **Formale Hybridisierung der Orbitale des Sauerstoffatoms zu vier gleichwertigen Hybridorbitalen**



2 x sp^3 Bindung zu Wasserstoff
2 x sp^3 Keine Bindungen

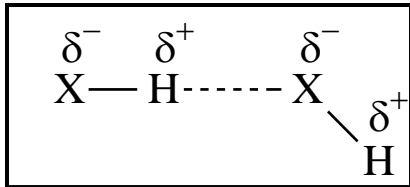
⇒ gewinkelte Struktur mit geringer Abweichung vom Tetraederwinkel



8.4 Strukturen

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen HX-Molekülen (X = N, P, O, S, F, Cl)

Zwischen dem positiv geladenen H-Atom des Moleküls HX und dem freien Elektronenpaar eines X-Atoms eines Nachbarmoleküls kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung



X = F, O, N \Rightarrow Starke Wasserstoffbrückenbindungen

X = Cl, S, P \Rightarrow Schwache Wasserstoffbrückenbindungen

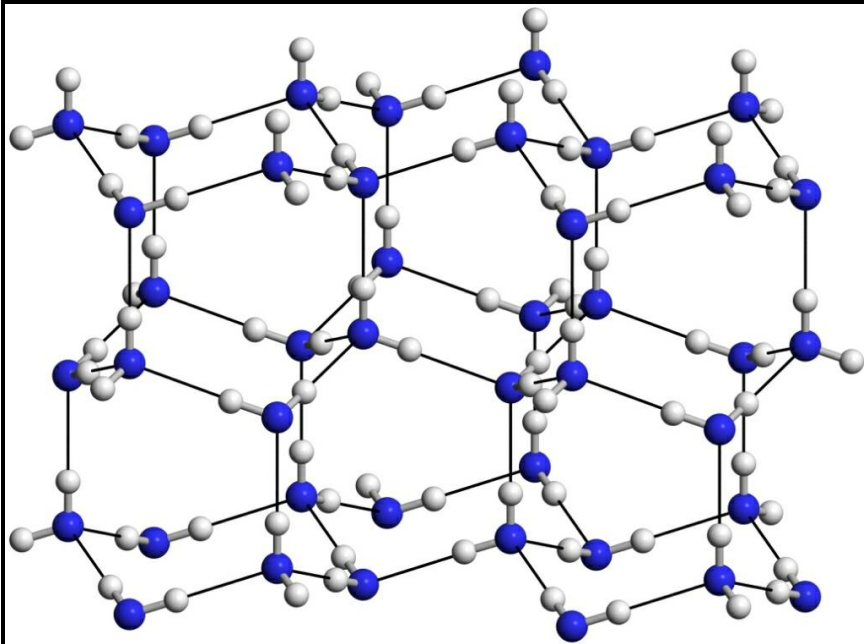
Die Wasserstoffbrücken $\text{X}-\text{H} \cdots \text{X}$ sind meistens linear angeordnet, da dann die Anziehung $\text{H} \cdots \text{X}$ am größten bzw. die Abstoßung zwischen den X-Atomen am kleinsten ist.

Flüssiges Wasser \Rightarrow Jedes H_2O -Molekül ist mit 3 – 4 Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

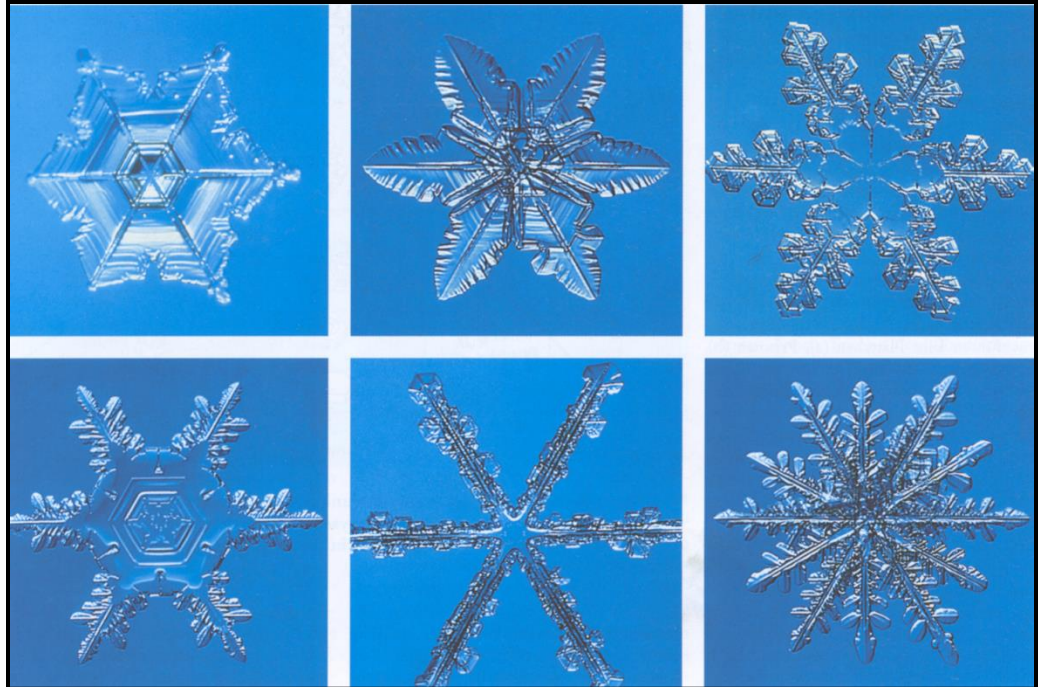
Festes Wasser (Eis) \Rightarrow Jedes H_2O -Molekül ist mit 4 Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

8.4 Strukturen

Im Eis ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung14-13.jpg



Temperatur [°C] Dichte [g/ml]

0 (Eis)	0,9168	⇒ Offene, hexagonale Struktur mit Hohlräumen
0 (Wasser)	0,99984	⇒ Volumenabnahme beim Schmelzen!
4	1,000000	⇒ Dichteanomalie des Wassers
10	0,99970	⇒ ab 4 °C thermische ind. Volumenzunahme (Dichte↓)
20	0,99821	

8.5 Wasser als Lösungsmittel

Die guten Lösungseigenschaften von Wasser für Verbindungen, die aus polaren Molekülen wie Zucker oder aus Ionen (Salze) aufgebaut sind, beruhen auf seinen Dipoleigenschaften und seiner Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken



Gelöste Ionen liegen in Wasser stets hydratisiert vor (aq)

- ⇒ **In Abhängigkeit von ihrer Ionenladungsdichte sind sie typischerweise von vier bis sechs H₂O-Molekülen umgeben (koordiniert)**
- ⇒ **Wasser vermindert die Stärke von elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber dem Zustand im Vakuum, um den Faktor 80 (Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 80$)**

Die Hydratation von Salzen kann exotherm oder endotherm verlaufen:



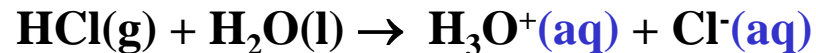
8.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

Unter Elektrolyte versteht man Verbindungen, die sich unter Bildung frei beweglicher Ionen in Wasser lösen

1. Ionische Verbindungen

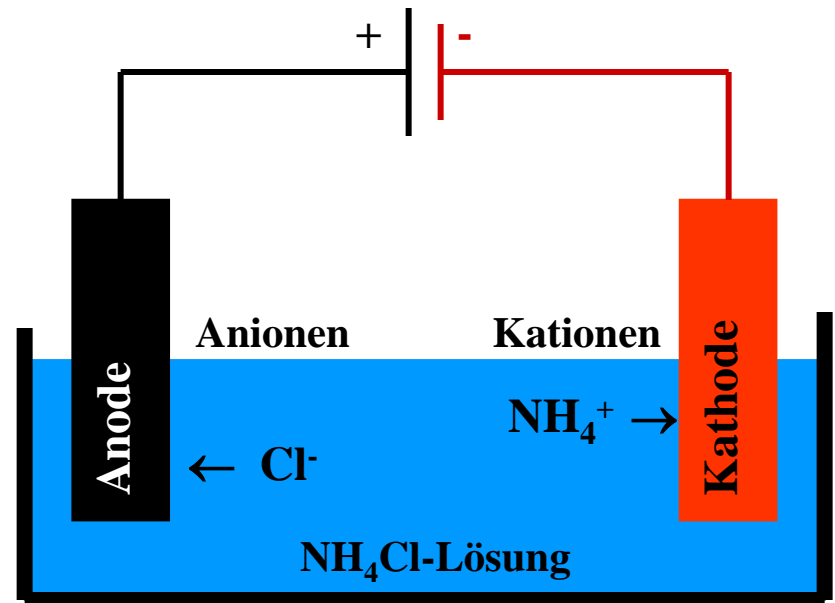


2. Stark polare kovalente Verbindungen



⇒ **Bildung frei beweglicher Ionen**

⇒ **Erleichterter Stromtransport bzw.
Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit**



Dagegen werden Substanzen, wie Zucker oder Alkohol, deren wässrige Lösungen den Strom nicht leiten als Nichtelektrolyte bezeichnet

8.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

Leitfähigkeit wäßriger Lösungen verschiedener Verbindungen

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{q} [\mu\text{S} / \text{cm}]$$

mit R = elektrischer Widerstand, q = Plattenabstand

<u>Lösung</u>	<u>κ</u>	<u>Erklärung</u>
destilliertes Wasser	13	Autoprotolyse des H_2O + gelöstes CO_2 $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
NaCl-Lösung (c = 0.1 mol/l)	10620	starker Elektrolyt
D-Glucose-Lösung (c = 0.1 mol/l)	14	Nichtelektrolyt (Autoprotolyse des H_2O + gelöstes CO_2)
HCl (c = 0,01 mol/l)	24300	starker Elektrolyt + große Ionenbeweglichkeit
CH_3COOH (c = 0,1 mol/l)	522	schwacher Elektrolyt

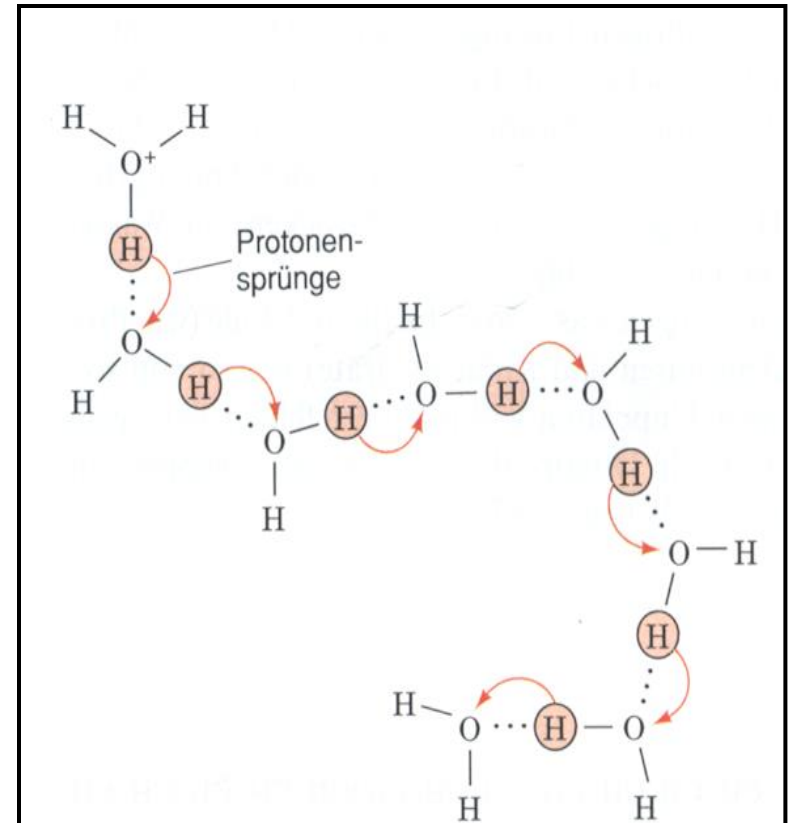
8.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

Ionenbeweglichkeit in wässrigen Lösungen bei 298 K

<u>Ion</u>	<u>Beweglichkeit [10^{-5} in $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]</u>
H_3O^+	362.4
Li^+	40.1
Na^+	51.9
K^+	76.1
NH_4^+	76.0
Mg^{2+}	55.0
Ca^{2+}	61.6
OH^-	197.6
Cl^-	76.3
Br^-	78.3
CH_3COO^-	40.9
SO_4^{2-}	79.8

Die große Protonenleitfähigkeit ist für viele biochemische Vorgänge von entscheidender Bedeutung
⇒ Transmembrane Protonenpumpen

Protonensprungmechanismus für Hydroniumionen in wäbr. Lösungen

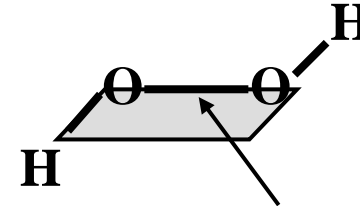


8.7 Wasserstoffperoxid

Reines H₂O₂ ist eine leicht bläuliche Flüssigkeit hoher Viskosität

Struktur

Zwei OH-Einheiten, die in einem Winkel, dem Diederwinkel, von 111° zueinander stehen



Lange O-O Bindung
„Sollbruchstelle“ → 2 OH-Radikale

Reaktivität

- H₂O₂ ist thermodynamisch instabil
$$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G_{\text{R}} = -117 \text{ kJ/mol}$$
- Handelsüblichen Lösungen von 30 – 35% H₂O₂ in H₂O werden häufig Stabilisatoren zugesetzt, um den Zerfall zu verlangsamen
- Der Zerfall wird durch Metalle, Staub, Blut, Licht, Metalloxide, etc. katalysiert
- Starkes Oxidationsmittel
- Das Peroxidation O₂²⁻ ist eine sehr starke Base:
$$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$$

9. Ionenbindung und Salze

Gliederung

9.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

9.2 Ionenradien

9.3 Polarisierung und Kovalenz

9.4 Hydratation von Ionen

9.5 Ionische Strukturen

9.6 Gitterenergie von Ionenkristallen

9.7 Nomenklatur von Salzen

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

9.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

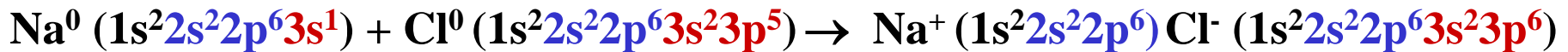
Ionenverbindungen entstehen durch Vereinigung von ausgeprägt metallischen Elementen mit ausgeprägt nicht metallischen Elementen

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:



9.1 Eigenschaften ionischer Verbindungen

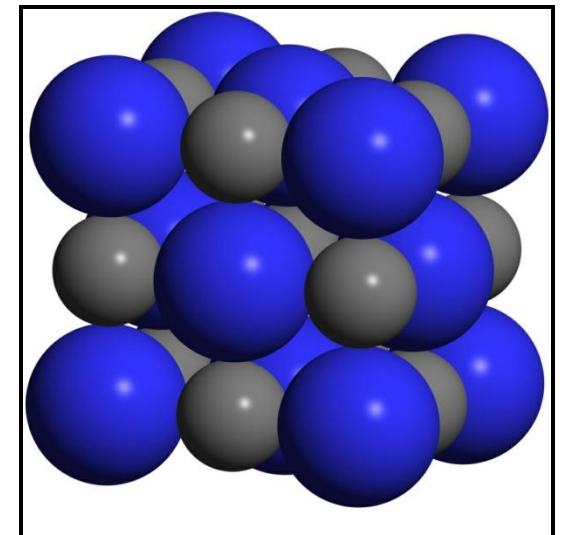
Typische Ionenverbindungen sind Alkalimetallhalogenide, z.B. Kochsalz NaCl

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 (H_2O)**
- **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**



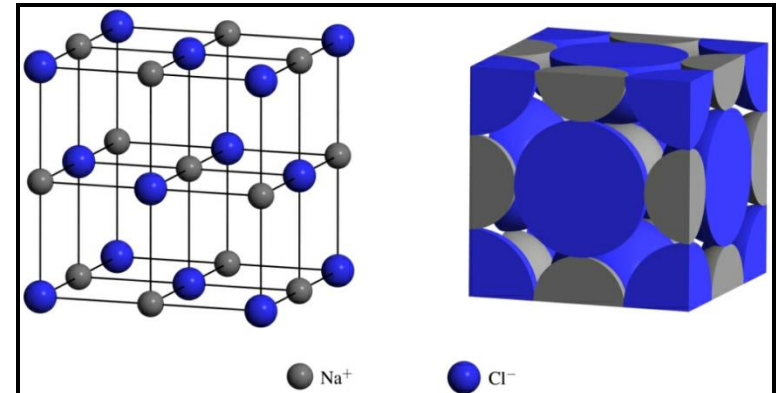
9.2 Ionenradien

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

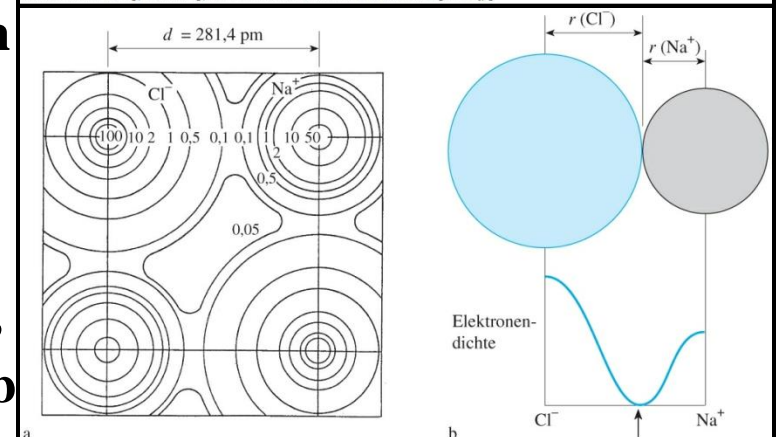
Trends

- **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

9.3 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
Al ³⁺	54	729

(gilt für Koordinationszahl 6)

9.4 Hydratation von Ionen

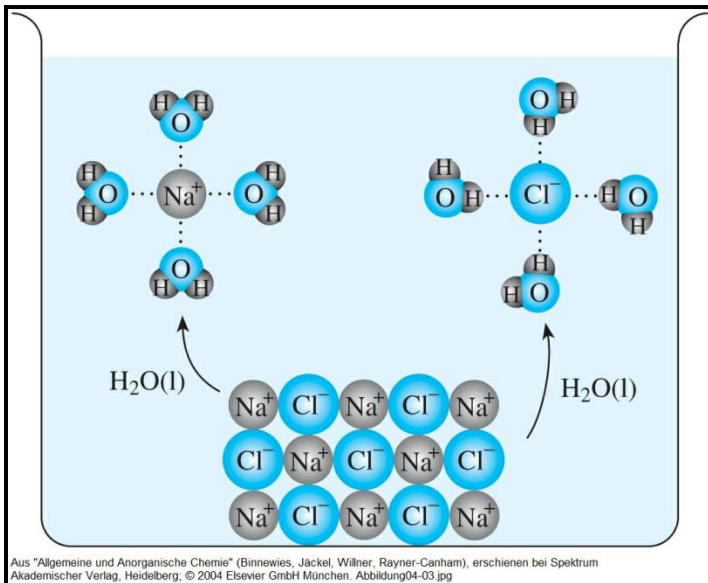
Zur Stabilisierung werden Ionen mit hoher Ladungsdichte solvatisiert bzw. in Wasser hydratisiert

Vorgänge beim Lösen von Salzen in Wasser

a) NaCl



b) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Al^{3+} hat eine so hohe Ladungsdichte, dass es auch im festen Zustand hydratisiert vorliegt $\Rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

**Hydratisierung: Ion/Dipolwechselwirkung
(Das H_2O -Molekül ist ein starker Dipol!)**

9.5 Ionische Strukturen

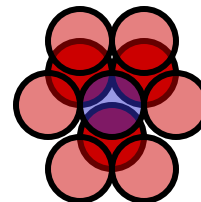
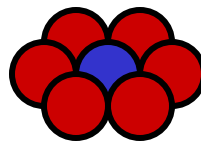
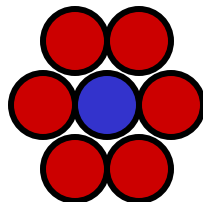
Die kugelförmigen Ionen versuchen eine möglichst dichte Anordnung zu bilden und die Abstoßung zwischen gleichgeladenen Ionen zu minimieren

Die Kationen sind in der Regel kleiner als die Anionen, so dass die Koordinationsverhältnisse im Gitter durch die Koordinationszahl KZ des Kations (die Anzahl Anionen, von denen es umgeben ist) bestimmt ist.

⇒ KZ hängt vom Radienquotienten $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ ab

Radienquotient	KZ	Geometrie der Anordnung	Beispiel
1	12	Kuboktaeder	Cu
0.732 - 0.999	8	Würfel	CsCl
0.414 - 0.732	6	Oktaeder	NaCl
0.225 - 0.414	4	Tetraeder	ZnS

$$r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 1$$

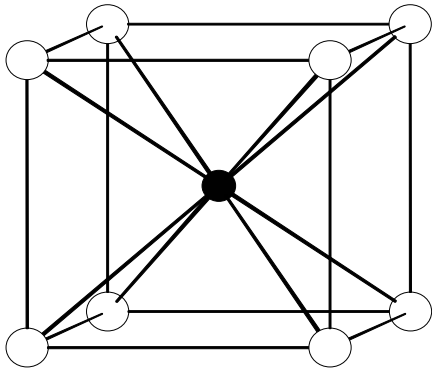


Anionen berühren sich im Kuboktaeder!

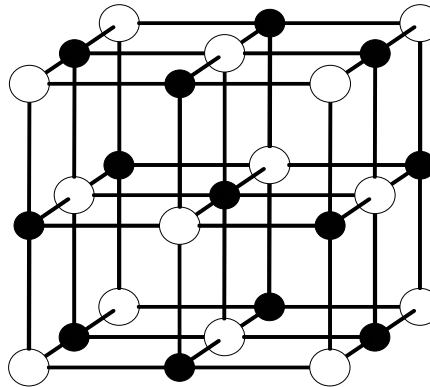
9.5 Ionische Strukturen

Die wichtigsten Strukturtypen der Zusammensetzung AB

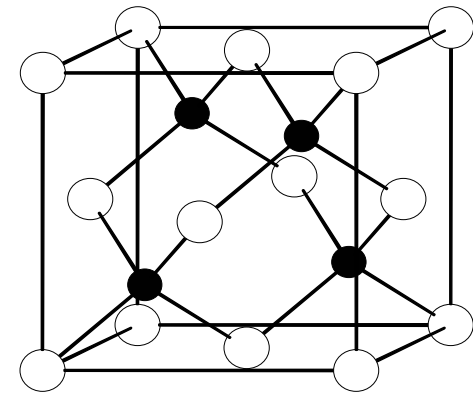
Die Koordinationzahl eines Kations hängt vom Radienquotienten r_K/r_A ab



CsCl (KZ: 8)



NaCl (KZ: 6)

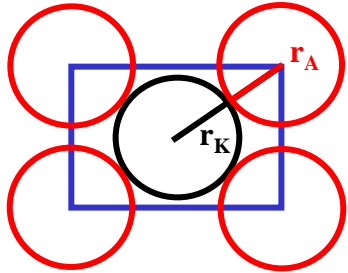


ZnS (KZ: 4)
Zinkblende

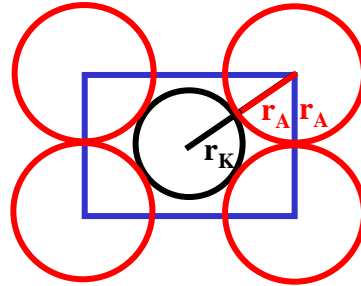
Der kritische Radienquotient r_K/r_A darf nicht unterschritten werden!

9.5 Ionische Strukturen

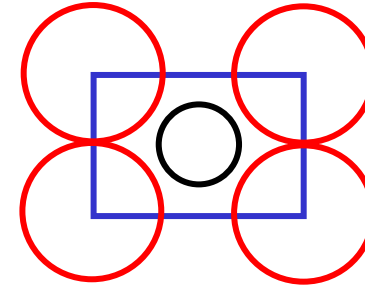
Für $r_K/r_A > 0.732$ tritt der Cäsiumchloridstrukturtyp (CsCl-Gitter) auf



Anionen berühren
sich nicht
 $r_K/r_A = 1$

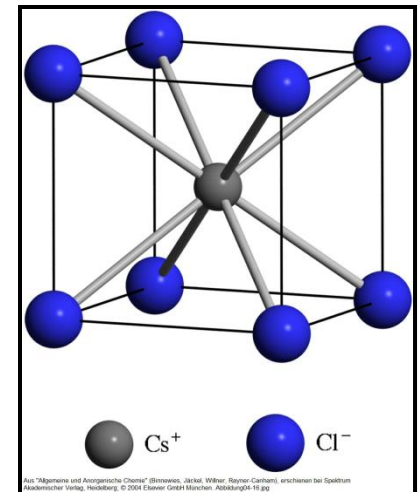


Anionen berühren
sich
 $(r_K + r_A)/r_A = \sqrt{3}/1$
 $r_K/r_A = \sqrt{3}/1 - 1 = 0,732$



Anionen können sich dem
Kation nicht weiter nähern
 $r_K/r_A < 0,732$

Beispiel	r_K/r_A
CsCl	0,94
CsBr	0,87
TlCl	0,83
CsI	0,79



9.5 Ionische Strukturen

Für $0.414 < r_K/r_A < 0.732$ wird das Kation oktaedrisch koordiniert

Der Strukturtyp hängt hier von der Packung der Anionen ab

Anionenpackung

Schichtenfolge

Strukturtyp

hexagonal-dicht

ABABAB

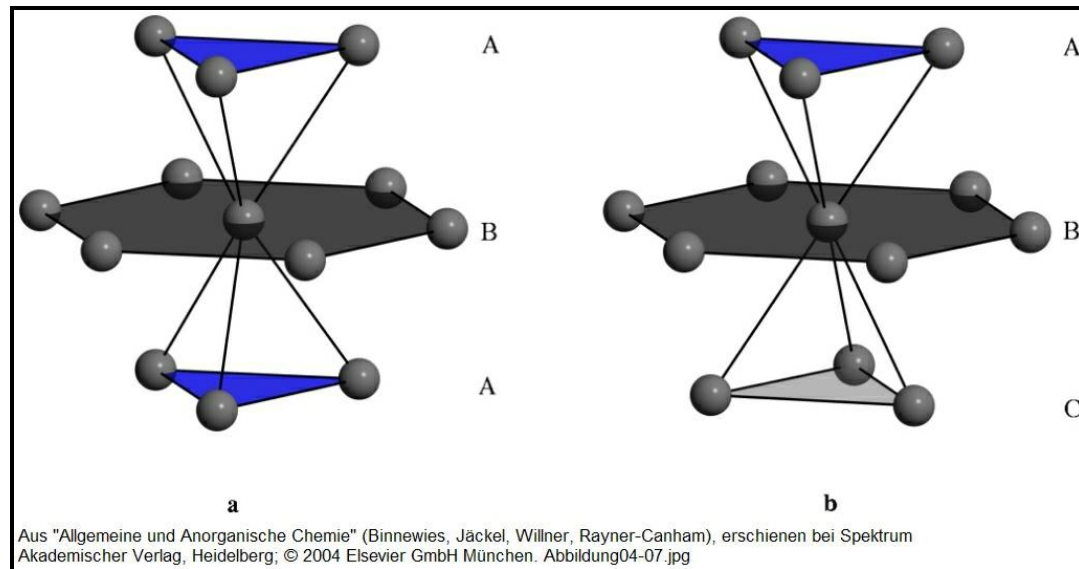
NiAs-Typ

kubisch-dicht

ABCABCABC

NaCl-Typ

Beispiel	r_K/r_A
KBr	0,71
KI	0,64
NaCl	0,56
NaBr	0,52
NaI	0,47



9.5 Ionische Strukturen

Für $r_K/r_A < 0.414$ wird das Kation tetraedrisch koordiniert

Der Strukturtyp hängt auch hier von der Packung der Anionen ab

Anionenpackung

Schichtenfolge

Strukturtyp

kubisch-dicht

ABCABCABC

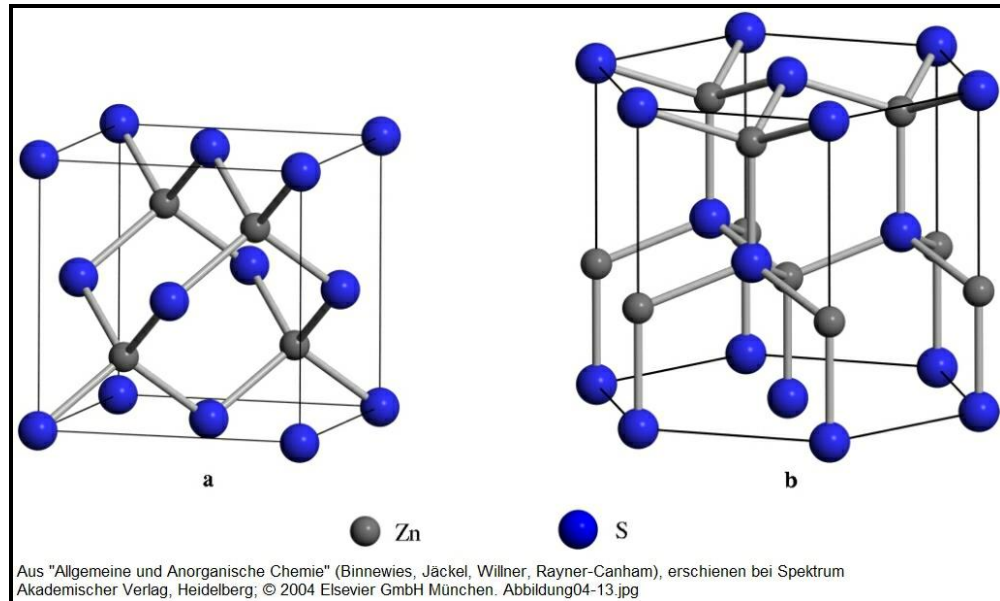
Zinkblende-Typ

hexagonal-dicht

ABABAB

Wurtzit-Typ (ZnS)

<u>Beispiel</u>	<u>r_K/r_A</u>
BeO	0,25
BeS	0,19



9.6 Gitterenergie von Ionenkristallen

Die Gitterenergie von Kristallen ist die Energiemenge, die frei wird, wenn sich die Ionen aus unendlicher Entfernung einander nähern und zu einem Ionenkristall ordnen

Ein Ionenpaar hat eine elektrostatische potentielle Energie, die von der Ladung und vom Abstand abhängt \Rightarrow Coulomb-Energie

$$E_C = \frac{z_K \cdot z_A \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

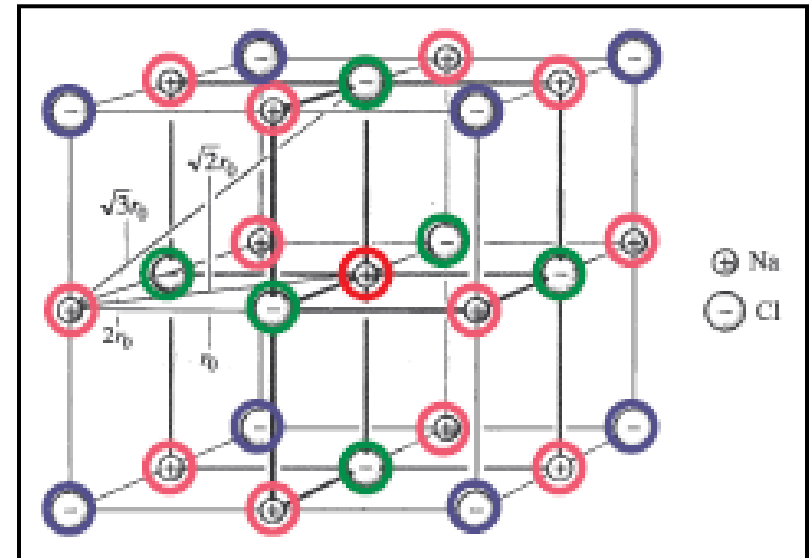
Beispiel: NaCl-Kristall: $z_K = -z_A$

Na⁺-Ion

- 6 neg. Nachbarn im Abstand r
- 12 pos. Nachbarn im Abstand $\sqrt{2}r$
- 8 neg. Nachbarn im Abstand $\sqrt{3}r$

$$\Rightarrow E_C = -\frac{z_K^2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \cdot \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right)$$

Geometrieterm A



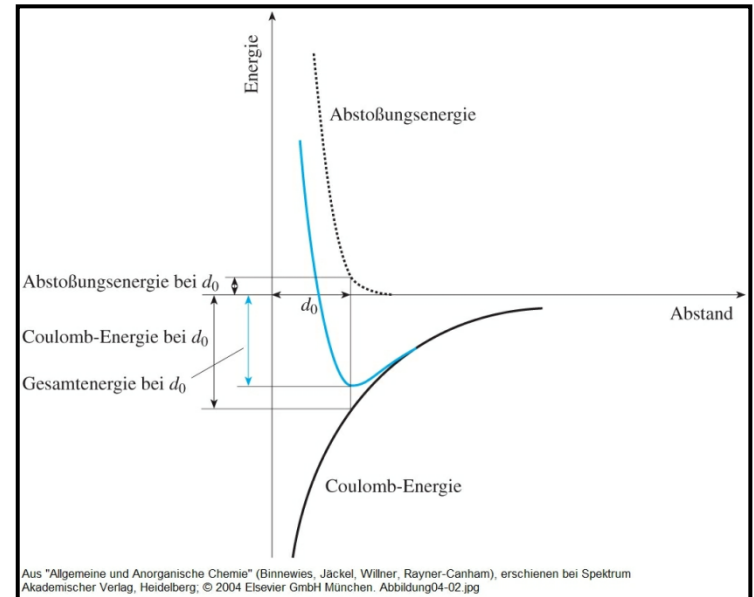
9.6 Gitterenergie von Ionenkristallen

Der Konvergenzwert des Geometrieterms wird als Madelungkonstante A bezeichnet (er ist charakteristisch für den Strukturtyp)

$$E_C = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \cdot A \cdot N_A$$

Coulombenergie für 1 mol (N_A) Atome

Strukturtyp		Madelungkonstante A
CsCl	AB	1,7627
NaCl	AB	1,7476
Wurtzit	AB	1,6413
Zinkblende	AB	1,6381
Fluorit	AB ₂	5,0388
Rutil	AB ₂	4,8160
Korund	A ₂ B ₃	25,0312



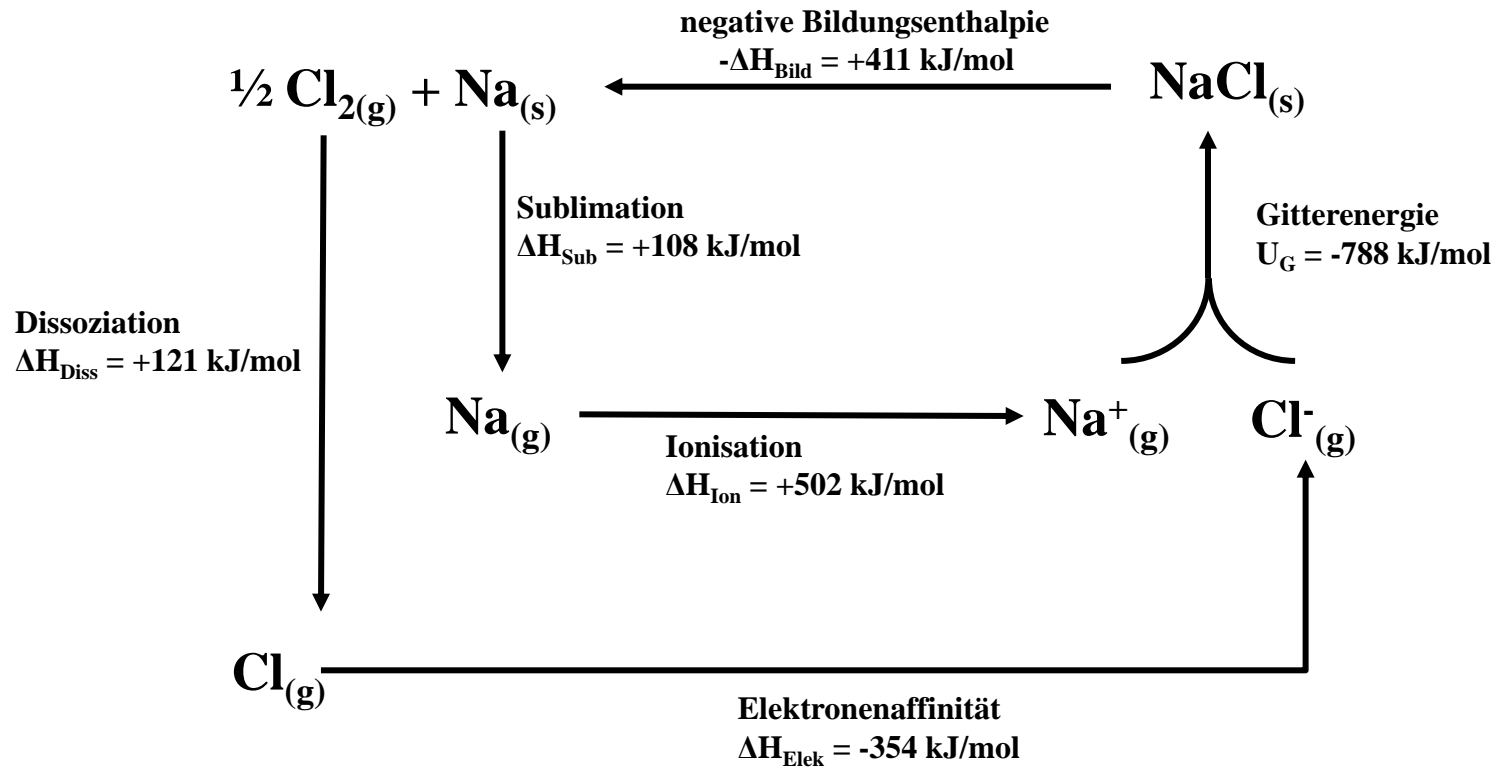
Gitterenergie $U_g = \text{Coulombenergie} + \text{Abstoßungsenergie}$
mit B , $n = \text{Konstanten}$

$$U_g = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \cdot A \cdot N_A + \frac{B}{r^n}$$

9.6 Gitterenergie von Ionenkristallen

Born-Haber-Kreisprozess

Beispiel: Bildung von NaCl (Kochsalz)



9.7 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

10. Atombindung

Gliederung

10.1 Allgemeines

10.2 Lewis-Konzept

10.3 Dative Bindung

10.4 Atom- vs. Ionenbindung

10.5 Dipole und Dipolmoment

10.6 Elektronegativität

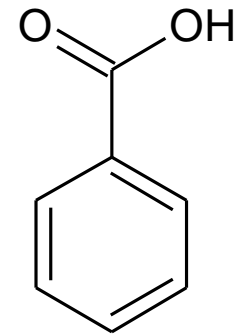
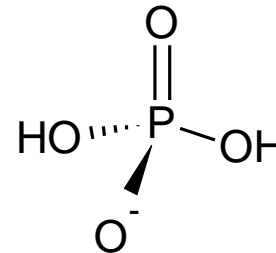
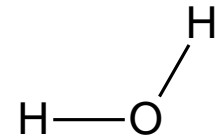
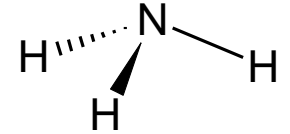
10.7 Dipol/Dipol-Wechselwirkungen

10.8 Wasserstoffbrückenbindungen

10.9 Valenzbindungstheorie

10.10 Molekülorbitaltheorie

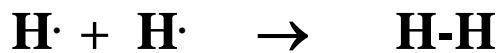
10.11 Nomenklatur binärer Molekülverbindungen



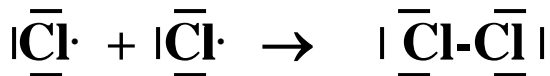
10.1 Allgemeines

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

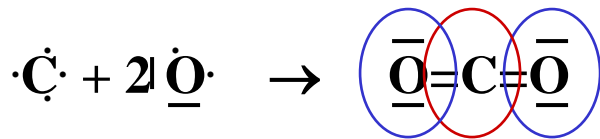
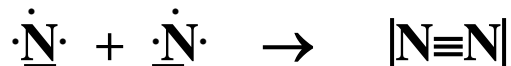
Sie tritt dann auf, wenn Nichtmetallatome miteinander eine chemische Bindung eingehen, wobei sich Moleküle bilden:



„Prinzip der Elektronenpaarbindung“



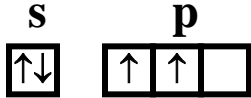
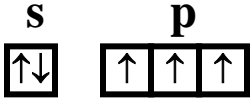
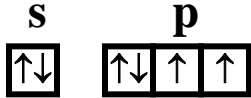
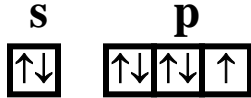
Gemeinsame Elektronenpaare werden beiden Bindungspartnern zugerechnet



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

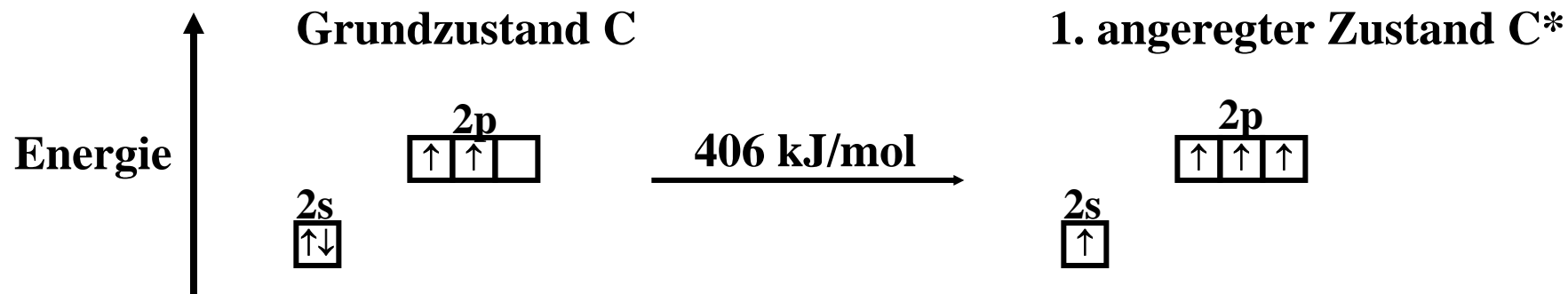
10.2 Lewis-Konzept

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	s 	s 	s 	s 
Bindigkeit	2 (4)	3	2	1
Einfache Wasser- stoffverbindungen	CH₄ SiH₄	NH₃ PH₃	H₂O H₂S	HF HCl

10.2 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	-	-

10.2 Lewis-Konzept

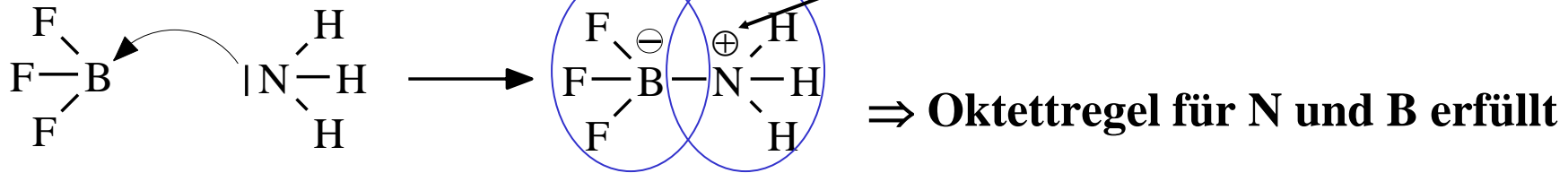
Elemente der dritten und höheren Perioden erfüllen auch die Oktettregel, wenn nur s- und p-Orbitale an der Bindung beteiligt sind. Allerdings können auch d-Orbitale an der Bindung teilnehmen \Rightarrow 18-Elektronenregel

Atom/Ion	Elektronenkonfiguration			Bindig- keit	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

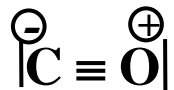
10.3 Dative Bindung

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)



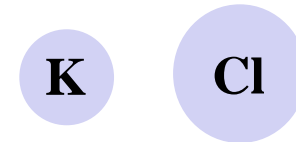
Die reale Verteilung der Bindungselektronen hängt von der Fähigkeit der Bindungspartner ab, Elektronen anzuziehen (elektronenziehender Charakter)

10.4 Atom- vs. Ionenbindung

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

KCl K ist schwach und Cl stark elektronenziehend

„Ionenbindung“



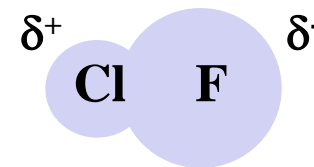
Cl₂ Beide Partner gleich stark elektronenziehend

„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)**

10.5 Dipole und Dipolmomente

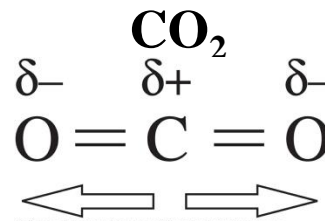
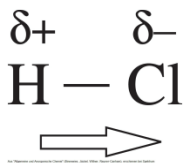
In Molekülen mit polaren Atombindungen treten partielle elektrische Ladungen auf, welche in einem permanenten Dipolmoment resultieren können

Dipolmoment

$$\mu = q \cdot d$$

mit d = Abstand [m], q = Ladung [C]

HCl



Permanenter Dipol

Kein permanenter Dipol

Das gefundene Dipolmoment ist ein Maß für den Ionencharakter (**Linus Pauling**)

$$\text{H}^+\text{Cl}^- \text{ (Theorie)} \quad \mu = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 127 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$$

$$\text{HCl (Experiment)} \quad \mu = 3,44 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

$$\text{Ionenbindungsanteil} \quad 3,44 \cdot 10^{-30} / 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ Cm} * 100\% = 16,9\%$$

10.6 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

10.6 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: $\chi_F = 4,0$

10.6 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^* = effektive Kernladungszahl
 $= OZ - \Sigma S_i$

S_i = Abschirmungskonstanten (nach Slater)

S_i = 0,0 für höhere Schalen

0,35 für gleiche Schale

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)

Anpassung an die Pauling-Skala:

$$\chi = 0,359 \sim Z^*/r^2 + 0,744$$

10.6 Elektronegativität

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

Elektronegativität nimmt zu 

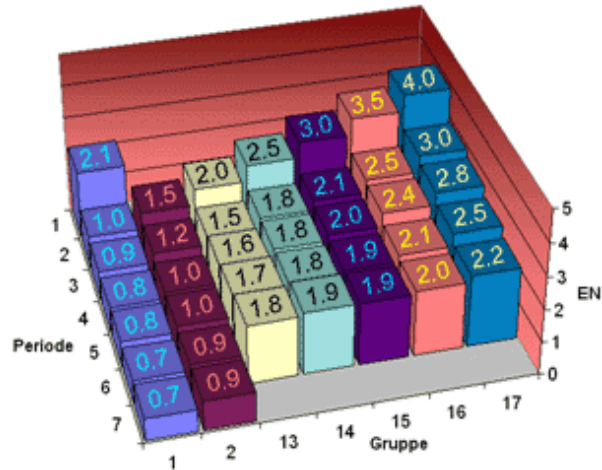
H 2.2 2.2																	He
Li 1.0 1.0	Be 1.5 1.5											B 2.0 2.0	C 2.5 2.5	N 3.0 3.1	O 3.4 3.5	F 4.0 4.1	Ne
Na 0.9 1.0	Mg 1.3 1.2											Al 1.6 1.5	Si 1.9 1.7	P 2.2 2.1	S 2.6 2.4	Cl 3.2 2.8	Ar
K 0.8 0.9	Ca 1.0 1.0	Sc 1.4 1.2	Ti 1.5 1.3	V 1.6 1.4	Cr 1.7 1.6	Mn 1.6 1.6	Fe 1.8 1.6	Co 1.9 1.7	Ni 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!

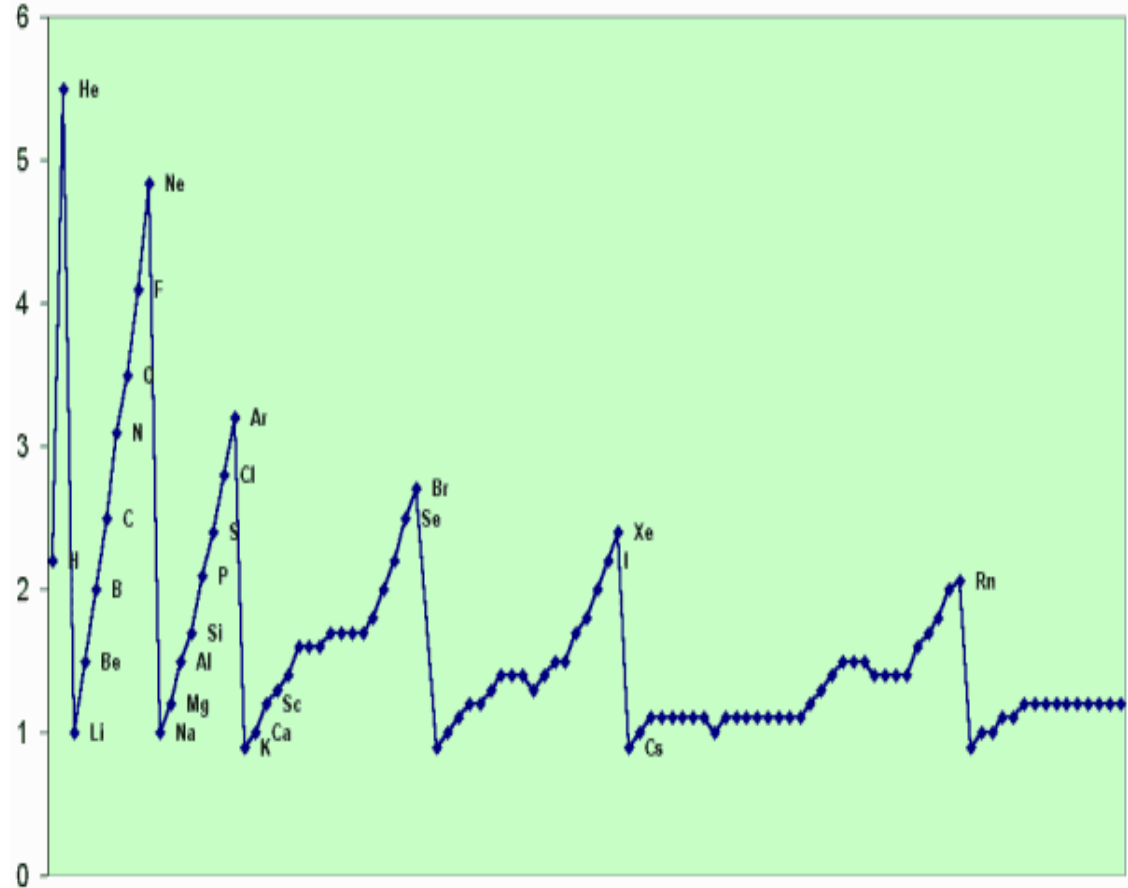
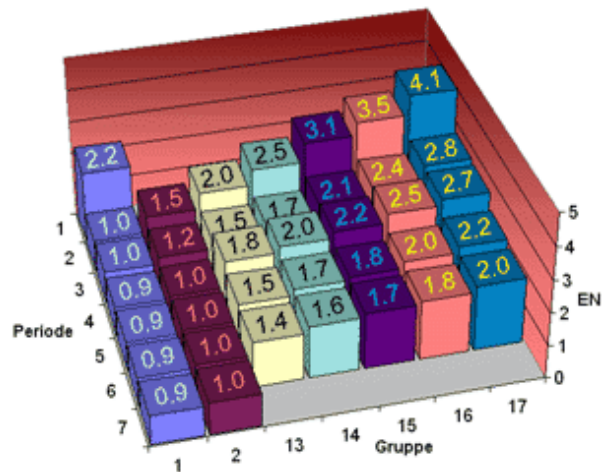
10.6 Elektronegativität

Nach Pauling



Periodizität der EN-Werte nach Allred und Rochow

Nach Allred und Rochow



Edelgase haben nach Allred und Rochow die höchsten Elektronegativitäten!

10.6 Elektronegativität

Die Differenz der EN-Werte der Bindungspartner in einer bestimmten chemischen Bindung bestimmt den Bindungstyp

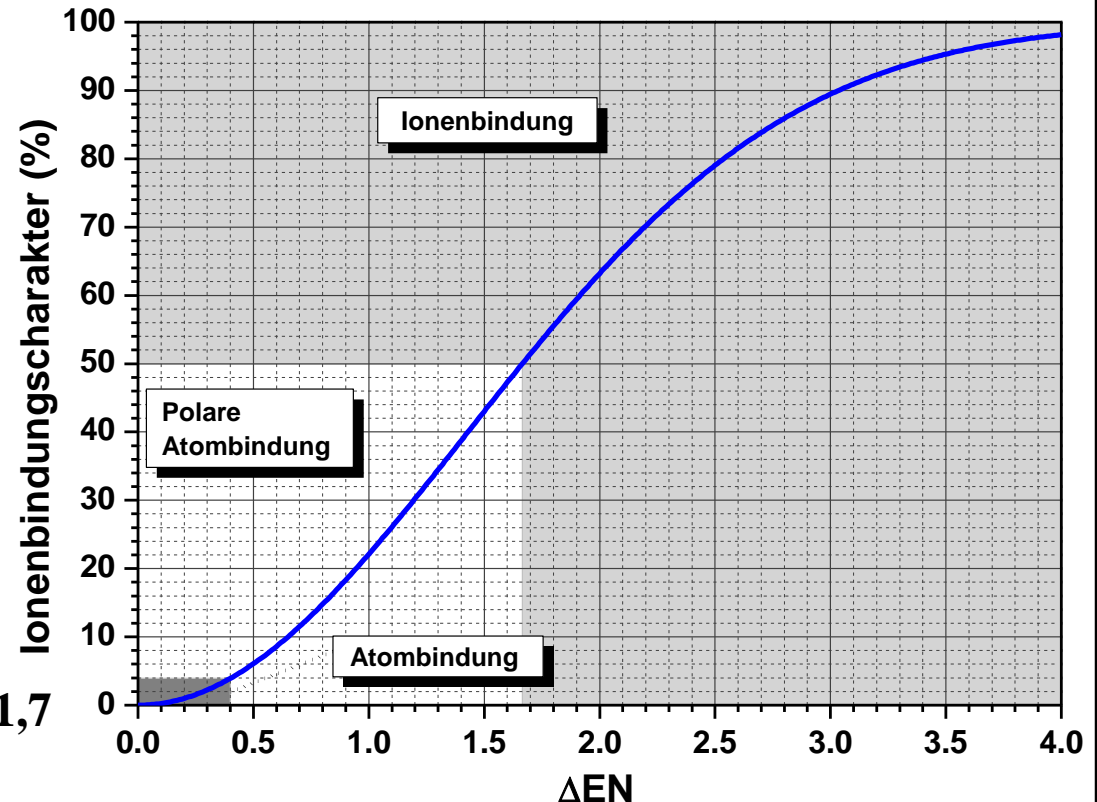
Je größer die Differenz in den EN-Werten ist (ΔEN), desto polarer ist die Atombindung bzw. desto höher ist der Ionenbindungscharakter P [%]

Nach Pauling

$$P = \left(1 - e^{-0,25(EN_A - EN_B)^2}\right) \cdot 100\%$$

Resultat:

- Atombindung $\Delta EN < 0,4$
- Polare Atombindung $0,4 < \Delta EN < 1,7$
- Ionenbindung $\Delta EN > 1,7$



10.7 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen Dipolen führt zu einer Anziehung benachbarter Moleküle (Dispersionskraft oder Van-der-Waals-Wechselwirkung)

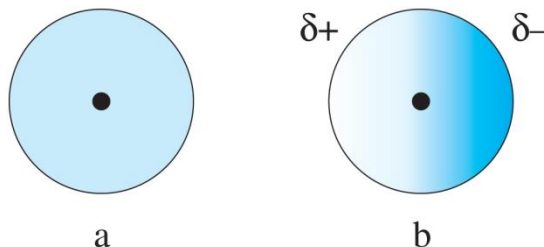
Temporäre Dipole

Edelgase

CH_4

SiH_4

GeH_4



schwache intermolekulare WW

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung05-24.jpg

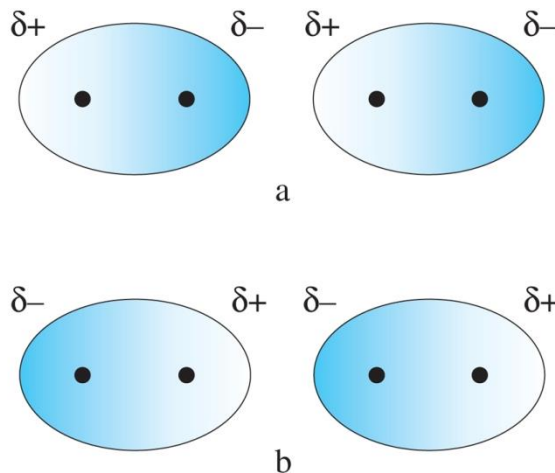
Permanente Dipole

HF

HCl

HBr

HI



stärkere intermolekulare WW

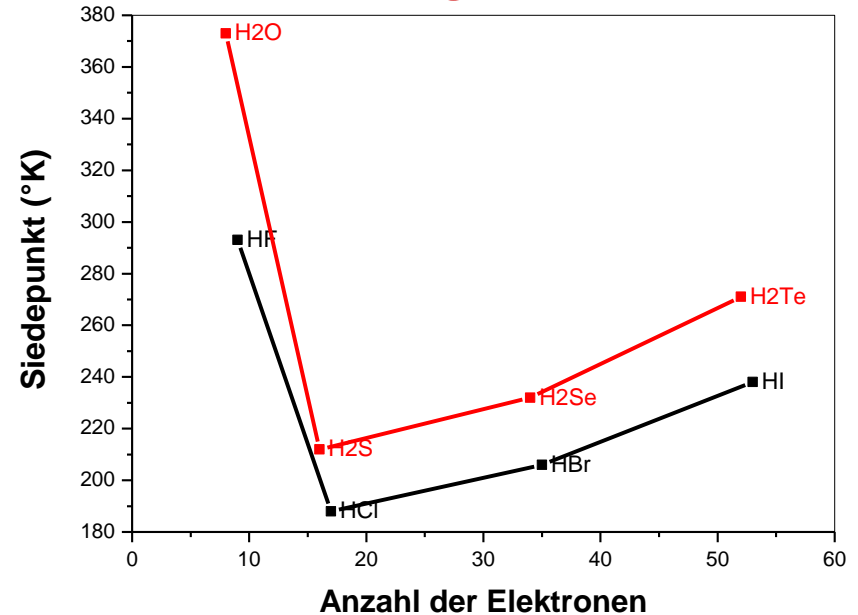
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung05-25.jpg

10.8 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen sind die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen, die auftreten, wenn Wasserstoff an ein stark elektronegatives Atom gebunden ist.

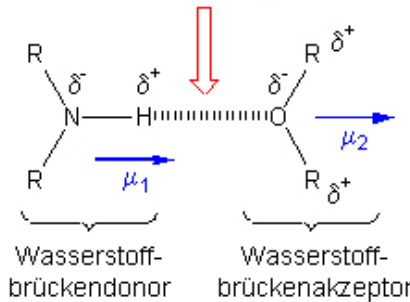
Stärke der X-H...X Bindung

- 2 - 60 kJ/mol
- H-F > O-H > N-H



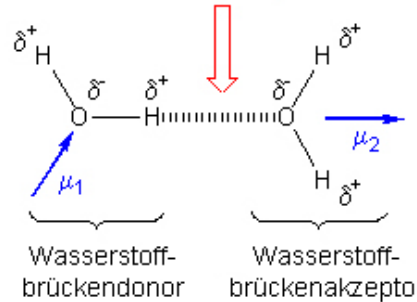
Fall 1 : 2 verschiedene Moleküle

Wasserstoffbrückenbindung



Fall 1 : 2 identische Moleküle

Wasserstoffbrückenbindung



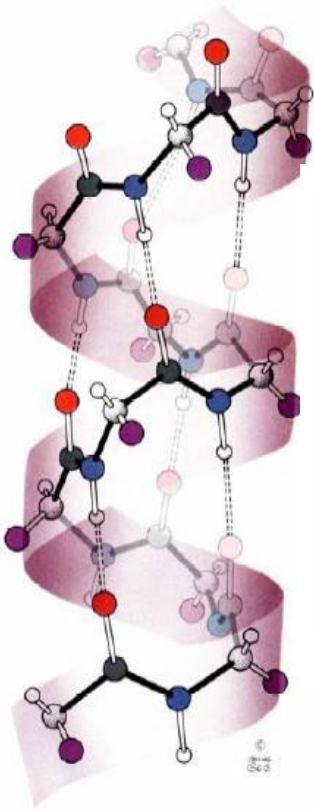
H₂O hat einen höheren Siedepunkt als HF, da jedes Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare hat

⇒ Anomalie des Wassers!

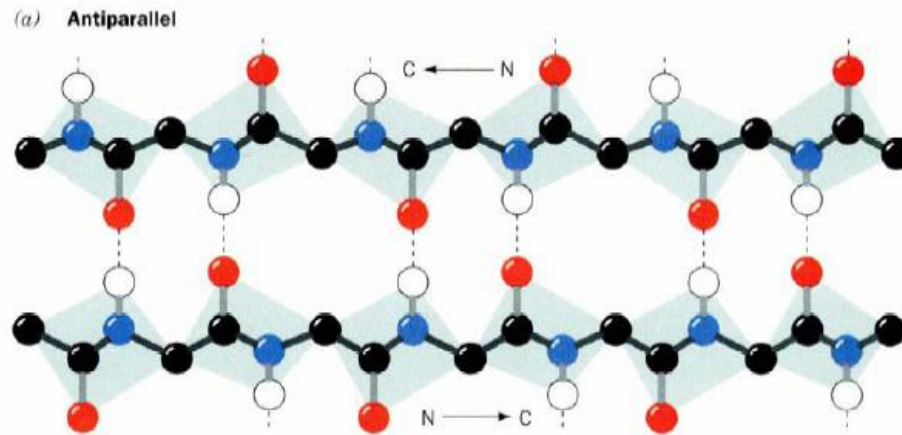
10.8 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen sind von fundamentaler Bedeutung für die Strukturen in der Biologie, z.B. für die räumliche Struktur der Proteine und DNA

α -Helices in Proteinen



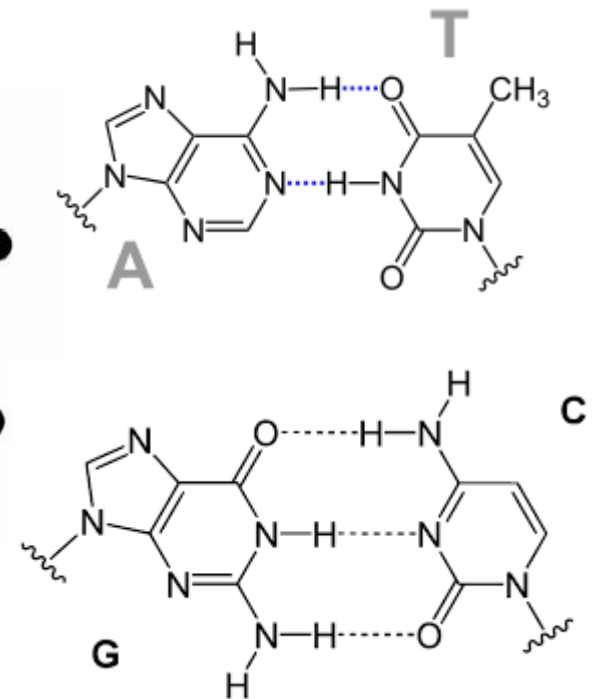
β -Faltblätter in Proteinen



Quellen: Wikipedia

Basenpaarungen in DNA

A=T(2) oder G \equiv C (3)



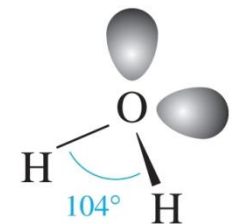
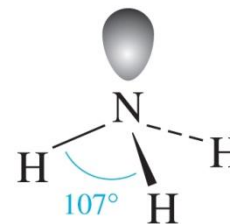
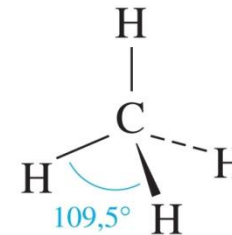
10.9 Valenzbindungstheorie

Die chemische Bindung beruht auf der Überlappung von Atomorbitalen

Prinzipien der VB-Theorie

1. Eine kovalente Bindung beruht auf dem Zusammenschluss ungepaarter Elektronen zu gemeinsamen Elektronenpaaren
2. Die Spins der gepaarten Elektronen müssen antiparallel sein
3. Damit die maximale Anzahl von Bindungen gebildet werden kann, nimmt man an, dass Elektronen vor der Bindungsbildung angeregt werden und leere Orbitale besetzen
4. Die Struktur des Moleküls wird durch die Geometrie der Orbitale des Zentralatoms bestimmt

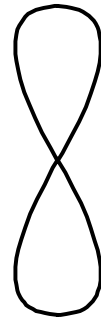
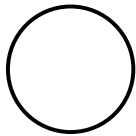
Die tatsächlich gefundenen Molekülgeometrien können aber nicht immer durch reine s-, p- und d-Orbitale erklärt werden \Rightarrow Hybridisierung (Modell)



10.9 Valenzbindungstheorie

Unter Hybridisierung versteht man die Bildung von Misch(Hybrid)orbitalen durch die Kombination von Atomorbitalen

s-Orbital + p-Orbital = sp, sp² oder sp³-Orbital



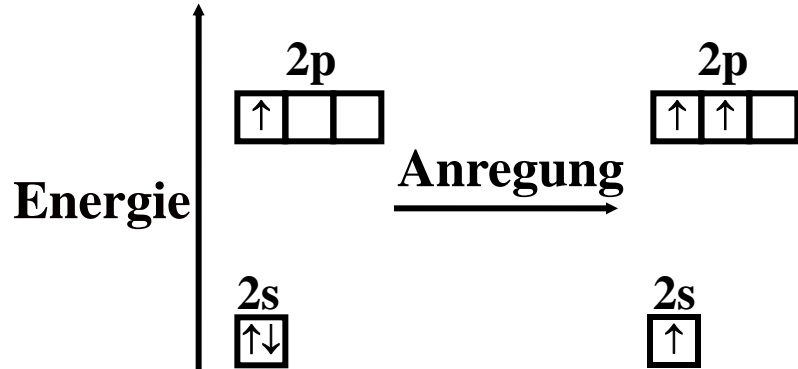
Hybridorbitale überlappen besser und führen somit zu stabileren (kovalenten) Bindungen

Anzahl beteiligter Orbitale			Art der Hybridisierung	Anzahl der Hybridorbitale	Anordnung der Orbitale	Beispiel
s	p	d				
1	1	0	sp	2	linear	BeF ₂
1	2	0	sp ²	3	trigonal-planar	BF ₃
1	3	0	sp ³	4	tetraedrisch	CF ₄
1	3	1	sp ³ d	5	trigonal-bipyramidal	PF ₅
1	3	2	sp ³ d ²	6	oktaedrisch	SF ₆
1	3	3	sp ³ d ³	7	pentagonal-bipyramidal	IF ₇

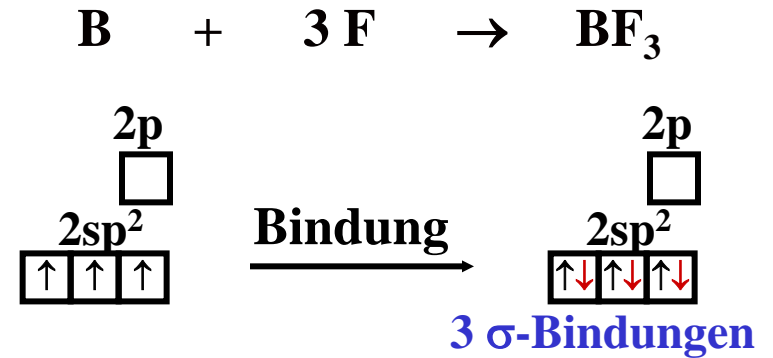
10.9 Valenzbindungstheorie

Hybridisierung am Beispiel der Bindungssituation im BF_3 und CO_2

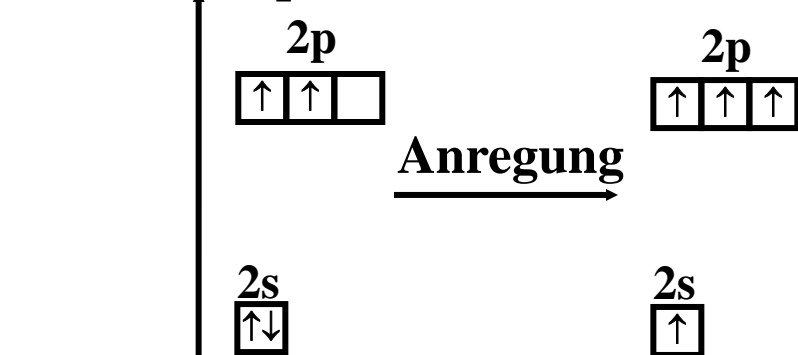
B: $[\text{He}]2s^22p^1$



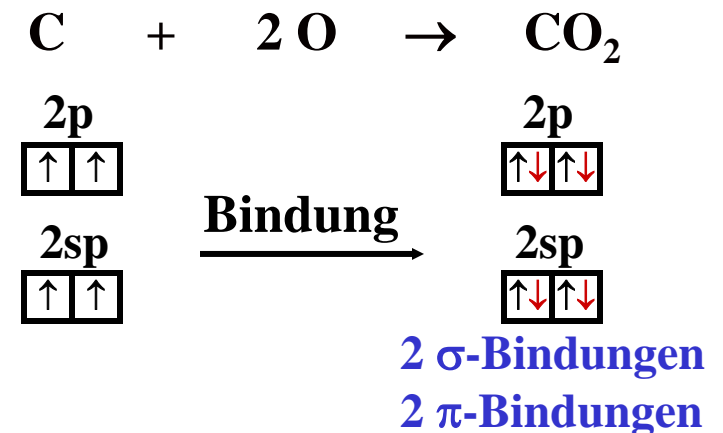
Hybridisierung



C: $[\text{He}]2s^22p^2$



Hybridisierung



10.10 Molekülorbitaltheorie

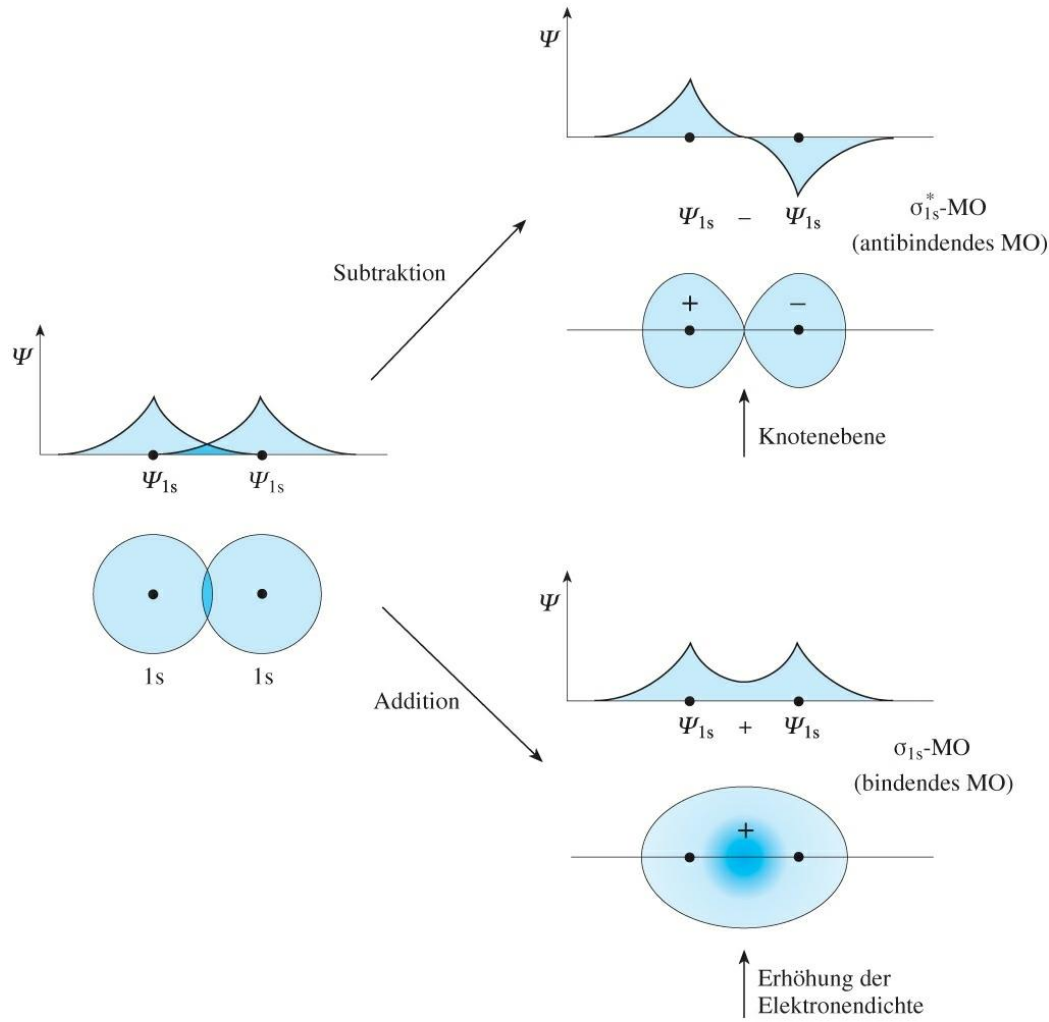
Molekülorbitale (MOs) entstehen durch Linearkombination, d.h. Summen- oder Differenzbildung, von Atomorbitalen gemäß $\psi = \psi_1 + \psi_2$ bzw. $\psi = \psi_1 - \psi_2$

Einige Aussagen über MOs

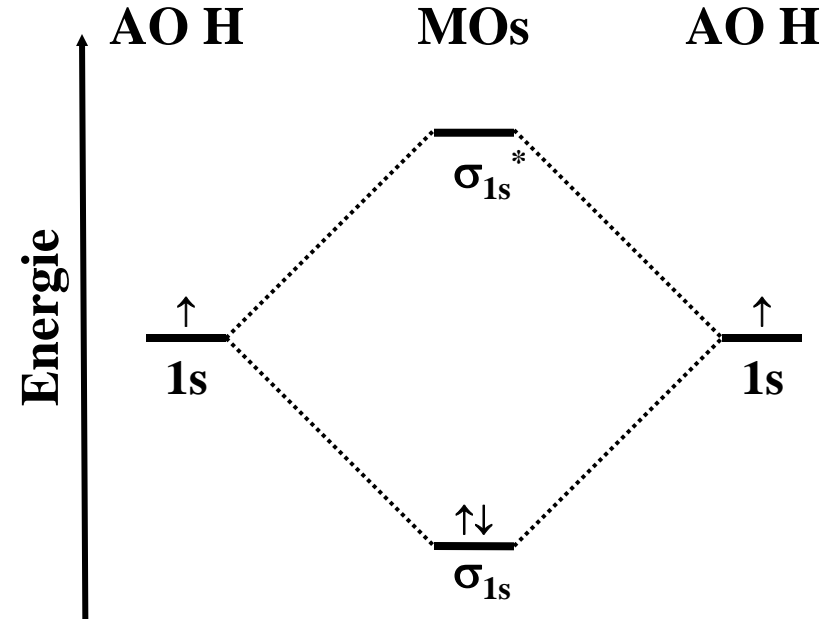
1. **Atomorbitale (AOs) können nur überlappen, wenn die Wellenfunktionen in den entsprechenden Bereichen dasselbe Vorzeichen aufweisen**
2. **Aus zwei AOs bilden sich jeweils zwei MOs, nämlich ein bindendes und ein antibindendes MO**
3. **Eine signifikante Überlappung setzt voraus, dass die AOs eine ähnliche Energie aufweisen**
4. **Jedes MO enthält maximal zwei Elektronen mit einem Spin von $+1/2$ bzw. $-1/2$**
5. **Die Elektronenkonfiguration eines Moleküls ergibt sich in Analogie zu den Atomen durch die Besetzung der MOs in der Reihenfolge ansteigender Energie**
6. **Die Bindungsordnung (B.O.) ist die Hälfte der Differenz aus der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der antibindenden Elektronen**

10.10 Molekülorbitaltheorie

Bildung von MOs im H₂-Molekül



Energieniveau-Diagramm von H₂ (Molekülorbital-Diagramm)



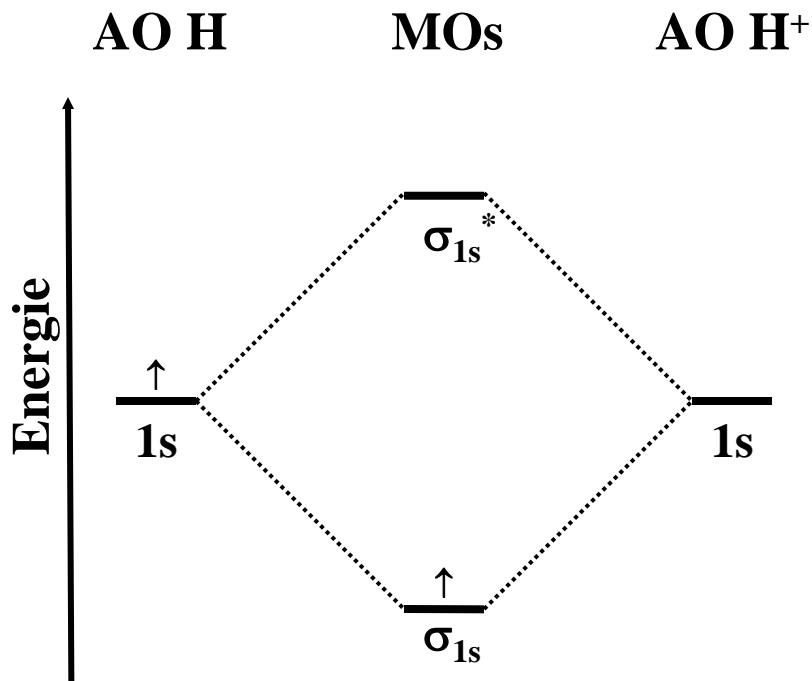
(Energieniveaus werden im Diagramm als Striche dargestellt)

$$\text{B.O.}(\text{H}_2) = 1,0$$

10.10 Molekülorbitaltheorie

Bindungsordnung im H_2^+ und He_2^+

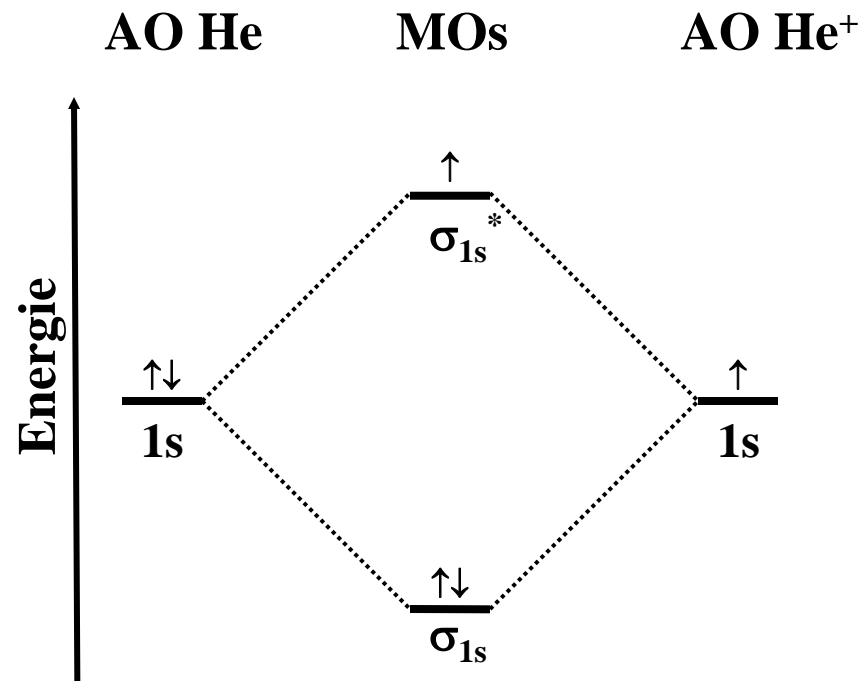
Molekülorbital-Diagramm für H_2^+



$$\text{B.O.} = 0,5 \cdot (1 - 0) = 0,5$$

$\Rightarrow \text{H}_2^+$, HeH^+ und He_2^+ sind stabile Moleküle, He_2 nicht (Lit.: Nature 568 (2019) 357)

Molekülorbital-Diagramm für He_2^+

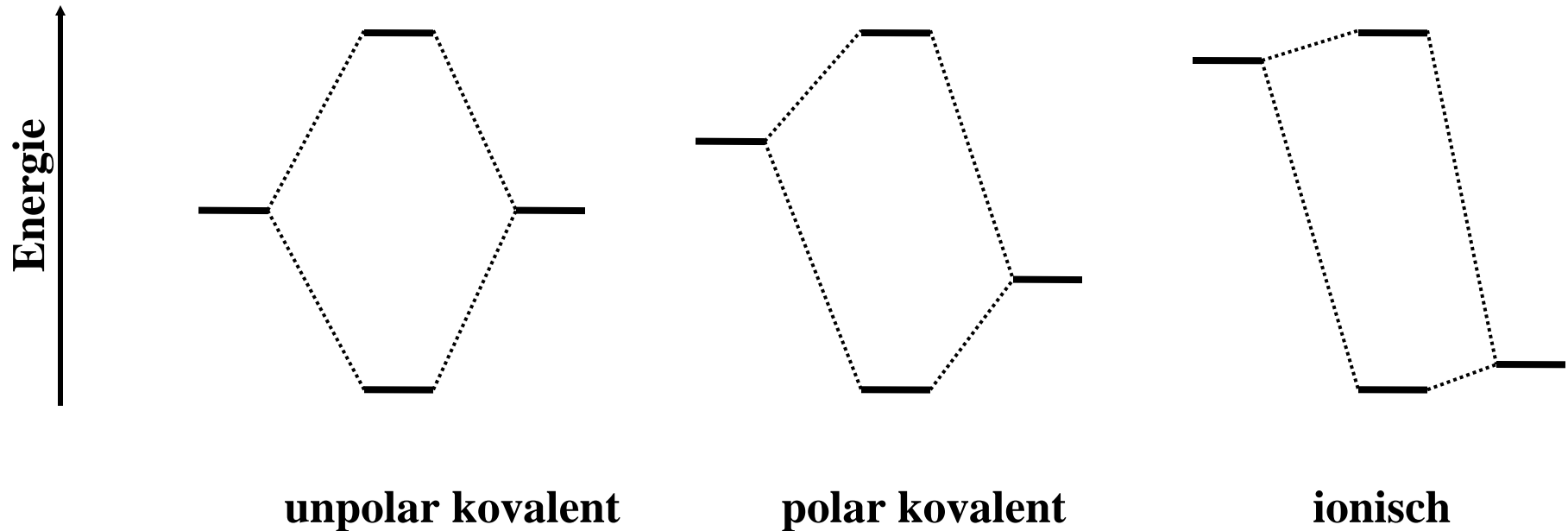


$$\text{B.O.} = 0,5 \cdot (2 - 1) = 0,5$$

10.10 Molekülorbitaltheorie

Stabilität kovalenter Bindungen nach der MO-Theorie

1. **Energie-Kriterium:** Je ähnlicher die Energie zweier AOs, desto stärker ist die resultierende Energieabsenkung im bindenden MO

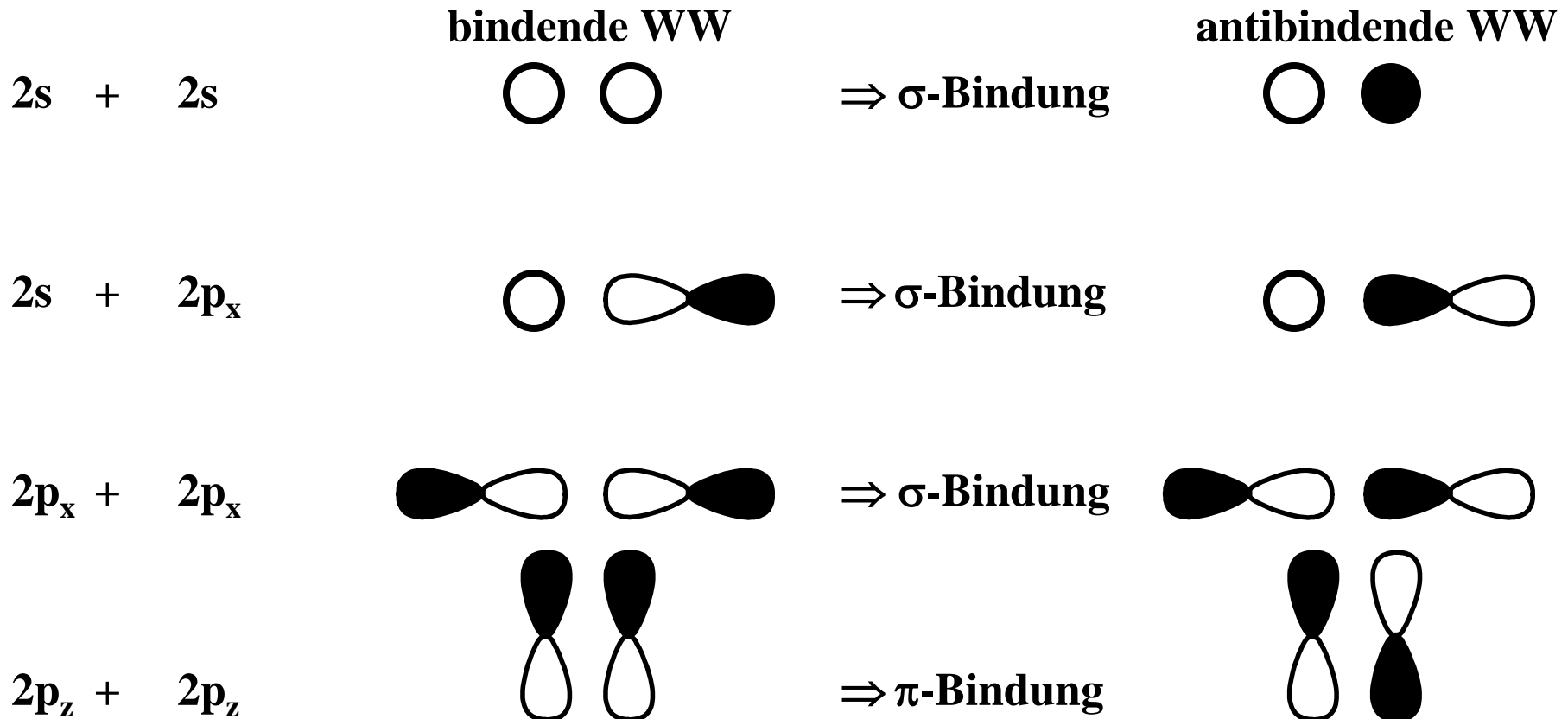


2. **Überlappungskriterium:** Für eine stabile Bindung müssen die wechselwirkenden AOs ausreichend überlappen

10.10 Molekülorbitaltheorie

Stabilität kovalenter Bindungen nach der MO-Theorie

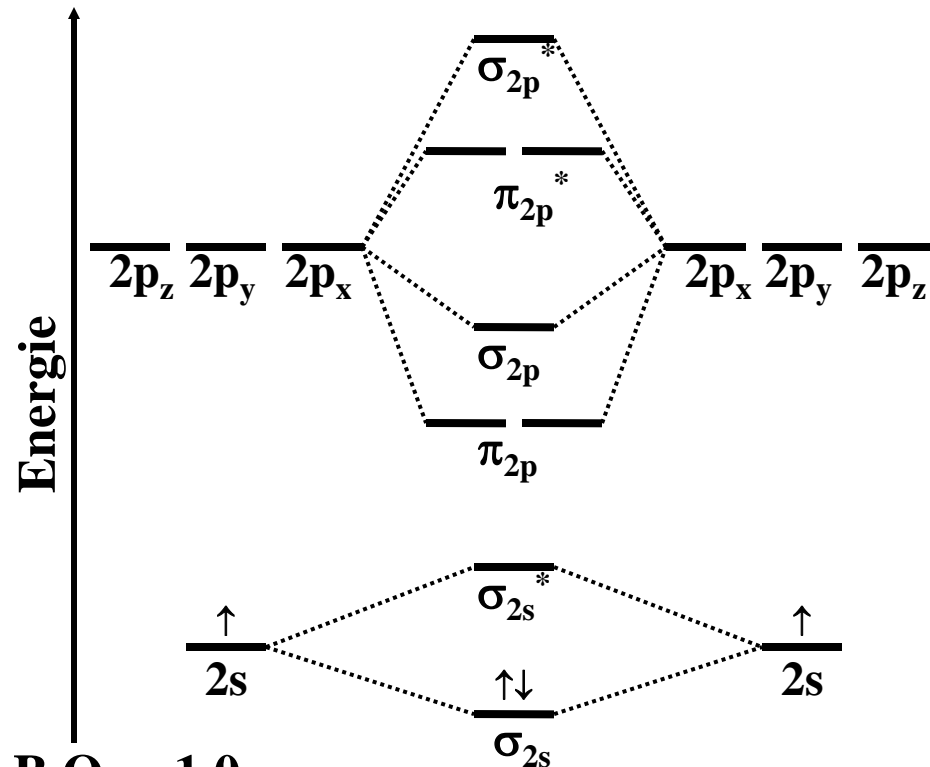
3. **Symmetrie-Kriterium:** Für eine stabile Bindung müssen die wechselwirkenden AOs bzgl. ihrer Symmetrie zusammenpassen



10.10 Molekülorbitaltheorie

MO-Diagramme homonuklearer zweiatomiger Moleküle (energetische Reihenfolge der MOs via Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie, UPS)

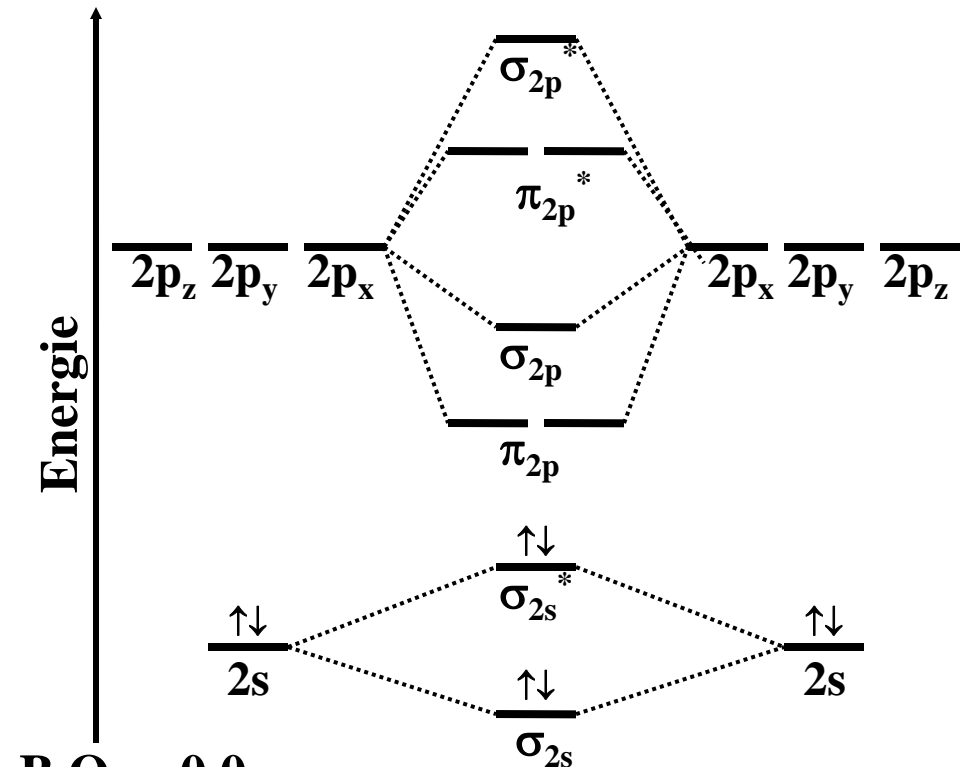
Li₂



B.O. = 1,0

Li₂ existiert in der Gasphase

Be₂

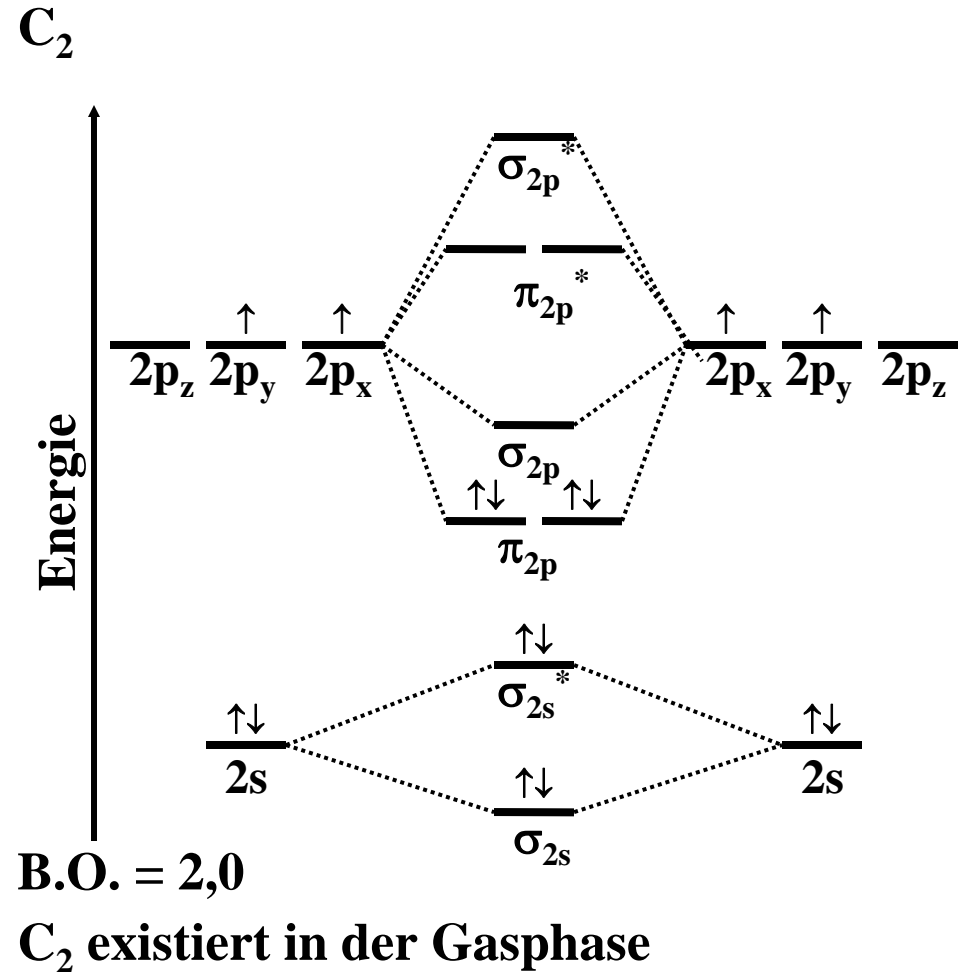
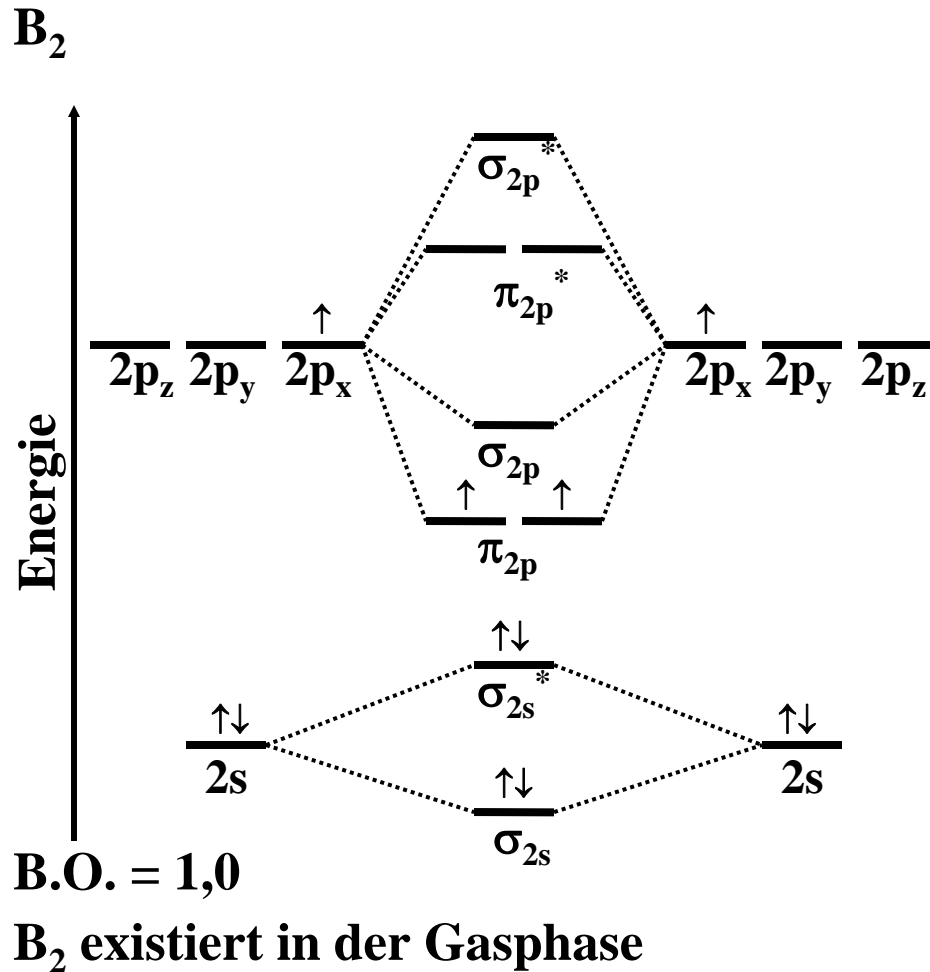


B.O. = 0,0

Be₂ ist instabil

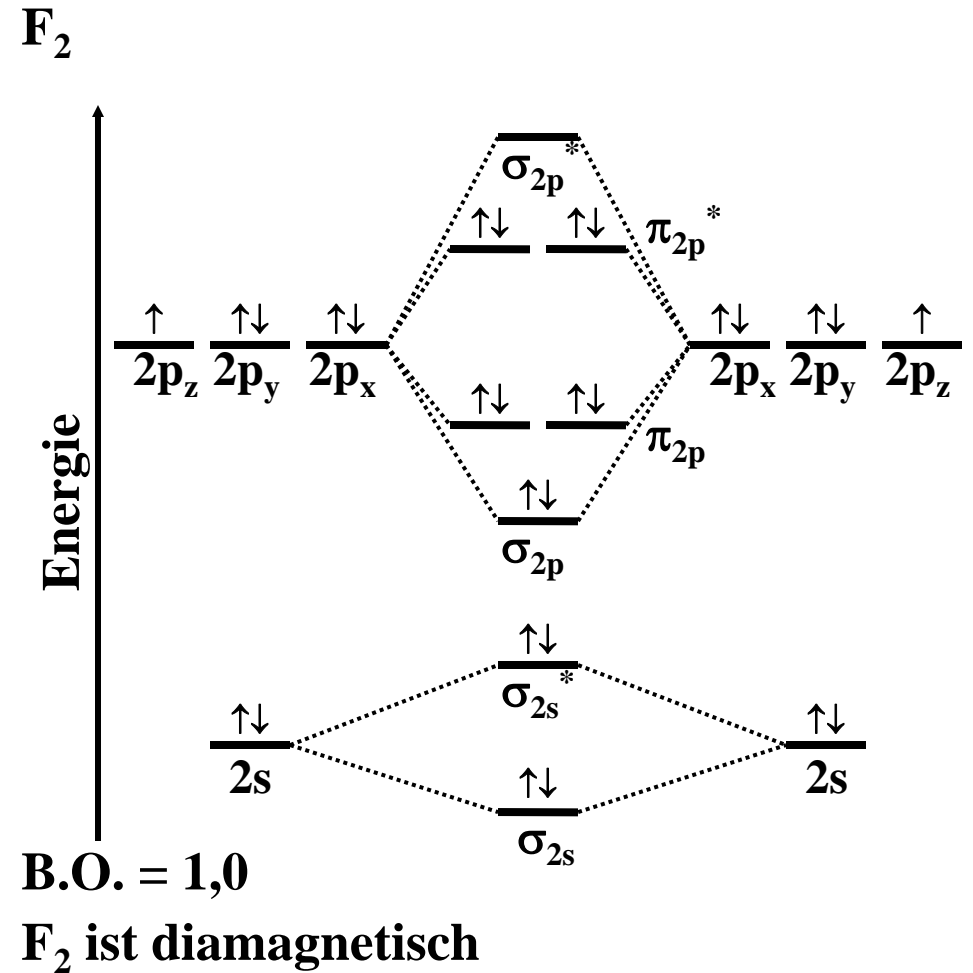
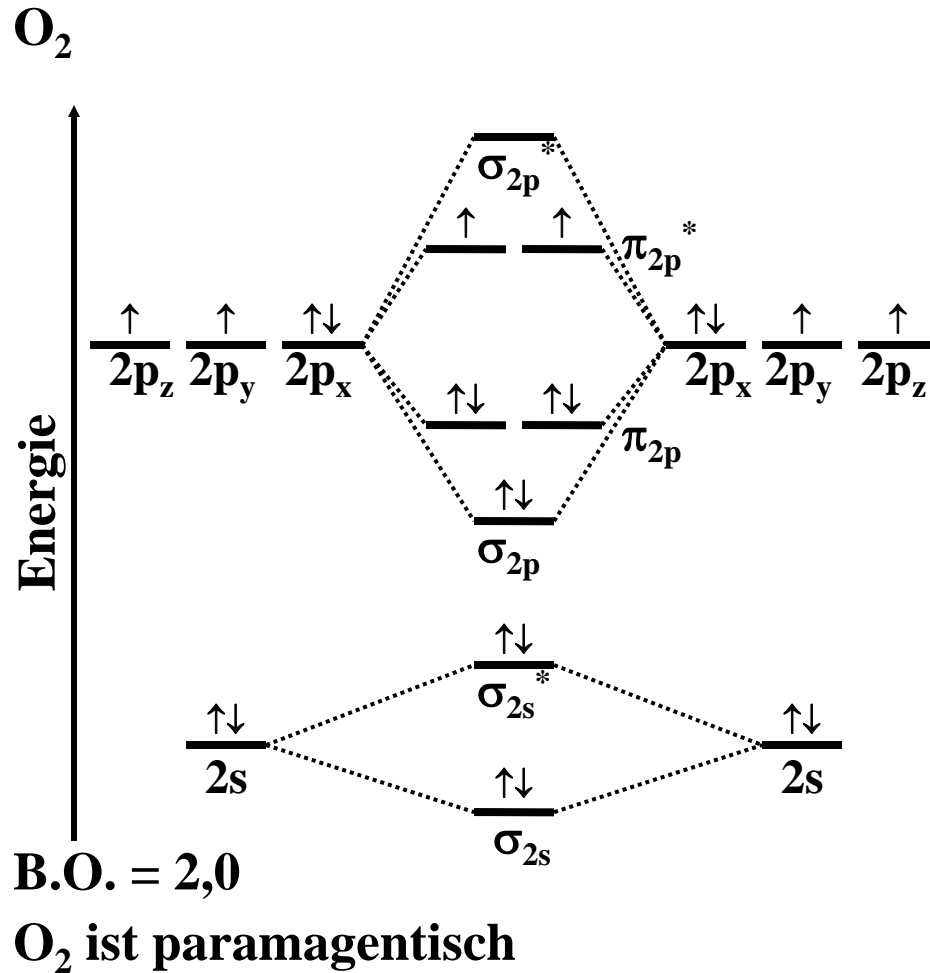
10.10 Molekülorbitaltheorie

MO-Diagramme homonuklearer zweiatomiger Moleküle



10.10 Molekülorbitaltheorie

MO-Diagramme homonuklearer zweiatomiger Moleküle



10.10 Molekülorbitaltheorie

Bindungseigenschaften homonuklearer zweiatomiger Moleküle

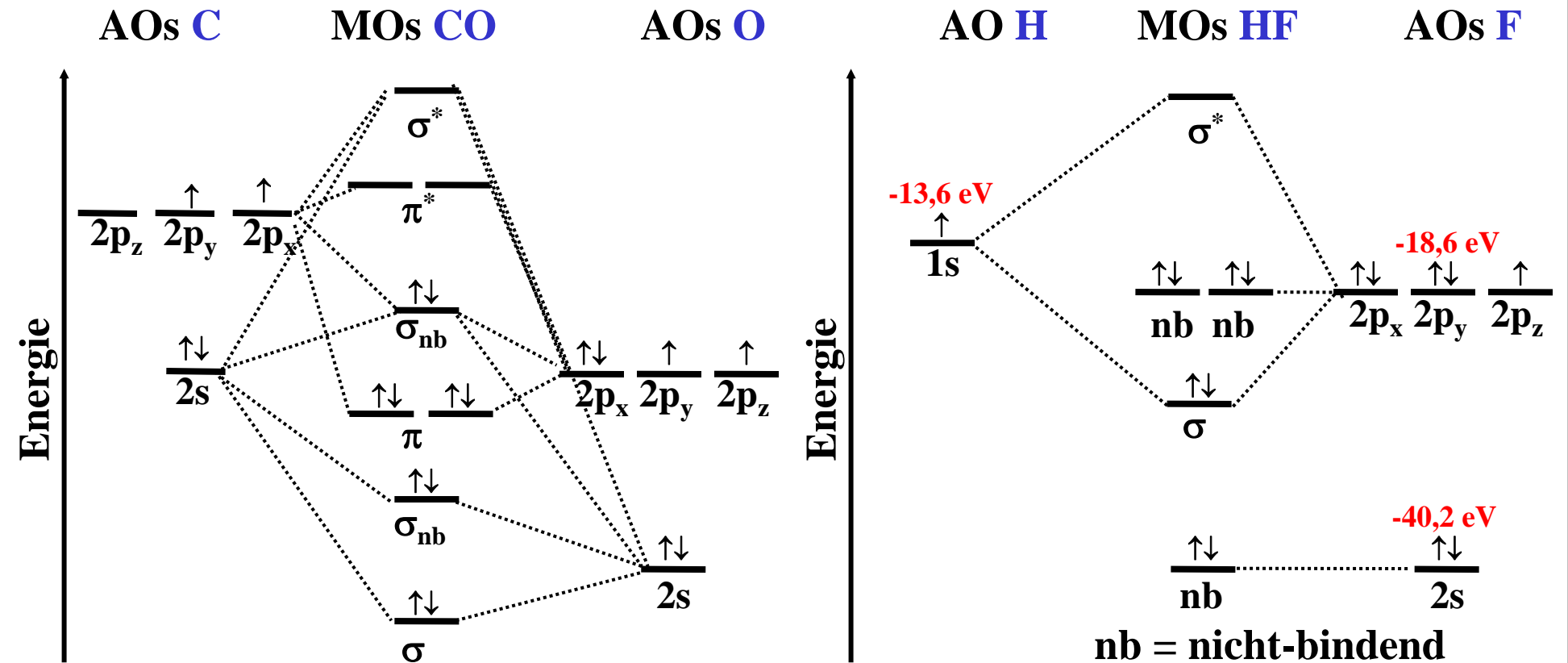
Molekül oder Ion	Anzahl der Valenzelektronen	Bindungs- ordnung	Dissoziationsenergie [kJ/mol]	Atomkernabstand [pm]
H_2^+	1	0,5	256	106
H_2	2	1	432	74
He_2^+	3	0,5	~300	108
He_2	4	0	0	-
Li_2	2	1	105	267
Be_2	4	0	0	-
B_2	6	1	289	159
C_2	8	2	628	131
N_2	10	3	942	109
O_2	12	2	494	121
F_2	14	1	151	142
Ne_2	16	0	0	-

⇒ Ionisierte oder elektronisch angeregte Edelgasatome gehen Verbindungen ein!

10.10 Molekülorbitaltheorie

MO-Diagramme heteronuklearer zweiatomiger Moleküle

- ⇒ Die Energie der AOs der beiden Bindungspartner ist meist unterschiedlich
- ⇒ Die **energetische Lage** wird wieder mit der UPS bestimmt



10.11 Nomenklatur binärer Molekülverbindungen

Molekülname = Name des elektropositiveren Elements + Name des elektronegativeren Elements

Elektropositiveres Element

Deutscher Name: Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Arsen, Selen, Antimon, Tellur, ...

Elektronegativeres Element

Lateinischer Name, dessen Endung durch –id ersetzt wird:

carbid, silicid, germanid, nitrid, phosphid, arsenid, oxid, sulfid, selenid, tellurid, ...

<u>Beispiel</u>	<u>Name</u>	<u>Präfix</u>	<u>Zahl</u>
N_2O	Distickstoffoxid	mono-	1
NO	Stickstoffmonoxid	di-	2
N_2O_3	Distickstofftrioxid	tri-	3
NO_2	Stickstoffdioxid	tetra-	4
N_2O_4	Distickstofftetroxid	penta-	5
N_2O_5	Distickstoffpentoxid	hexa-	6

Aber: Es gibt auch viele nichtsystematische Namen: Wasser, Ammoniak, Hydrazin, Lachgas

11. Metallbindung

Gliederung

- 11.1 Eigenschaften von Metallen
- 11.2 Kristallstrukturen der Metalle
- 11.3 Radien von Metallatomen
- 11.4 Die metallische Bindung
- 11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren
- 11.6 Dotierte Halbleiter
- 11.7 Vergleich der Bindungsarten



*Atomium in Brüssel 1958
(Fe-Elementarzelle in
 $165 \cdot 10^{12}$ -facher Vergrößerung)*

11.1 Eigenschaften von Metallen

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

Typische Eigenschaften

- **Niedrige Ionisierungsenergie ($< 10 \text{ eV}$) 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**

\Rightarrow Metallische Eigenschaften sind also an die Existenz größerer Atomverbände gebunden

11.1 Eigenschaften von Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit hängt stark von der Elektronenkonfiguration ab

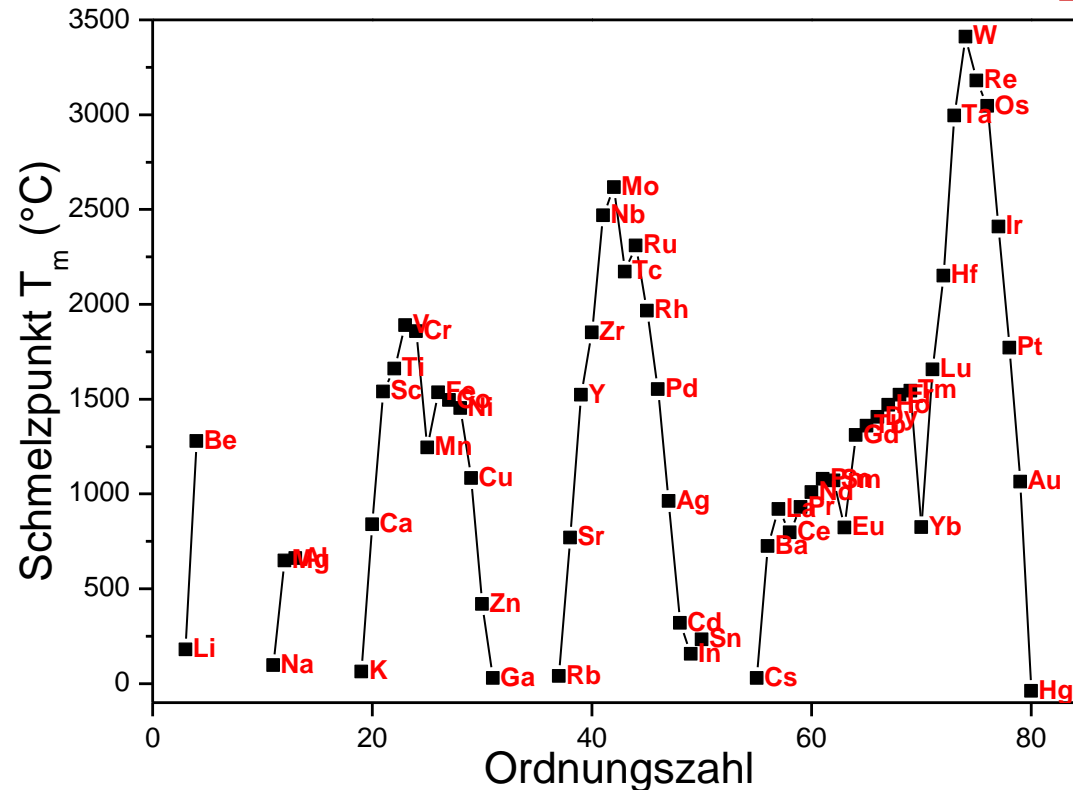
Li 11,8	Be 18														
Na 23	Mg 25											Al 40			
K 15,9	Ca 23	Sc	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2,2			
Rb 8,6	Sr 3,3	Y	Zr 2,4	Nb 4,4	Mo 23	Tc	Ru 8,5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2,8	
Cs 5,6	Ba 1,7	La	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re 5,3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 4,4	Tl 7,1	Pb 5,2	Bi 1	

Elektrische Leitfähigkeit der s-, p-, d-Block 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 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, $[\text{Xe}]5d^{10}6s^1$

11.1 Eigenschaften von Metallen

Alle Metalle, mit Ausnahme von Quecksilber, sind bei Raumtemperatur Feststoffe



- Die Metalle mit den niedrigsten Schmelzpunkten sind Hg (-39 °C), Cs (29 °C), Ga (30 °C) und Rb (39 °C)
- Die höchsten Schmelzpunkte treten bei den valenzelektronenreichen Übergangsmetallen auf (z. B. Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re)

11.1 Eigenschaften von Metallen

Hauptgruppenmetalle treten in ein oder maximal zwei Oxidationsstufen auf, Nebengruppenmetalle (d-Block) können dagegen in vielen Oxidationsstufen auftreten

Bsp. Mangan: $Mn^0 \rightarrow [Mn(H_2O)_4]SO_4 \rightarrow MnO(OH) \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO_4^{3-} \rightarrow MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$

s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3
Li +1	Be +2			
Na +1	Mg +2	Al +3		
K +1	Ca +2	Ga +3		
Rb +1	Sr +2	In +1 +3	Sn +2 +4	Sb +3 +5
Cs +1	Ba +2	Tl +1 +3	Pb +2 +4	Bi +3 +5

→ „ s^2 -Ionen“
⇒ reaktiv

Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4 +7	+2 +3	+2 +3	+2	+1 +2	+2
Sc_2O_3	TiO Ti_2O_3 TiO ₂	V_2O_3 VO ₂ V_2O_5	Cr_2O_3 CrO ₂ CrO ₃	Mn_2O_3 MnO ₂ Mn_2O_6 Mn_2O_7	FeO Fe_2O_3	CoO Co_2O_3	NiO	Cu_2O CuO	ZnO

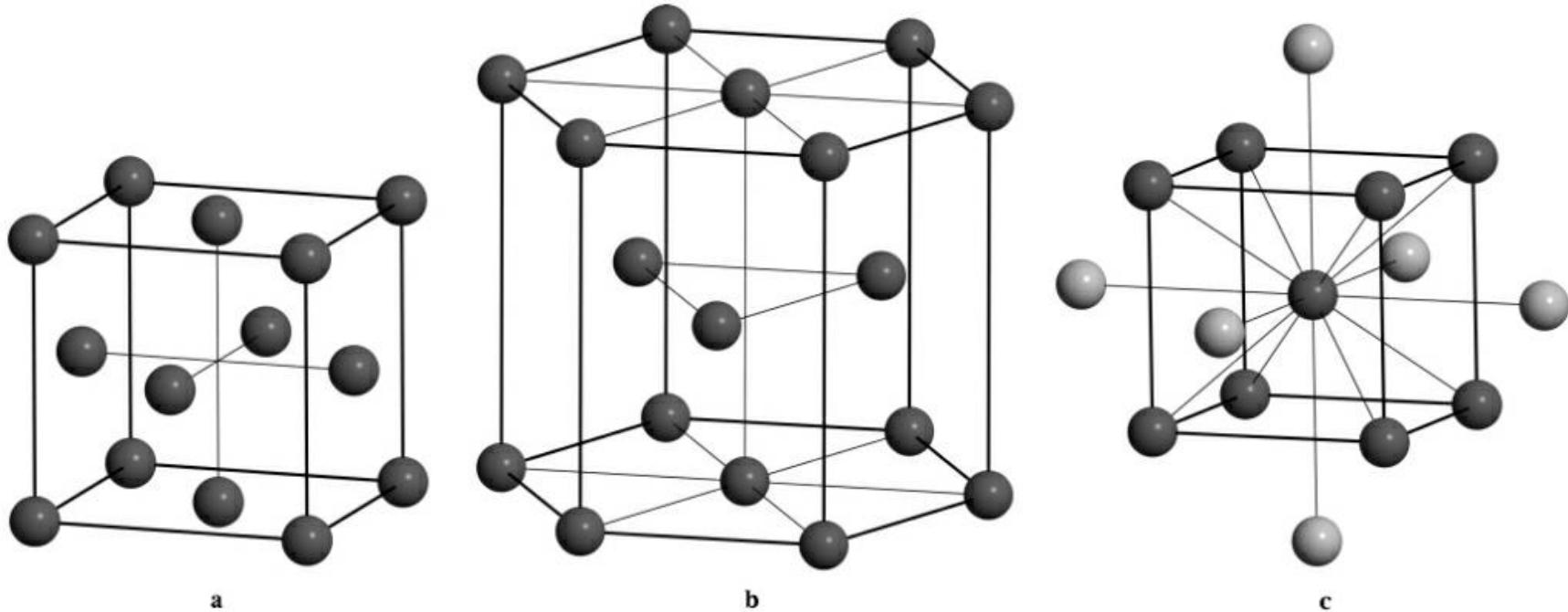
↓
↓
↓
↓
↓

→ „redoxlabile bzw. reaktive Ionen“

⇒ Metalloenzyme (z.B. Elektronentransport)
⇒ Katalysatoren (Redoxprozesse)

11.2 Kristallstrukturen der Metalle

80% der metallischen Elemente kristallisieren in der A_1 -, A_2 - oder A_3 -Struktur



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung06-08.jpg

A_1 -Typ

Kubisch-dicht

Koordinationszahl 12

Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, ...

A_3 -Typ

Hexagonal-dicht

Koordinationszahl 12

Be, Mg, Y, La, Ti, Zr, ...

A_2 -Typ

Kubisch-raumzentriert

Koordinationszahl 8

Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, ...

11.3 Radien von Metallatomen

Die Atomradien der Metalle können einfach aus ihrem kristallografisch bestimmten Elementstrukturen berechnet werden (Radius = halber interatomare Abstand)

Li 156	Be 112													
Na 237	Mg 160	Radien für Koordinationszahl 12 in pm										Al 143		
K 237	Ca 197	Sc 163	Ti 146	V 134	Cr 128	Mn 130	Fe 127	Co 125	Ni 124	Cu 128	Zn 137	Ga 140		
Rb 252	Sr 215	Y 181	Zr 160	Nb 146	Mo 139	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152	In 166	Sn 158	
Cs 268	Ba 223	La 187	Hf 158	Ta 146	W 140	Re 137	Os 135	Ir 135	Pt 138	Au 144	Hg 155	Tl 171	Pb 174	Bi 182

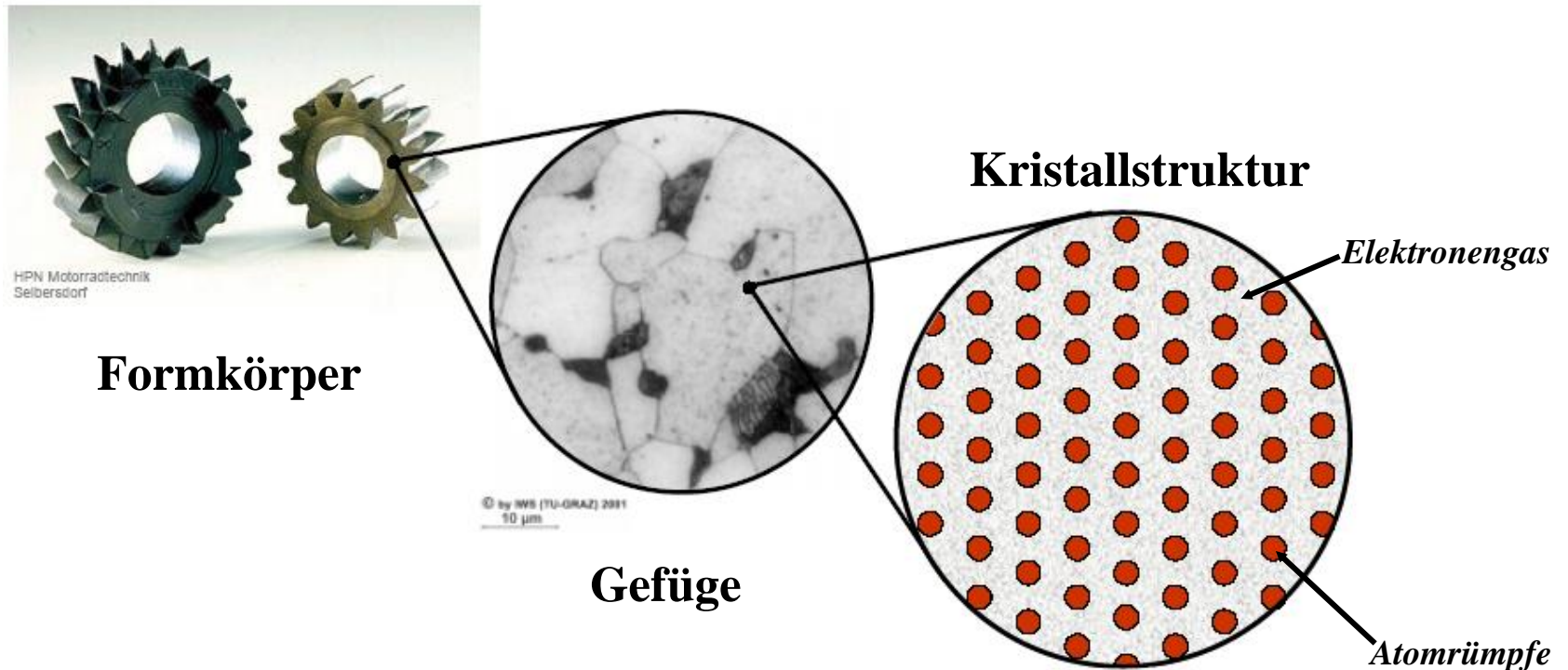
KZ	Radius
12	1,00
8	0,97
6	0,96
4	0,88

- Die Atomradien liegen also zwischen 110 und 270 pm
- Der Atomradius ist eine periodische Eigenschaft im Periodensystem
- Die Radien der 4d- und 5d-Metalle (5. und 6. Periode) sind wegen der Lanthanoidenkontraktion sehr ähnlich

11.4 Die metallische Bindung

Elektronengasmodell

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

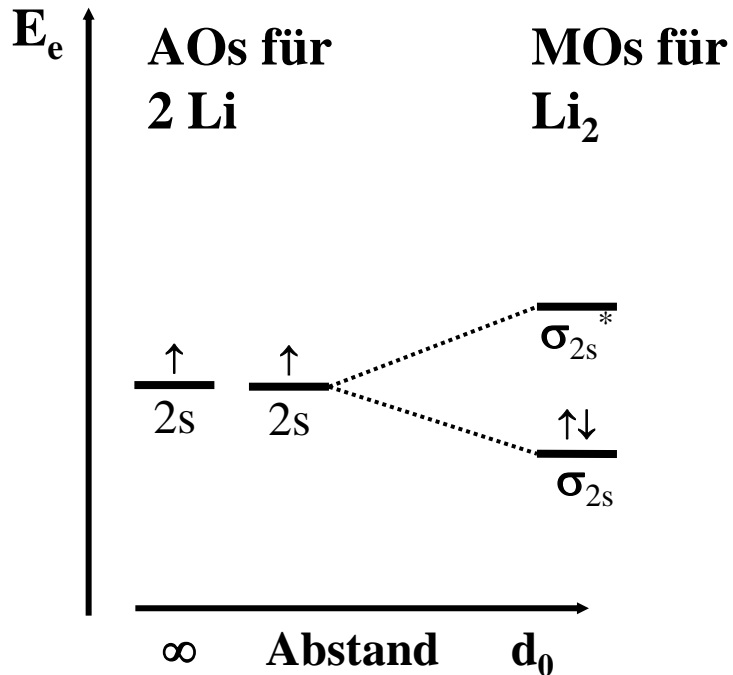


Das Modell erklärt die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, aber nicht die thermodynamischen (Wärmekapazität) oder die optischen Eigenschaften

11.4 Die metallische Bindung

Energiebändermodell

Lithium in der Gasphase

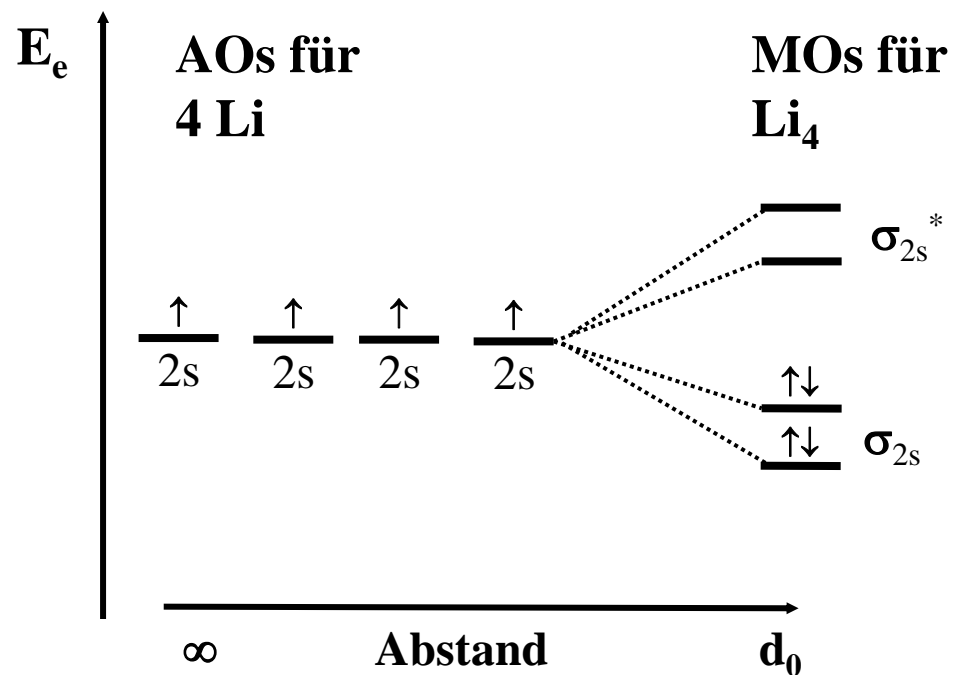


Li(g)

→

Li₂(g)

Lithium in der flüssigen und festen Phase



→

Li₄(l,s)

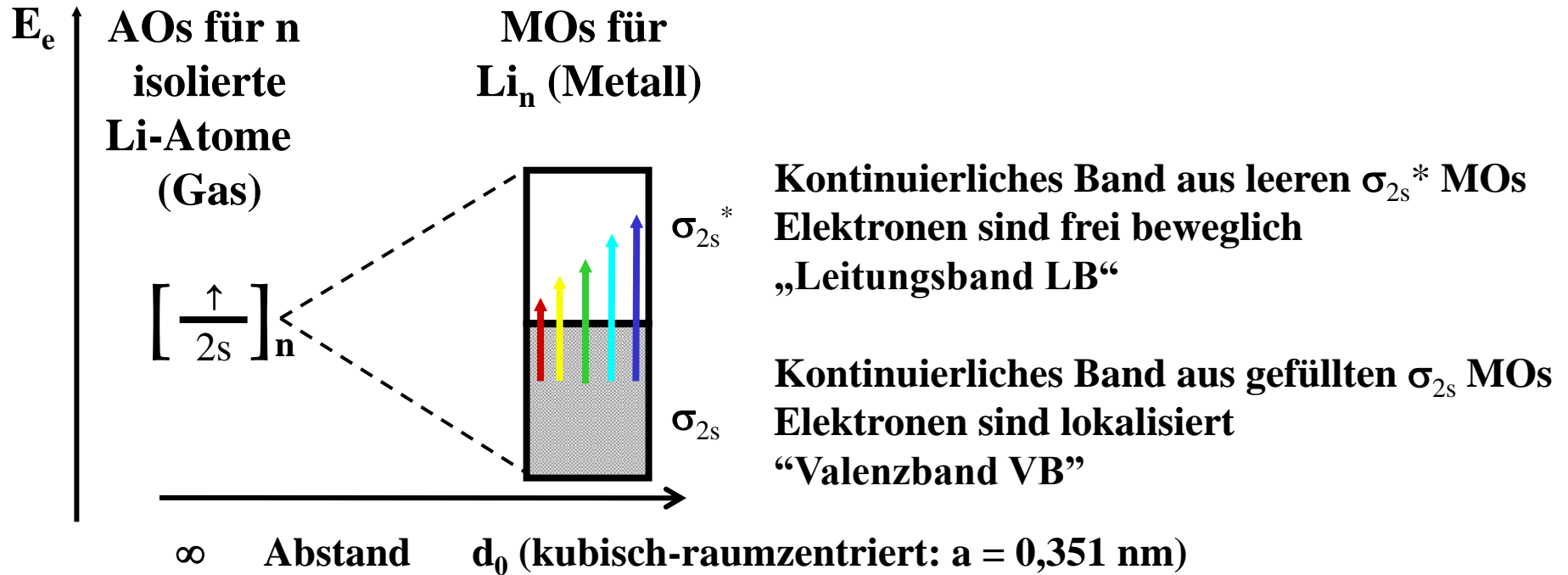
→

Li_∞(l,s)

n Li Atome besitzen nun n $2s$ AOs und bilden $n/2$ bindende σ_{2s} und $n/2$ antibindende σ_{2s}^* MOs

11.4 Die metallische Bindung

Energiebändermodell



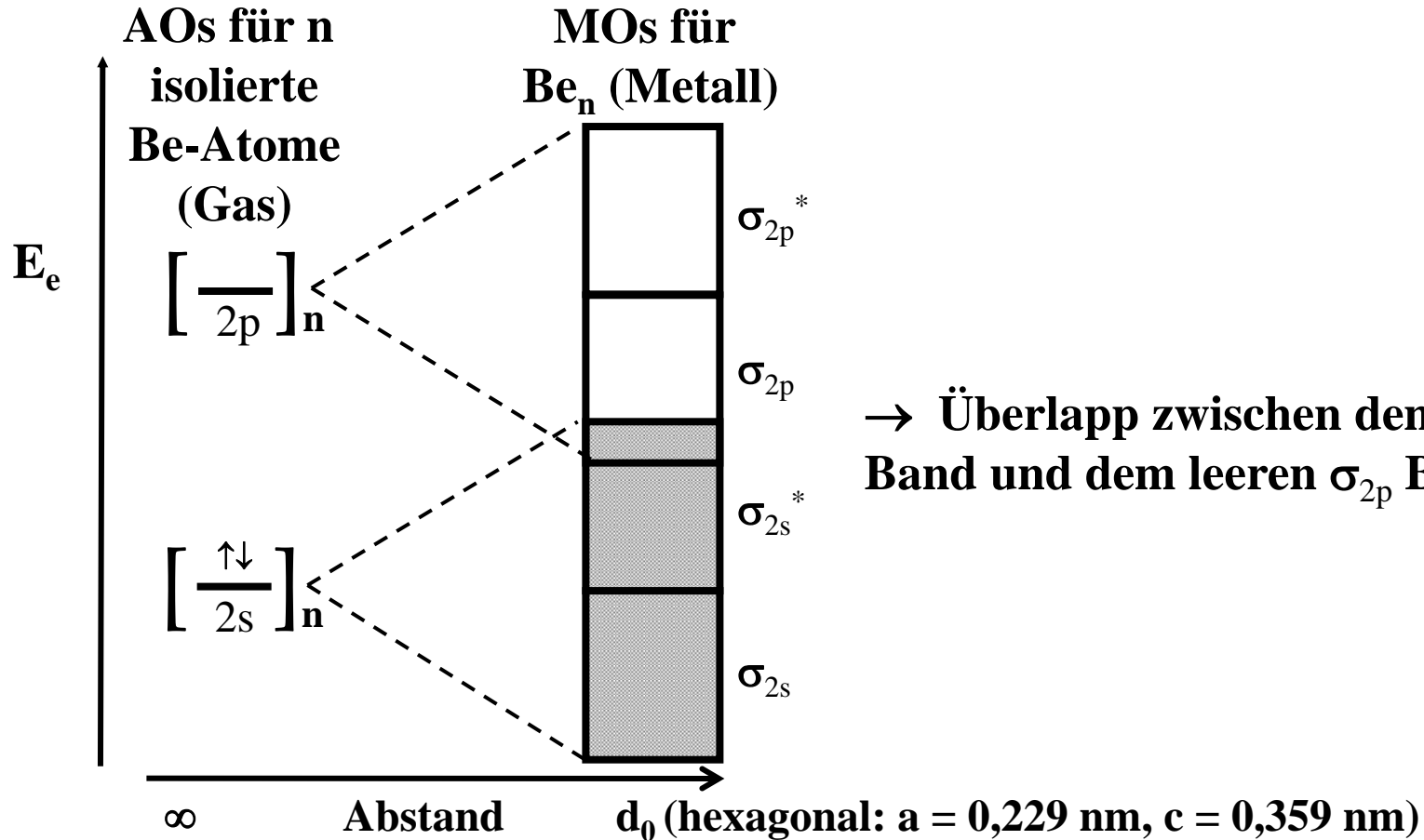
Elektronen aus dem Valenzband lassen sich durch geringste Anregungsenergien in das Leitungsband überführen

⇒ Absorption und Emission aller Wellenlängen ohne Energieverlust („schwarze Körper“)

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

11.4 Die metallische Bindung

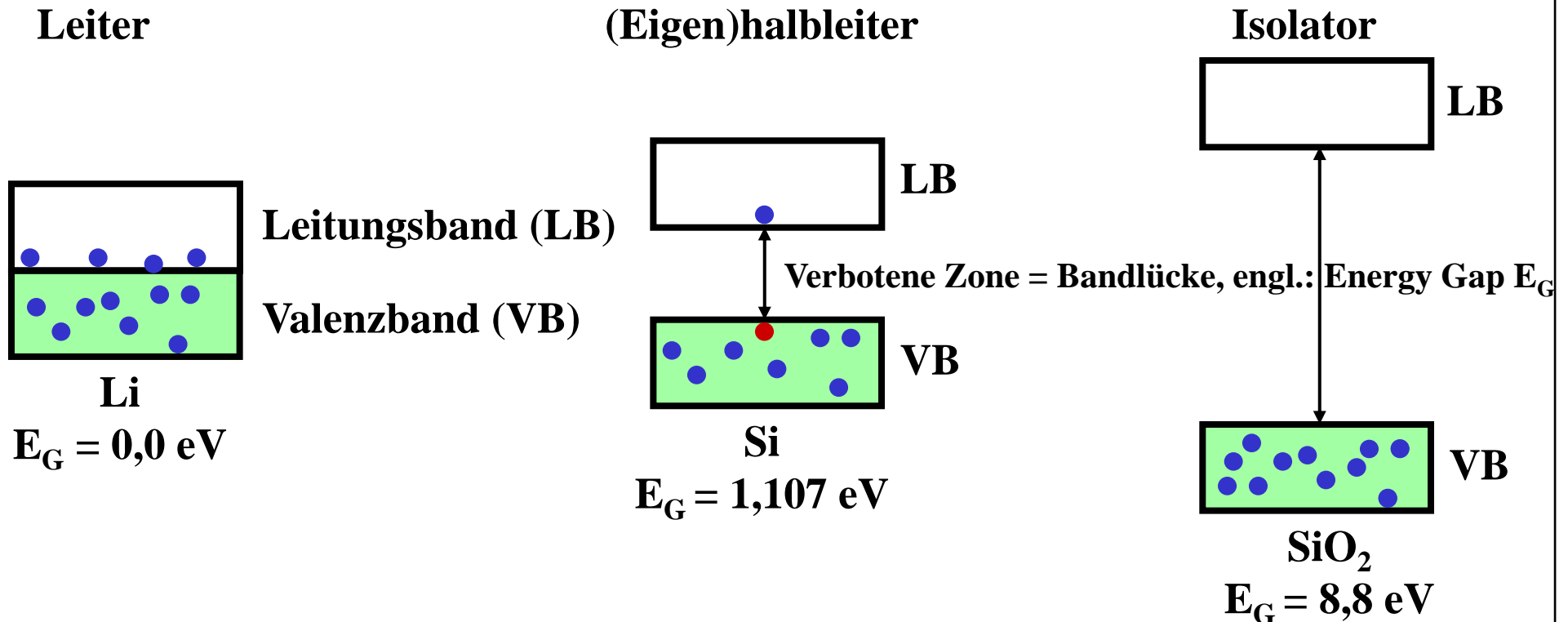
Energiebändermodell



Elektronen aus dem voll besetzten σ_{2s}^* Band werden in das leere σ_{2p} Band überführt, wodurch Leitfähigkeit erzeugt wird.

11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

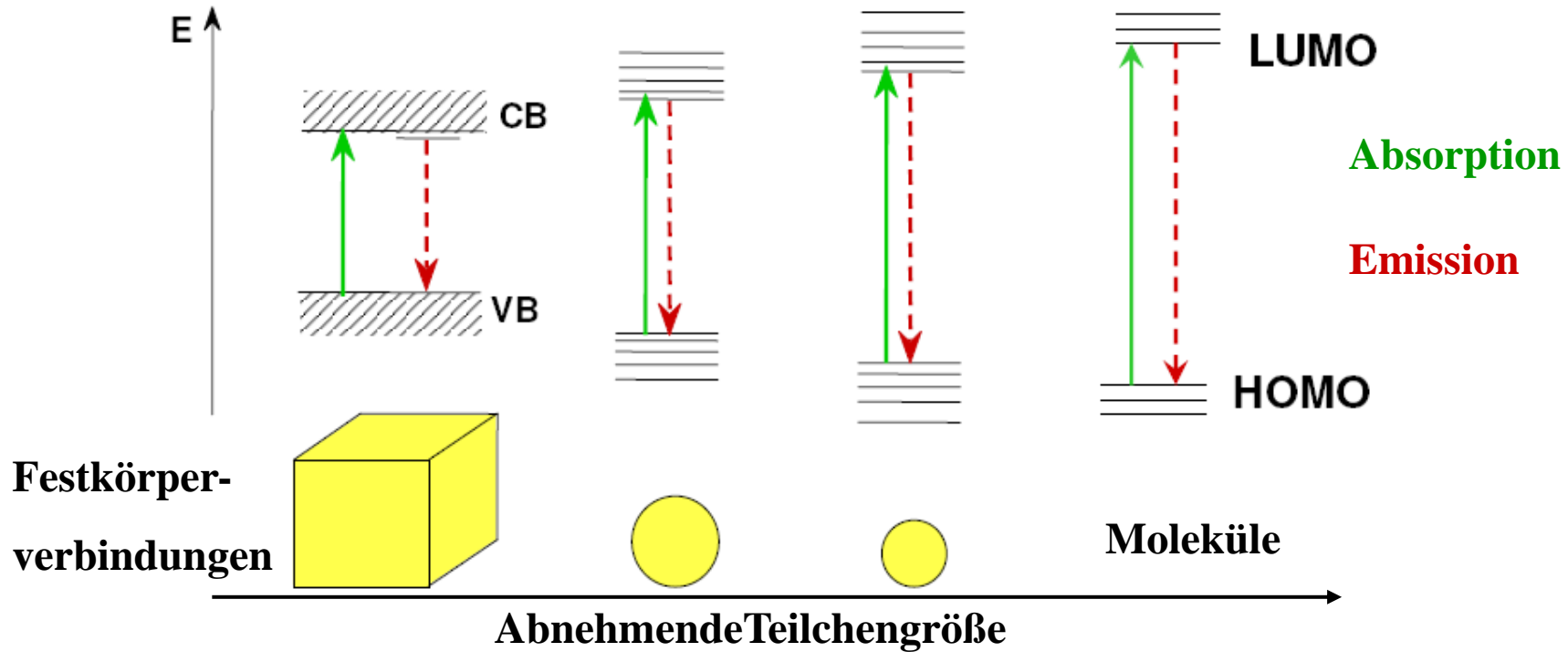
Die Ausprägung der metallischen Eigenschaften hängen vom Energieabstand des Valenzbandes zum Leitungsband ab



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

11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

Energiebändermodell – Abhängigkeit von der Teilchengröße



CdS-Nanopartikel: gelb → weiß

11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

Die Größe der Bandlücke hängt von der chemischen Zusammensetzung, von der EN-Differenz und von dem Strukturtyp ab

Substanz	Strukturtyp	Bandlücke E_G [eV]	EN-Differenz
MgF₂	Rutil	12,0	2,9
MgO	Kochsalz	7,8	2,3
C(sp³-hybridisiert)	Diamant	5,3	0,0
AlP	Zinkblende	3,0	0,6
Si (amorph)	-	1,7	0,0
Si (kristallin)	Diamant	1,1	0,0
ZnSe	Zinkblende	2,3	0,9
GaAs	Zinkblende	1,34	0,4
Ge	Diamant	0,72	0,0
InSb	Zinkblende	0,18	0,2
Graues Zinn	Diamant	0,08	0,0

Sn wird schon bei 13 °C metallisch → Umwandlung von α -Sn (grau) in β -Sn (weiß)

11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren

Die Leitfähigkeit von Eigenhalbleitern kann durch gezielte Dotierung erhöht werden

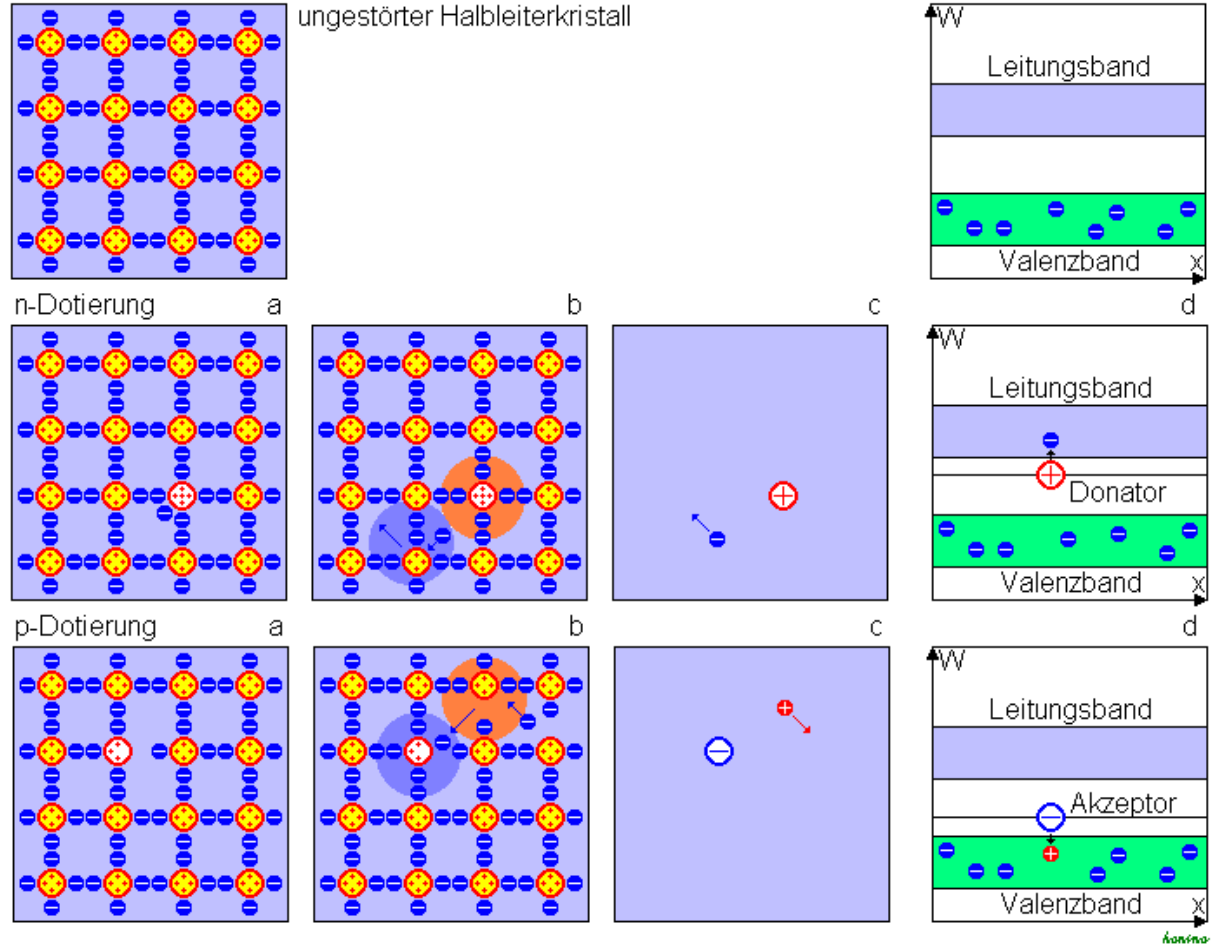
Dotierung meint hier den Einbau von Störstellen in den Kristall

Elemente mit abweichender elektronischer Struktur sorgen für

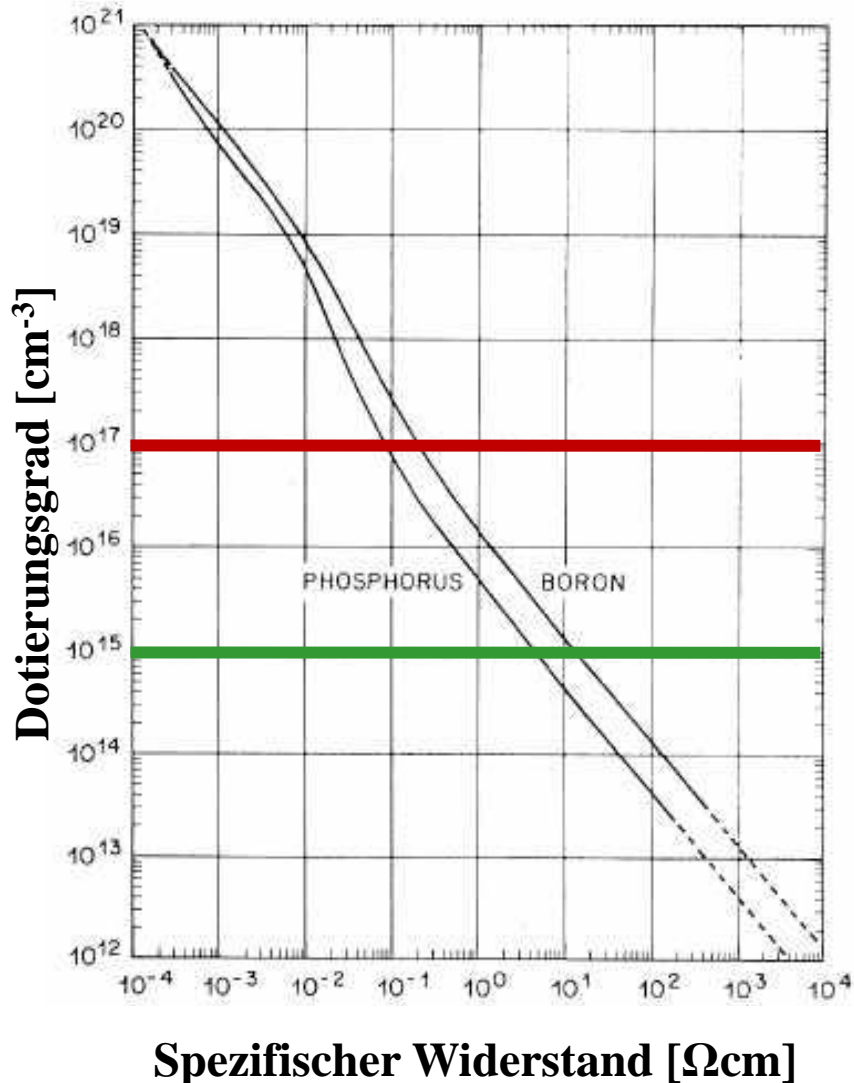
Elektronenleitung
(→ n-Dotierung)

oder

Lochleitung
(→ p-Dotierung)



11.5 Leiter, Eigenhalbleiter, Isolatoren



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: $\sigma = f(\text{Dotierungsgrad})$

Si $4,35 \times 10^{-4}$ S/m

n-Si

1 ppm

9×10^2 S/m

p-Si

5×10^2 S/m

1 ppb

6×10^0 S/m

9×10^{-1} S/m

11.6 Dotierte Halbleiter

Siliziumbasierte Halbleitermaterialien

n-Halbleiter

P, As, Sb

Si

Elektronenüberschuss

5 Außenelektronen

4 Außenelektronen

p-Halbleiter

B, Al, Ga, In

Si

Elektronenmangel

3 Außenelektronen

4 Außenelektronen

Anwendung in

Dioden

Leuchtdioden

Solarzellen

Transistoren

ICs

Halbleitermaterialien

Si

AlN, GaN, InN,

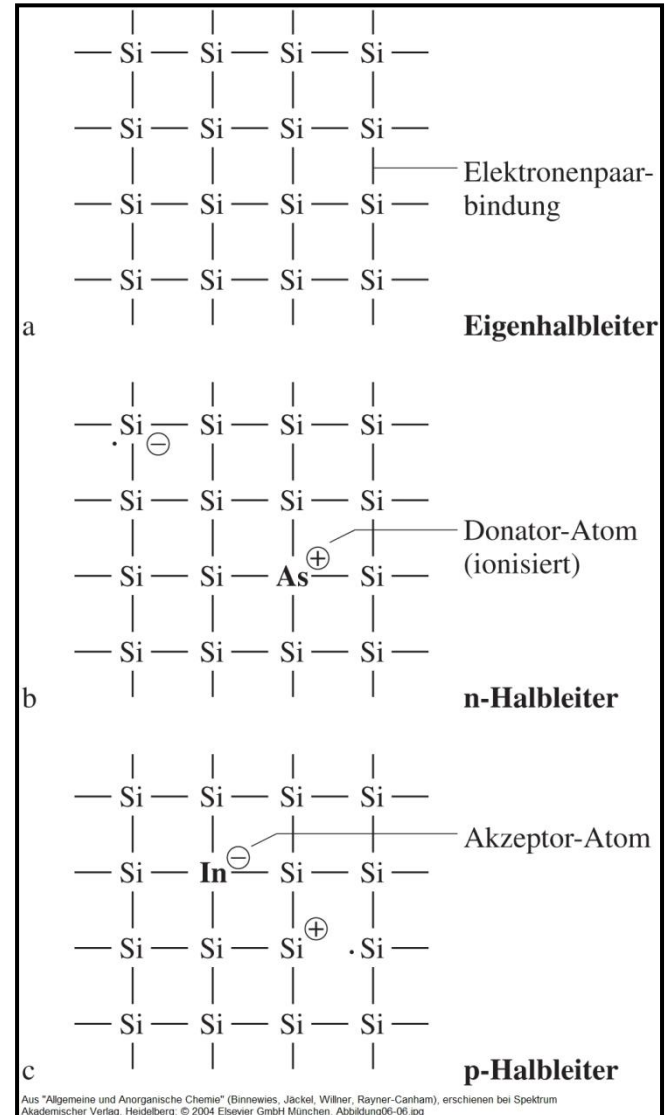
AlP, GaP, InP,

AlAs, GaAs, InAs

Si, GaAs, CuGaS₂, CuInS₂

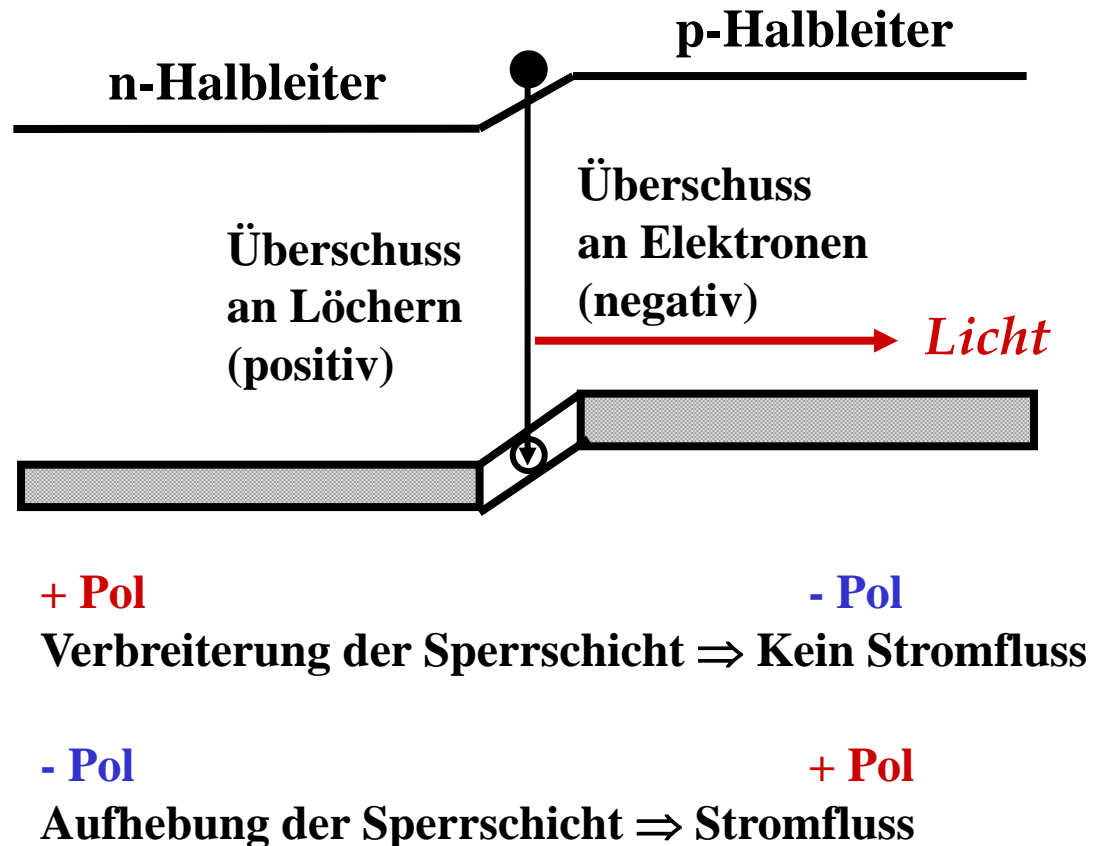
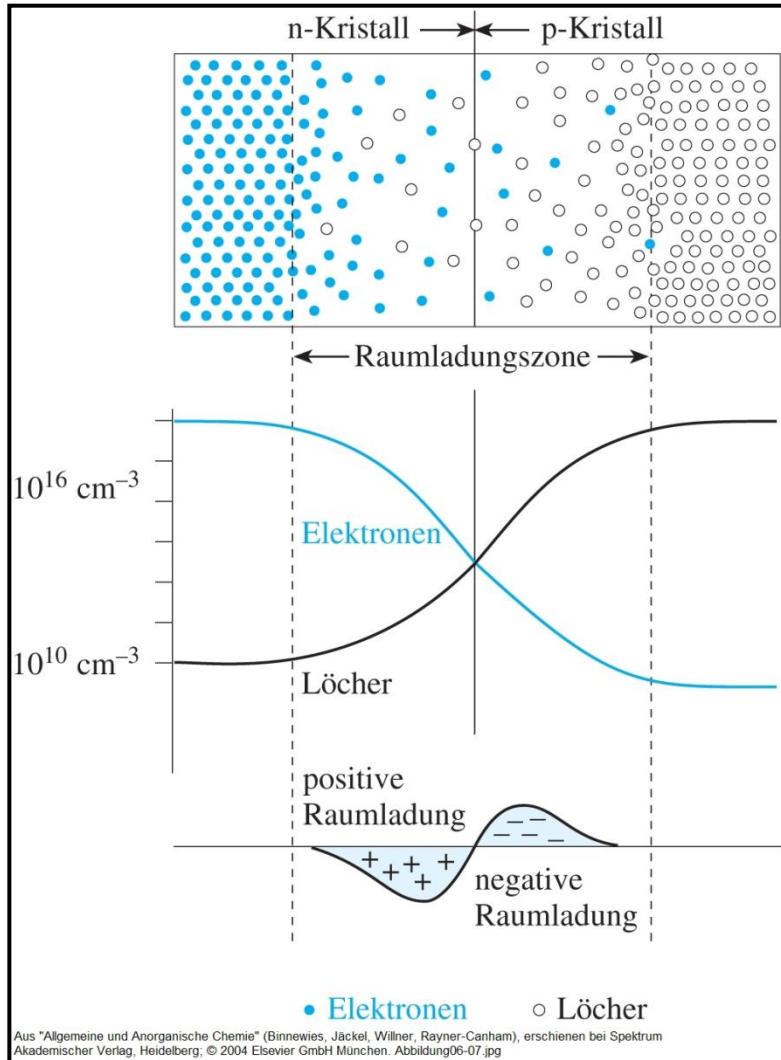
Si

Si, Ge



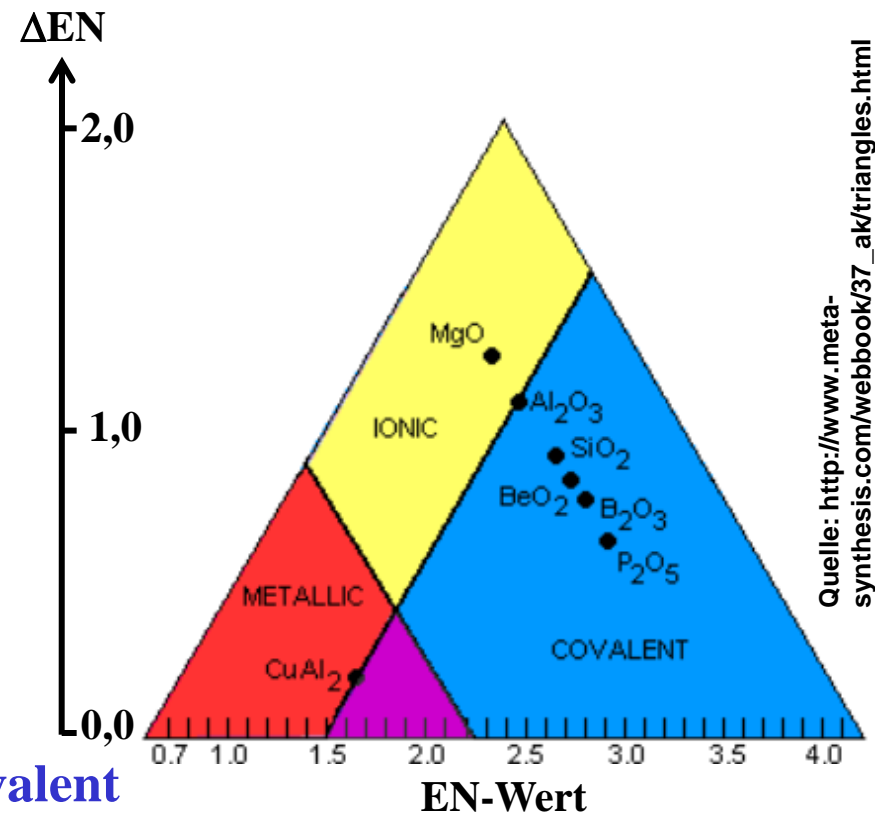
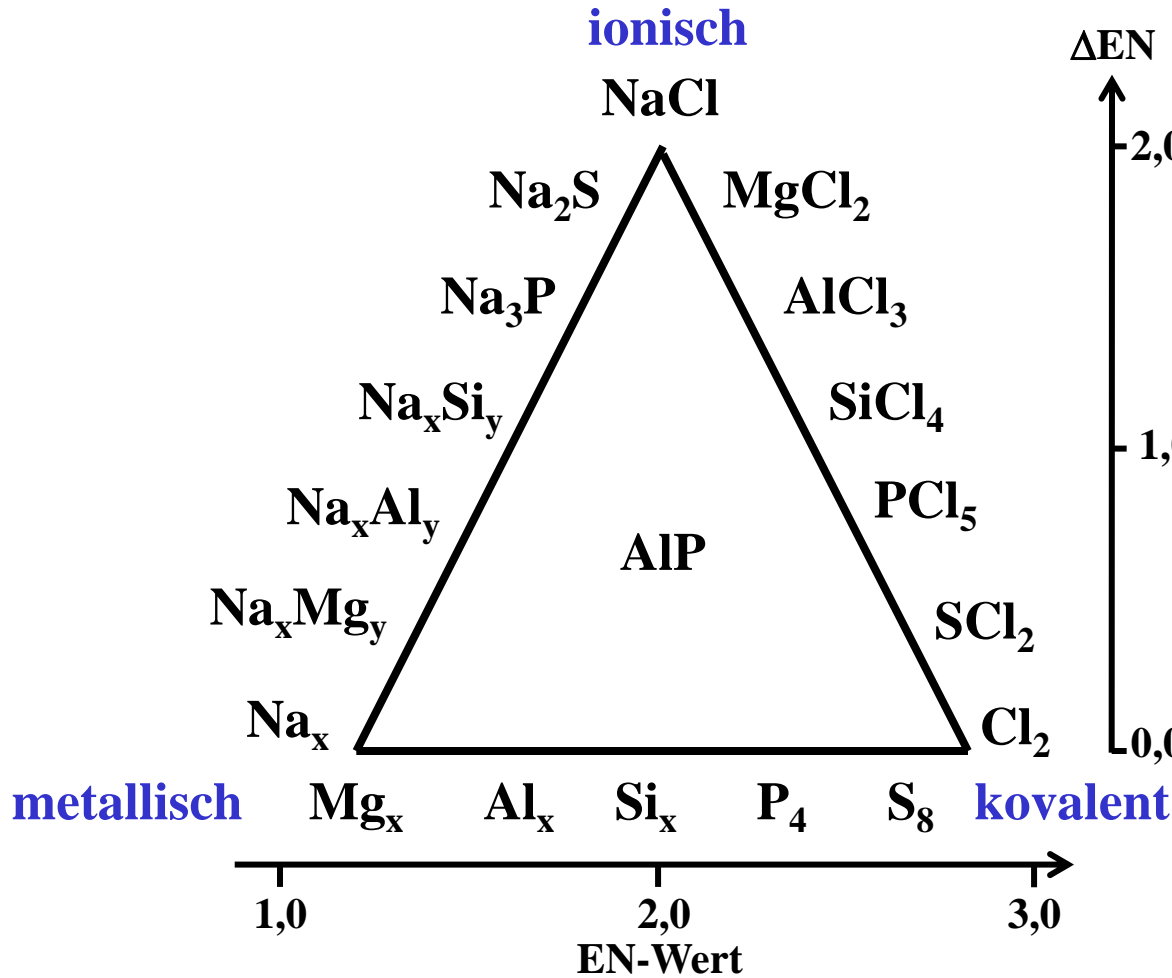
11.6 Dotierte Halbleiter

p/n-Übergang = Grenze zwischen einem n- und einem p-dotierten Halbleiterkristall



11.7 Vergleich der Bindungsarten

Das Bindungsdreieck



Quelle: http://www.meta-synthesis.com/webbook/37_ak/triangles.html

AIP (Bandlücke $E_G = 1,1 \text{ eV}$) zeigt Bindungscharakteristika aller drei Bindungsarten

11.7 Vergleich der Bindungsarten

Bindungstrends der Elemente der 2. und 3. Periode

Schmelzpunkte und Elementverbindungen für die Elemente der 2. und 3. Periode

Li 181 °C	Be 1287 °C	B 2080 °C	C 3700 °C C ₆₀ , C ₇₀	N -210 °C N ₂	O -219 °C O ₂	F -220 °C F ₂	Ne -249 °C
Na 98 °C	Mg 650 °C	Al 660 °C	Si 1420 °C	P 44 °C P ₄	S 115 °C S ₈	Cl -101 °C Cl ₂	Ar -189 °C

- Alle Halb- und Nichtmetalle bilden gerade so viele Bindungen aus, so dass ein Elektronenoktett erreicht wird
- Die Elemente der dritten Periode neigen nicht zur Bildung von Mehrfachbindungen, da der größere Atomradius die Überlappung der p-Orbitale und damit die Bildung von π -Bindungen erschwert
⇒ Bildung oligomerer Moleküle wie P₄ oder S₈

11.7 Vergleich der Bindungsarten

Zusammenfassung

Der Bindungstyp, der in einer vorliegenden Verbindung dominiert, bestimmt wesentlich über ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften

	Gerichtete Wechselwirkung	Ungerichtete Wechselwirkung
Elektronen lokalisiert	<p><i>Atombindung</i> $\Delta EN < 0,4$ $H_2, Cl_2, CH_4, BrCl, CCl_4$ Polare Atombindung $0,4 < \Delta EN < 1,7$ H_2O, NH_3, SO_3</p>	<p><i>Ionenbindung</i> $\Delta EN > 1,7$ $NaCl, MgF_2, AlF_3$</p>
Elektronen delokalisiert	<p>./.</p>	<p><i>Metallbindung</i> Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle Übergangsmetalle Seltenerdmetalle Legierungen</p>

12. Das chemische Gleichgewicht

Gliederung

12.1 Vorbemerkungen

12.2 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

12.3 Prinzip von Le Chatelier

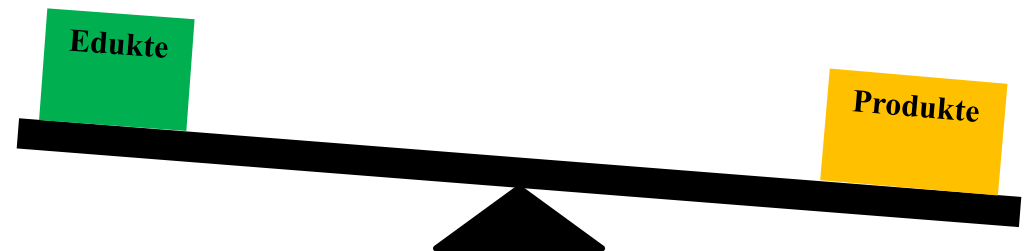
12.4 Löslichkeitsgleichgewichte

12.5 Homogene Gleichgewichte

12.6 Heterogene Gleichgewichte

12.7 Gekoppelte Gleichgewichte

12.8 MWG und chemische Energetik

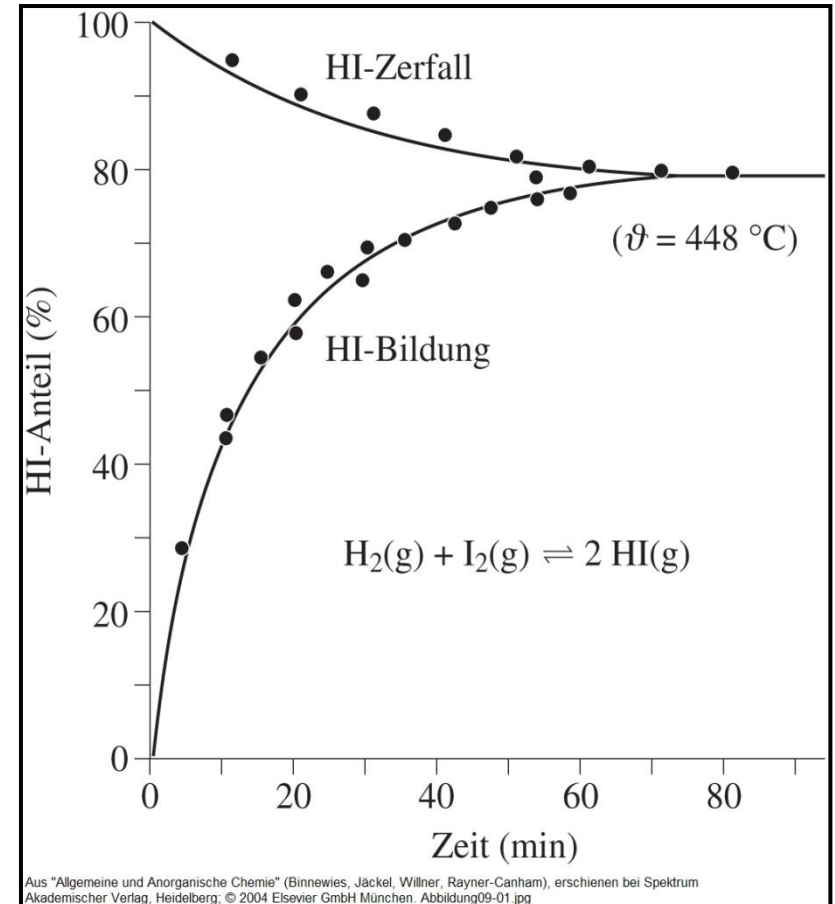


12.1 Vorbemerkungen

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.
 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$
 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

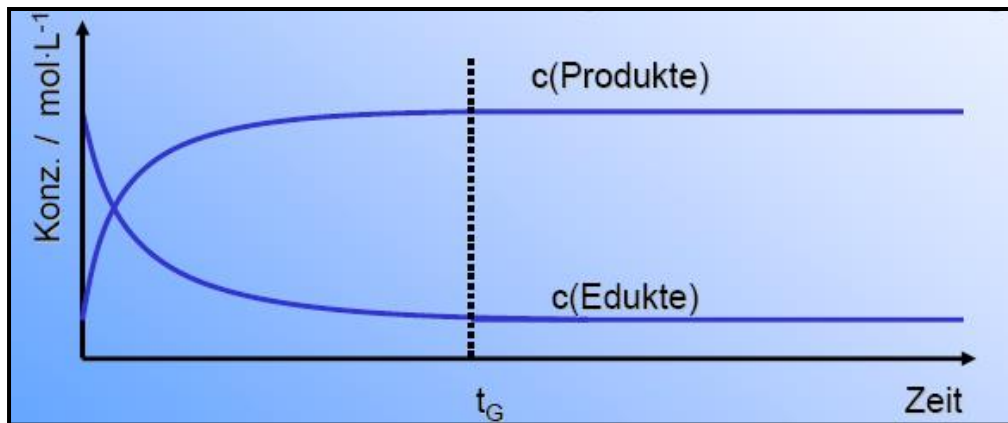
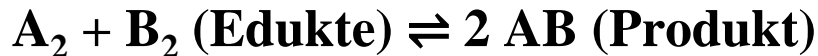


12.1 Vorbemerkungen

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

12.2 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Quantitative Beschreibung von Gleichgewichtsreaktionen

Allgemeine Formulierung für die Reaktion: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Gleichgewichtskonstante
(Massenwirkungskonstante)

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

für Konzentrationen

$$K_p = \frac{p^c(C) \cdot p^d(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)}$$

für Partialdrücke

Beispiel: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ Bildung von Stickoxiden im Verbrennungsmotor
(endotherme Reaktion: $\Delta H^\circ = + 90 \text{ kJ/mol}$)

Das MWG lautet: $K_c(T) = c^2(NO)/(c^1(N_2) \cdot c^1(O_2))$

Bei 750 °C: 1 Vol-% NO $K_c = (0,01)^2/(0,495)^2 = 0,41 \cdot 10^{-3} < 1$

Bei 2700 °C: 5 Vol-% NO $K_c = (0,05)^2/(0,475)^2 = 11,1 \cdot 10^{-3} < 1$

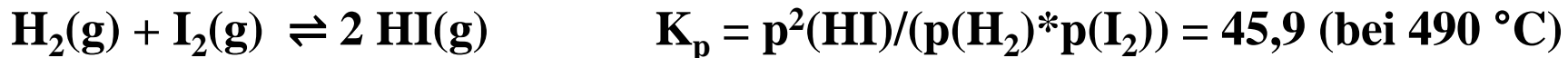
12.2 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Zusammenhang zwischen dem Reaktionsverlauf und K_c bzw. K_p

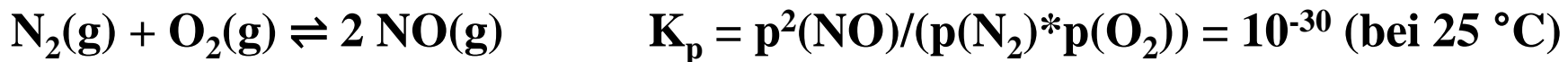
$K \gg 1$: Die Reaktion läuft nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab



$K \sim 1$: Alle Reaktionsteilnehmer in vergleichbar großen Konzentrationen



$K \ll 1$: Die Reaktion läuft praktisch nicht ab



12.3 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, und zwar 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



Temperaturerhöhung

Druckerhöhung

Produktentfernung

$\Delta H^\circ = - 92 \text{ kJ/mol}$, Reduktion des Gasvolumens

\Rightarrow Gleichgewicht verschiebt sich zu den Edukten

\Rightarrow Gleichgewicht verschiebt sich zu den Produkten

\Rightarrow Gleichgewicht verschiebt sich zu den Produkten

12.4 Löslichkeitsgleichgewichte

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

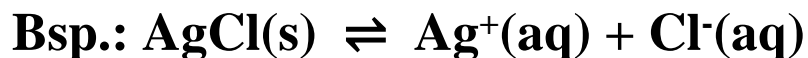


$$K = \frac{c^m(A^+) \cdot c^n(B^-)}{c(A_m B_n)}$$

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

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



$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/l^2$$

$$pK_L = 9,7 \quad (p = -\log_{10})$$

Konzentration an Ag^+ -Ionen: $c(Ag^+) = \sqrt{K_L} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, da $c(Ag^+) = c(Cl^-)$

12.4 Löslichkeitsgleichgewichte

Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Salze

Salz pK_L -Wert (auf Aktivitäten bezogen)

PbCl₂ 4,8

Hg₂Cl₂ 17,9

HCl-Gruppe

AgCl 9,7

PbS 27,5

HgS 52,7

H₂S-Gruppe

CuS 36,1

NiS 19,4

MnS 10,5

(NH₄)₂S-Gruppe

FeS 18,1

BaCO₃ 8,3

SrCO₃ 9,0

(NH₄)₂CO₃-Gruppe

CaCO₃ 8,4

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

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

Stark verdünnte Lösungen

$\gamma \approx 1,0$ d.h. $a = c$

Konzentrierte Lösungen

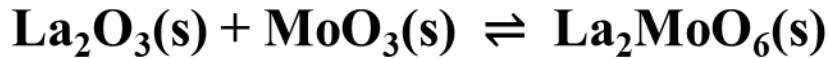
$\gamma = 0,0 \dots 1,0$ d.h. $a < c$

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

12.5 Homogene Gleichgewichte

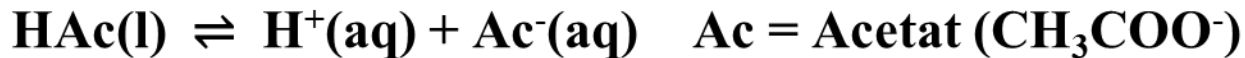
Man spricht von homogenen Gleichgewichten, wenn alle Reaktionspartner in der gleichen Phase vorliegen (Lösung oder Gasphase)

Im Festkörper



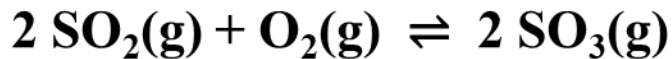
$$K_c = \frac{c(\text{La}_2\text{MoO}_6)}{c(\text{La}_2\text{O}_3)c(\text{MoO}_3)}$$

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

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

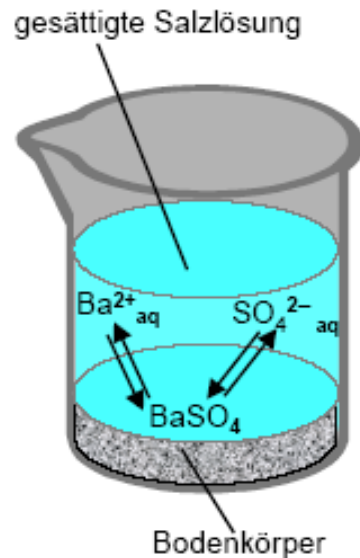
Allgemeiner Zusammenhang zwischen K_p und K_c

(Δv ist die Differenz der Teilchenzahl zwischen Produkt- und Eduktseite)

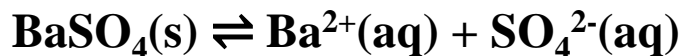
$$K_p = K_c \frac{1}{(R \cdot T)^{\Delta v}}$$

12.6 Heterogene Gleichgewichte

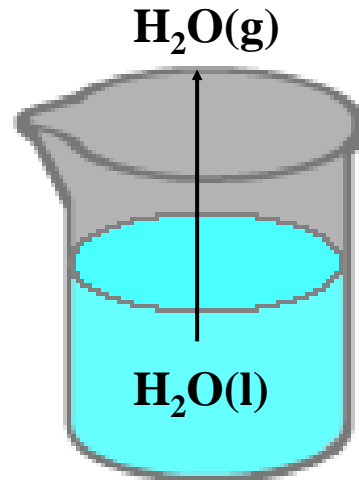
Man spricht von heterogenen Gleichgewichten, wenn die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen (s, l, g, p) vorliegen



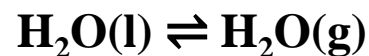
Löslichkeitsgleichgewichte



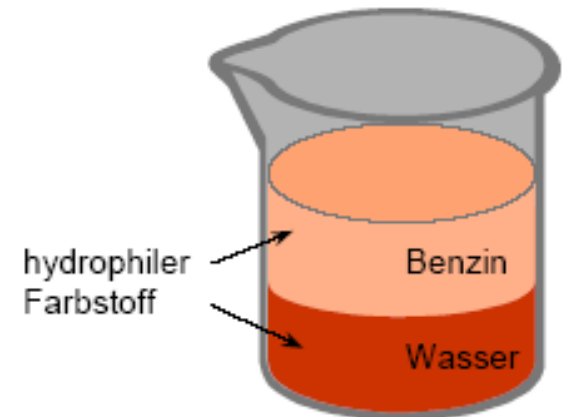
$$K_L = K \cdot c(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$



Phasengleichgewichte



$$K_p = p(\text{H}_2\text{O})$$



Verteilungsgleichgewichte



$$K = \frac{c(\text{F}_{\text{Benzin}})}{c(\text{F}_{\text{aq}})}$$

(Nernst'scher Verteilungssatz)

12.7 Gekoppelte Gleichgewichte

Chemische Reaktionen werden häufig von Neben- oder Folgereaktionen begleitet

Beispiel: Fällung von AgCl durch Zusatz von NaCl zu einer AgNO₃-Lösung



$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

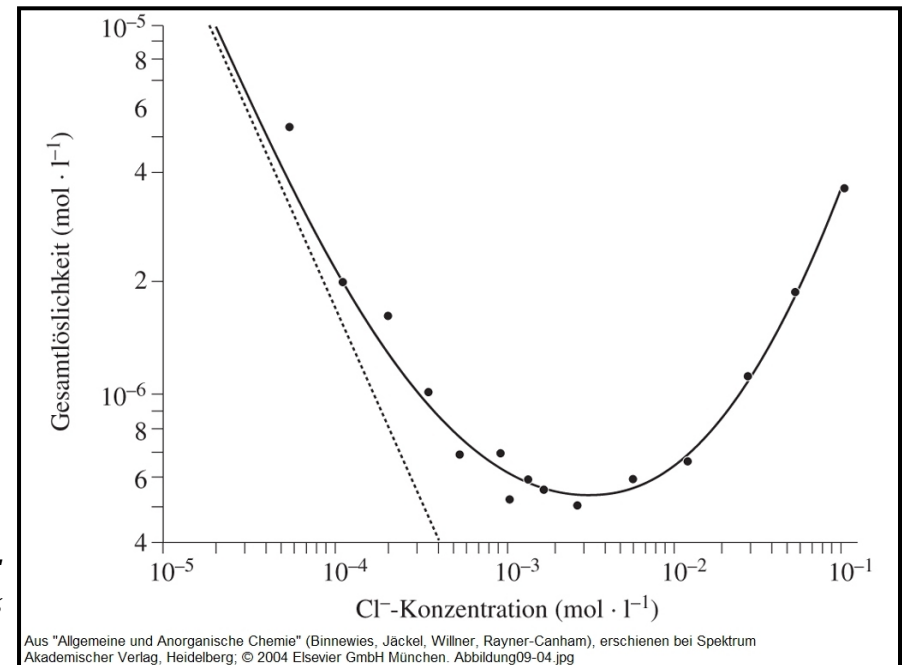


$$K = \frac{c([\text{AgCl}_2]^{-})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{Cl}^-)} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ l}^2/\text{mol}^2$$

Bei höheren Konzentrationen überwiegt die Bildung des Chlorokomplexes:



$$K_C = \frac{c([\text{AgCl}_2]^{-})}{c(\text{Cl}^-)} = K_L \cdot K \quad \text{„Produkt der Gleichgewichtskonstanten“}$$



12.8 MWG und chemische Energetik

Die Lage von Gleichgewichten lässt sich aus den thermodynamischen Größen Enthalpie H und Entropie S ableiten

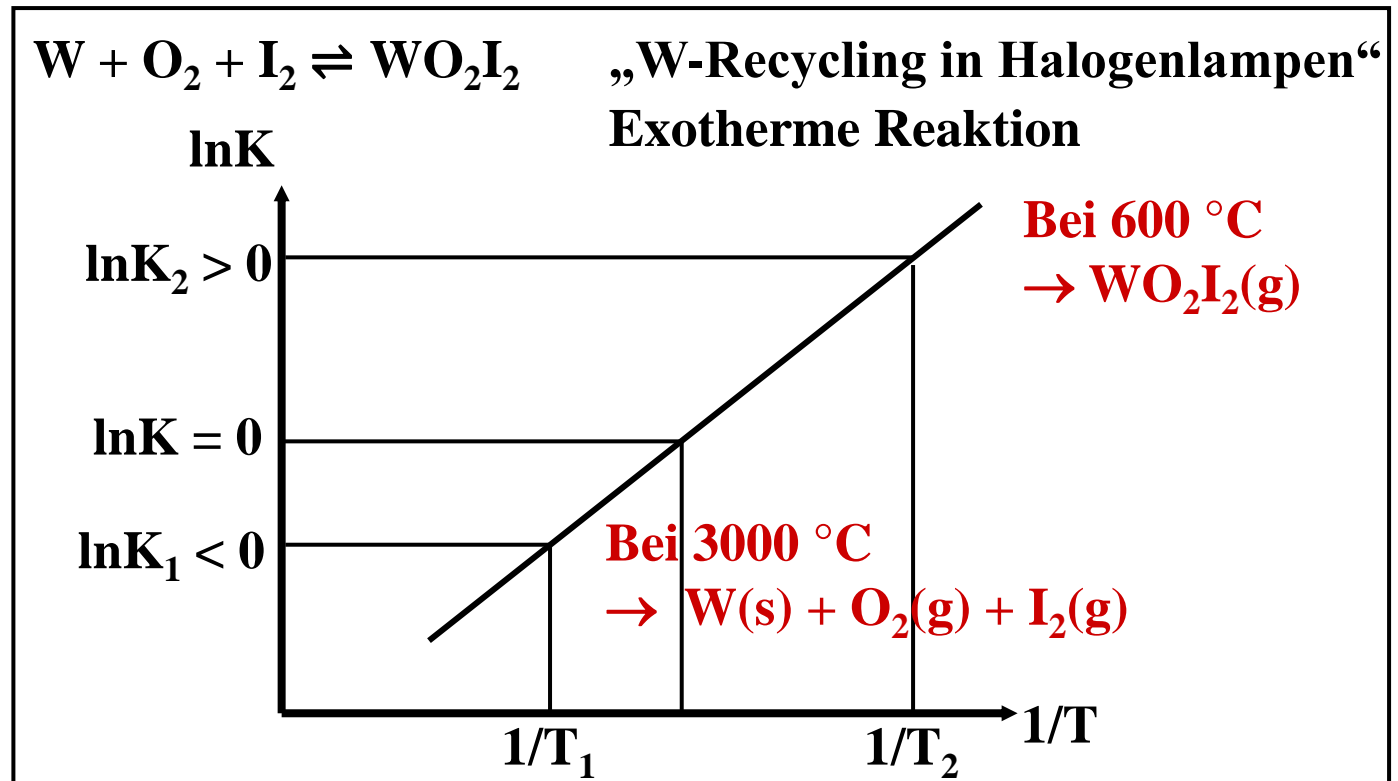
Freie Standardreaktionsenthalpie: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

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

Einsetzen ergibt die van't Hoff Gleichung:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Die Lage des Gleichgewichtes bzw. K ist also temperaturabhängig



13. Säuren und Basen

Gliederung

13.1 Historisches

13.2 Definitionen

13.3 Stärke von Säuren und Basen

13.4 Exkurs: Supersäuren

13.5 Säure-Base Titrationsen

13.6 Puffer

13.7 Isoelektrischer Punkt

13.8 Elektrophoretische Abscheidung

13.9 Zusammenfassung



13.1 Historisches

Säuren

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

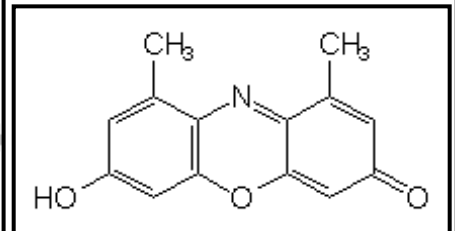
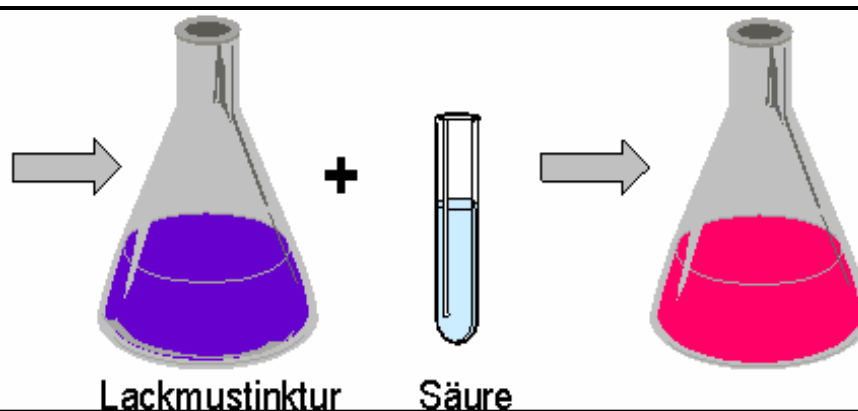
Basen

- 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



13.2 Definitionen - Arrhenius (1884)

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

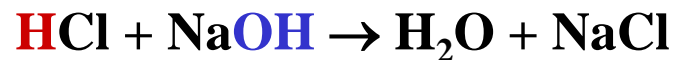
Säuren bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung H⁺-Ionen:

- **HCl → H⁺ + Cl⁻**
- **H₂SO₄ → 2 H⁺ + SO₄²⁻**

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

- **NaOH → Na⁺ + OH⁻**
- **Ba(OH)₂ → Ba²⁺ + 2 OH⁻**

Neutralisation: H⁺ + OH⁻ → H₂O **ΔH = -57,4 kJ/mol**



Problem

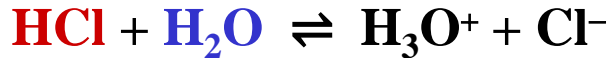
Nach dieser Definition ist Ammoniak NH₃ keine Base, obwohl es basisch reagiert:

- **NH₃ + H₂O → NH₄⁺ + OH⁻**

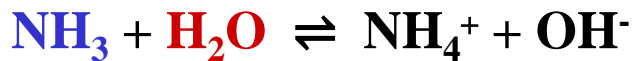
13.2 Definitionen - Brønsted und Lowry (1923)

Säure/Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen (in Wasser)

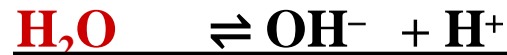
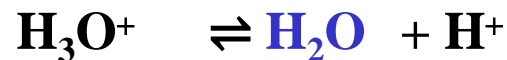
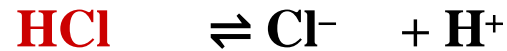
Säuren sind Stoffe, die Protonen an einen Reaktionspartner abgeben:



Basen sind Stoffe, die Protonen von einem Reaktionspartner aufnehmen:



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

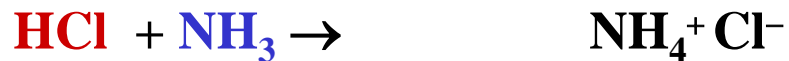


- An Protonenübertragungsreaktionen sind immer 2 Säure-Base-Paare beteiligt
- H_2O reagiert je nach Reaktionspartner als Säure oder Base (Ampholyt)
- Die Zuordnung eines Stoffes als Säure oder Base hängt vom Reaktionspartner ab

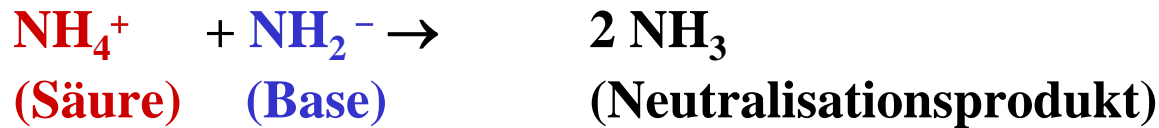
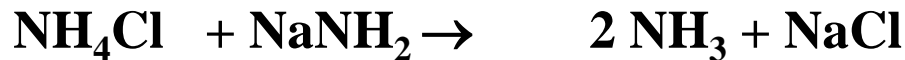
13.2 Definitionen - Brønsted und Lowry (1923)

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

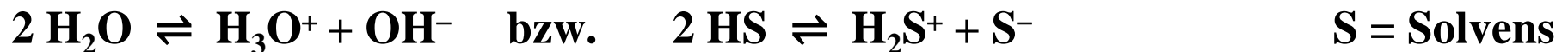
In der Gasphase:



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****

13.2 Definitionen - Lösungsmittelsysteme

Säuren und Basen in Lösungsmittelsystemen mit Eigendissoziation (Autoprotolyse)

Solvens	\rightleftharpoons	Säure-Ion	+	Base-Ion	Säure	Base
H ₂ O		H ₃ O ⁺		OH ⁻	HCl	NaOH
NH ₃		NH ₄ ⁺		NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂
CH ₃ COOH		CH ₃ COOH ₂ ⁺		CH ₃ COO ⁻	HCl	CH ₃ COONa
SO ₂		SO ²⁺		SO ₃ ²⁻	SOCl ₂	Na ₂ SO ₃

Die Autoprotolysekonstante K_{HS} beschreibt den Grad der Eigendissoziation:

$$K_{HS} = [H_2S^+][S^-]$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = K_w = \text{Ionenprodukt von Wasser bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_{NH_3} = [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-29} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$\text{Am Neutralpunkt gilt: } [H_2S^+] = [S^-] \Rightarrow K_{HS} = [H_2S^+]^2 \Rightarrow [H_2S^+] = \sqrt{K_{HS}}$$

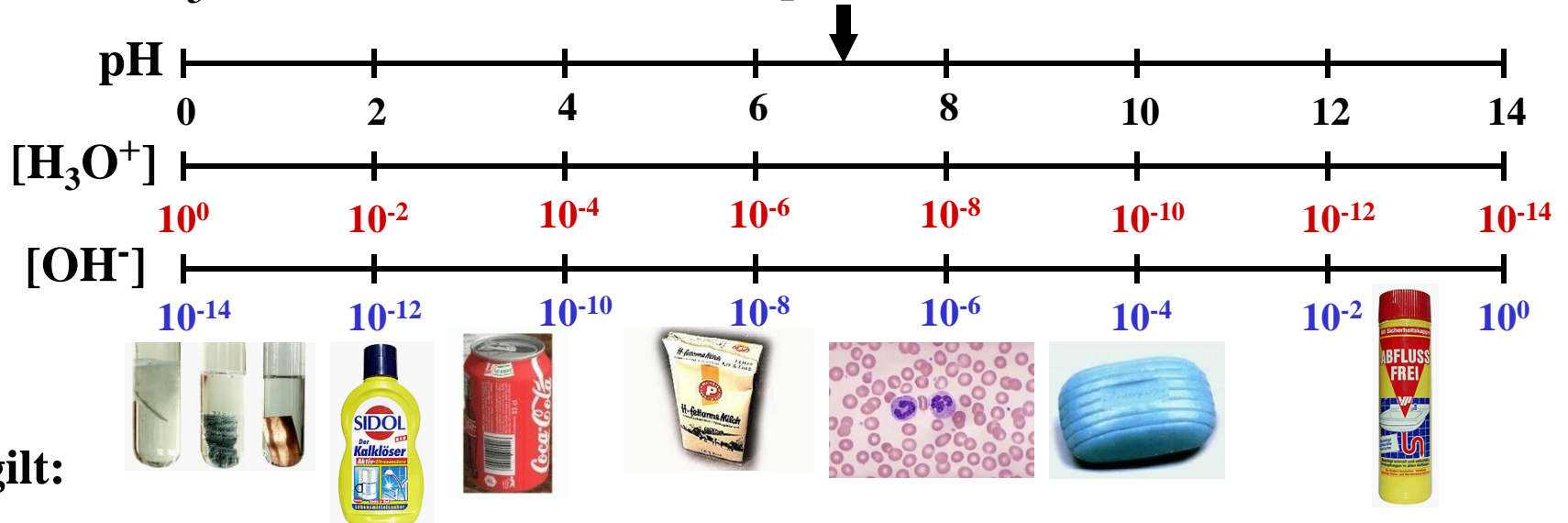
13.2 Definitionen - Der pH-Wert

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 (S.P.L. 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: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

13.2 Definitionen - Lewis (1938)

Bei Säure-Basen Reaktionen werden Elektronenpaare übertragen

Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren (Elektrophile):

BF_3 , SiF_4 , SO_2 , SO_3 , Mg^{2+} , Al^{3+} , H^+ \Rightarrow Elektronenmangelverbindungen

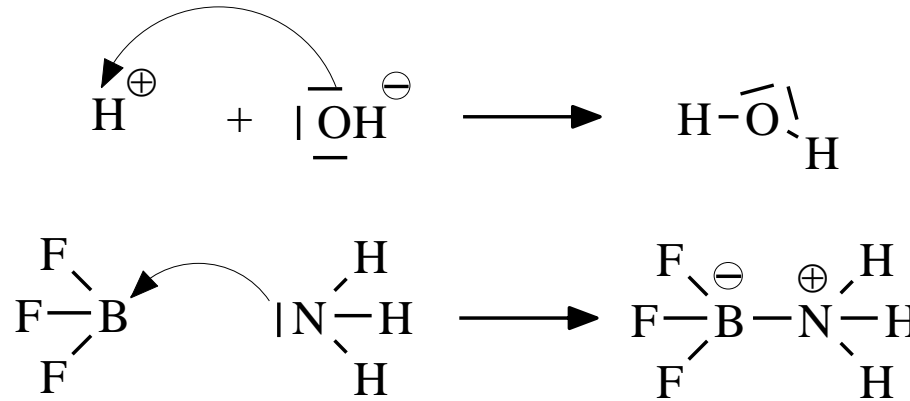
Basen sind Elektronenpaar-Donatoren (Nukleophile):

NH_3 , PH_3 , CO , N_2 , NO , F^- , CN^- , OH^- \Rightarrow freie Elektronenpaare

Reaktionsbeispiele:

Säure + Base

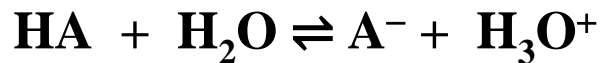
Neutralisationsprodukt



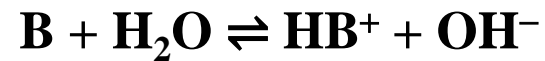
13.3 Stärke von Säuren und Basen

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

13.3 Stärke von Säuren und Basen

Brønsted Säuren und Basen lassen sich in einer protochemischen Reihe anordnen

Säure	\rightleftharpoons	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	

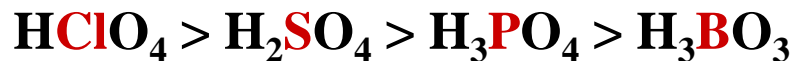
Dissoziationsgrad einer Säure in Wasser:

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

13.3 Stärke von Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen wird von der Polarität kovalenter Element-H Bindungen, sterischen Effekten und der Solvatisierung bestimmt

Polarität der Element-H Bindung (O-H Bindung)

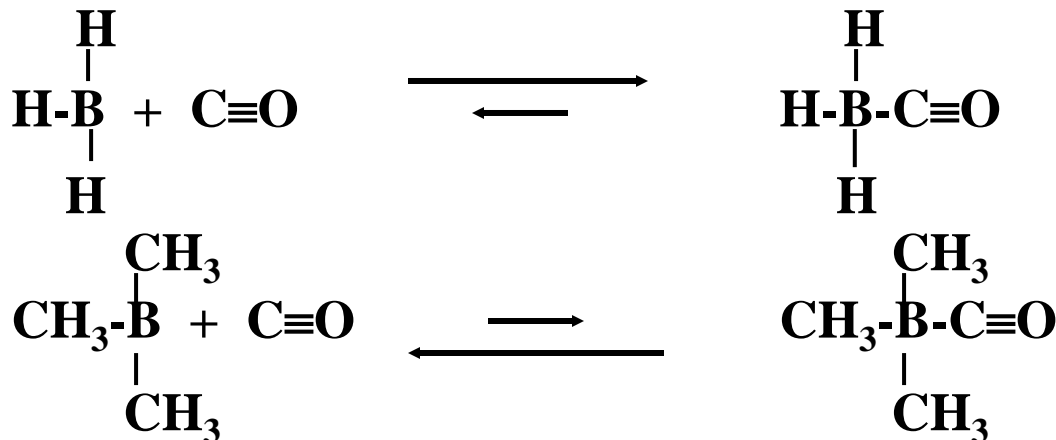


Elektronegativität des Zentralatoms



Anzahl der Sauerstoffatome (Oxosäuren)

Sterische Effekte (Lewis Säure-Basen Reaktionen)



Sterisch anspruchsvolle Gruppen (Methylgruppen) verschieben die Lage des Gleichgewichts

13.3 Stärke von Säuren und Basen - Indikatoren

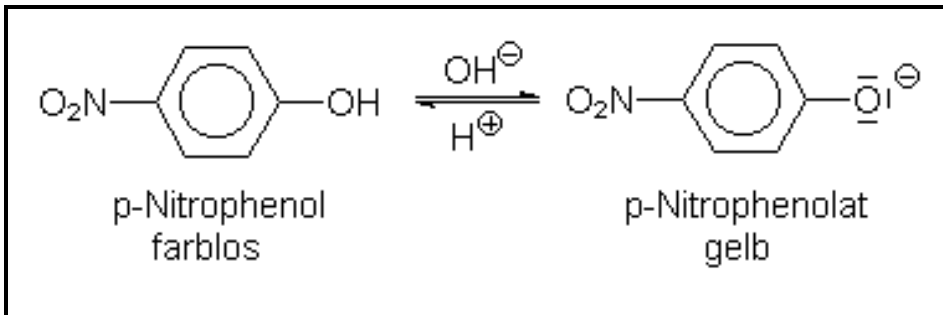
(Säure-Basen-)Indikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, deren Lösungen bei Änderung des pH-Wertes ihre Farbe wechseln



$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Umschlagsbereich: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$

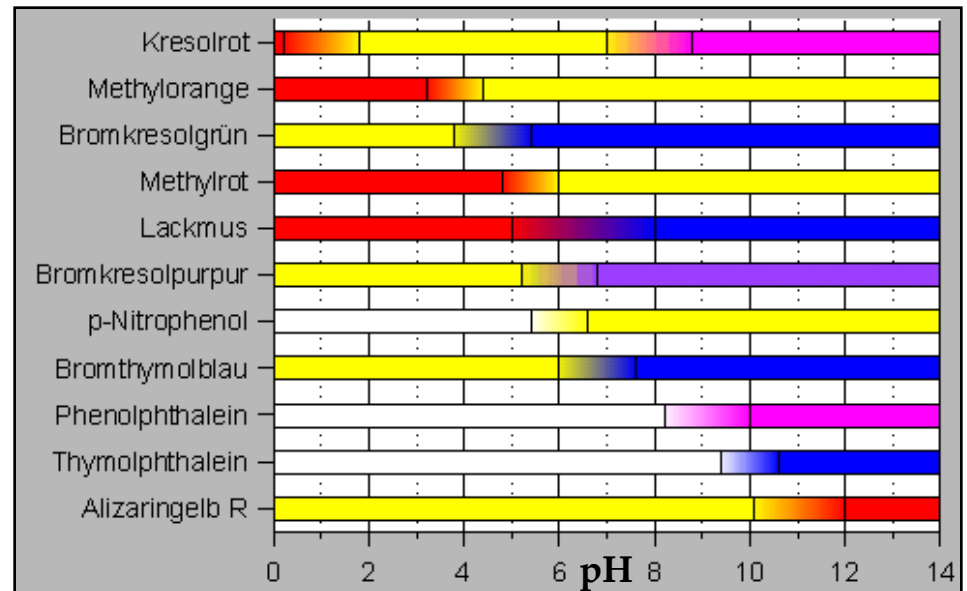


absorbiert UV

absorbiert blau

Mischindikatoren

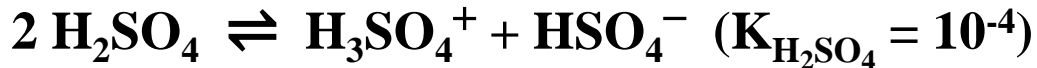
Lackmus, Universalindikator, Rotkohl



13.4 Exkurs: Supersäuren

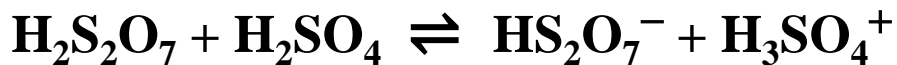
Supersäuren sind Zusammensetzungen, die saurer als 100%-ige Schwefelsäure sind

Reine Schwefelsäure zeigt Autoprotolyse



Indikatorbase, z.B. p-Nitroanilin

Supersäuren erhöhen die Konzentration der H_3SO_4^+ -Kationen:



SbF_5 erhöht die Stärke von HSO_3F weiter

Messung durch Hammett (1930)

Verwendung schwacher

Indikatorbasen zur Bestimmung

$$H_0 = \text{p}K_{\text{S,Ind}} - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$$1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad H_0 = -2,5$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad H_0 = -12$$

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \quad H_0 = -15$$

$$\text{HSO}_3\text{F} \quad H_0 = -15$$

$$\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5 \quad H_0 = -21,5$$

→ Eine Mischung aus SbF_5 und HSO_3F ist 10^{10} mal saurer als reine Schwefelsäure!

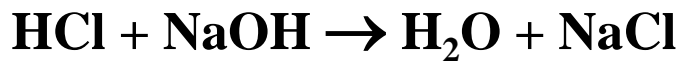
13.5 Säure-Base Titrationen

Säure-Base Titrationen werden eingesetzt, um die Konzentration einer Säure oder einer Base in wässriger Lösung zu bestimmen

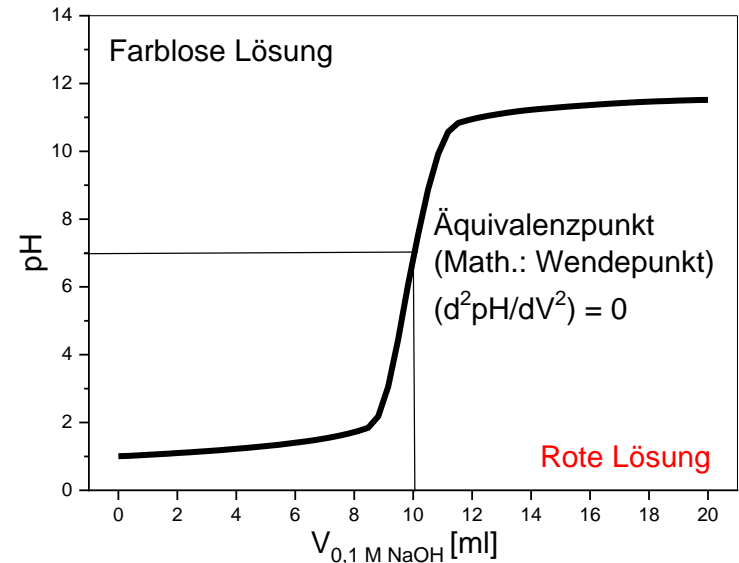
Titration einer starken Säure (HCl) mit einer starken Base (NaOH)

Analyt: 10 ml 0,1 M HCl

Titrant: x ml 0,1 M NaOH wird zugefügt



d.h. der Äquivalenzpunkt wird erreicht, sobald 10 ml 0,1 M NaOH zugefügt worden sind



- **Visualisierung des Äquivalenzpunktes wird durch Zusatz eines Indikators erreicht, z.B. durch Phenolphthalein**
- **Für starke Säure und Basen gilt: Äquivalentpunkt liegt bei pH = 7,0**

13.6 Puffer

Puffer sind Lösungen, deren pH-Wert sich beim Zusatz einer Säure oder Base kaum ändert

Puffer sind Mischungen einer

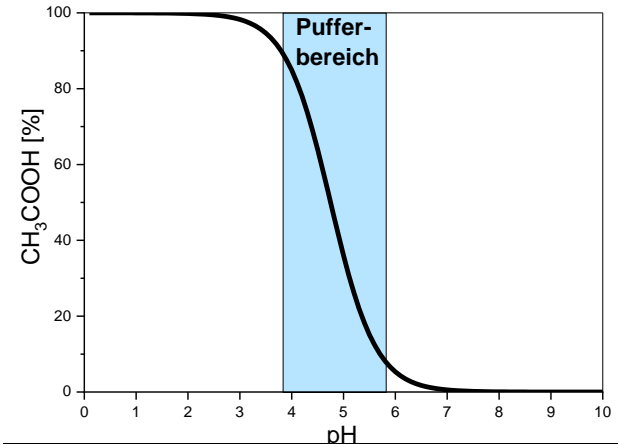
- schwachen Säure und ihrem Salz
- schwachen Base und ihrem Salz



$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung



The diagram shows two beakers, each containing 1 liter (V = 1 l) of liquid. The left beaker contains 'reines Wasser' (pure water) and has a pH of 7,0. The right beaker contains '0,2 M Puffer' (0.2 M buffer) and has a pH of 4,8. Above each beaker is a pipette labeled '10 ml 1 M HCl', indicating that 10 ml of 1 M hydrochloric acid is being added to each.

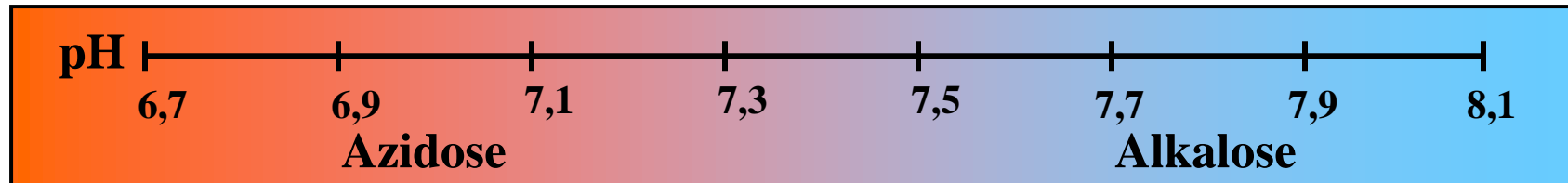
Start pH	7,0	4,8
End pH	2,0	4,71

13.6 Puffer - Blut

Ein konstanter Blut pH-Wert wird durch mehrere Puffersysteme erreicht

pH von Blutplasma (Mensch)

pH = 7,4 ± 0.03

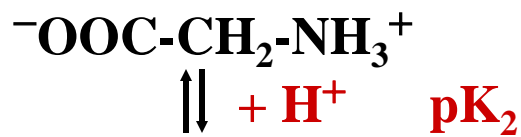
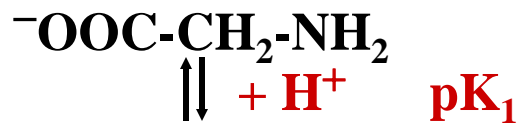


Puffersystem	pK _S	Name	Pufferkapazität
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	6,1	Karbonat	75%
$\text{HbH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hb}$	8,25	Hämoglobin	24%
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	6,8	Phosphat	1%

13.7 Isoelektrischer Punkt

Der isoelektrische Punkt IEP ist der pH-Wert, bei dem die durchschnittliche elektr. Ladung einer polyprotischen Säure null ist

Aminosäure

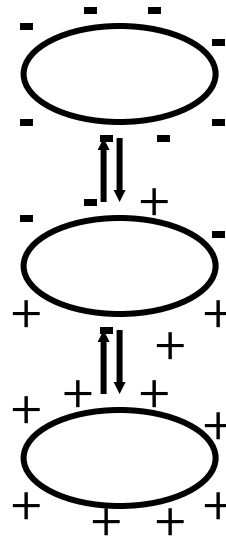


IEP bei $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$

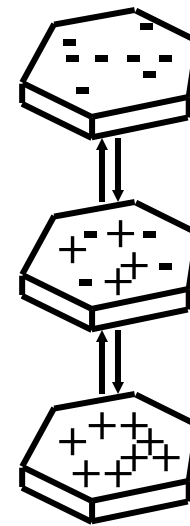
Anwendung in

- Analytischer Chemie
- Beschichtungstechnologie

Proteine (Nanopartikel)



Pulver (Mikropartikel)



**Teilchen mit neutraler Oberfläche
⇒ „Point of Zero Charge (PZC)“**

Elektrophorese, Aminosäureanalyse

Elektrophoretische Abscheidung von Partikeln

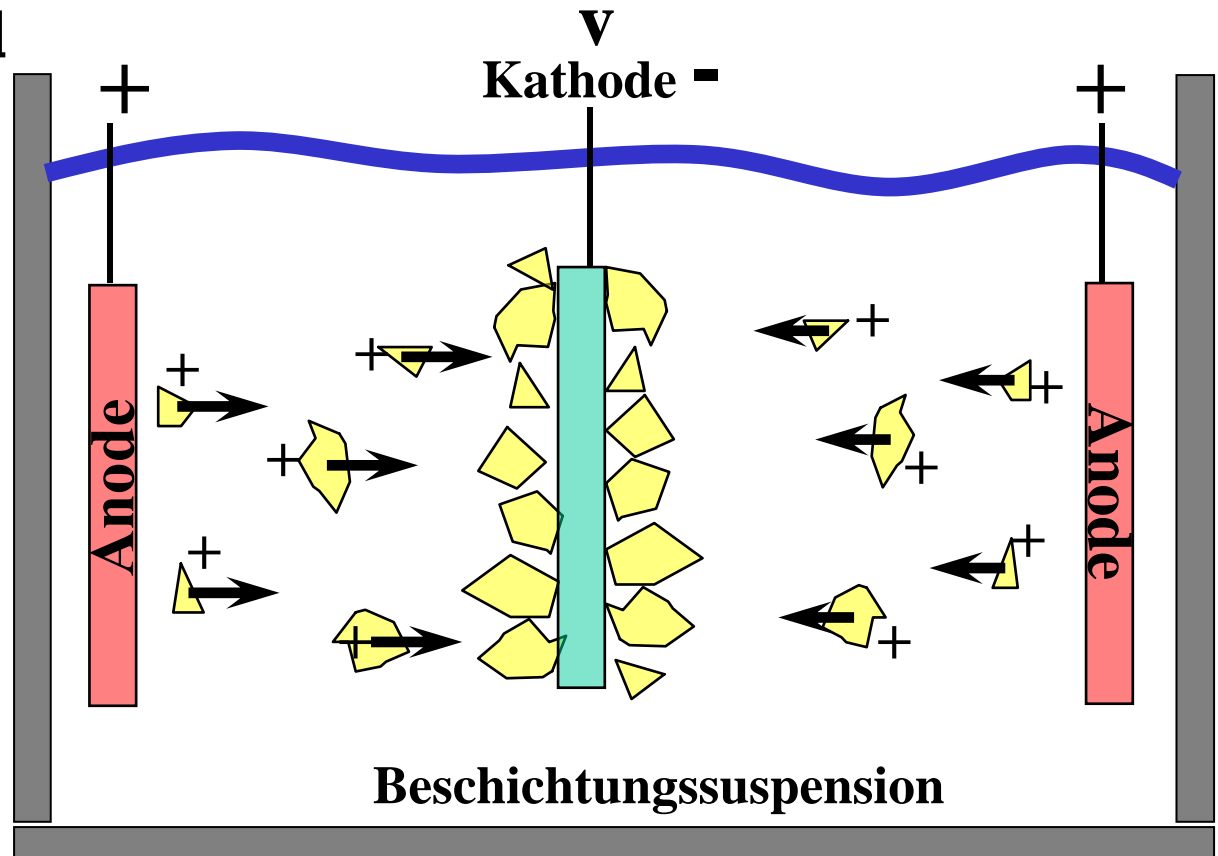
13.8 Elektrophoretische Abscheidung

Die Oberflächenladung eines Partikels in Suspension wird durch den eingestellten pH-Wert bestimmt (oder durch Zusatz eines Elektrolyten, z.B. Dodecylsulfat)

Verbindung	PZC bei [pH]
SiO ₂	2,5
TiO ₂	4,5
Al ₂ O ₃	9,0
Y ₂ O ₃	9,1
Yb ₂ O ₃	9,7
La ₂ O ₃	10,4
MgO	12,0

Beispiel

Die Oberfläche von Al₂O₃-Partikeln ist bei pH < 9,0 positiv aufgeladen



13.9 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⁺** (nicht elementar, Größe $\sim 10^{-15}$ m)
- Stärkste **Base**: Elektron **e⁻** (elementar, Größe $< 10^{-19}$ m)

14. Redoxvorgänge

Gliederung

14.1 Oxidationszahlen

14.2 Oxidation und Reduktion

14.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

14.4 Galvanische Elemente

14.5 Berechnung von Redoxpotentialen

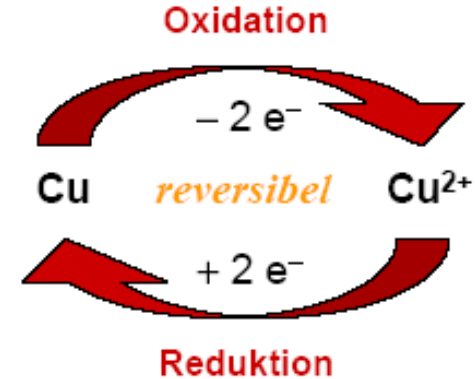
14.6 Standardwasserstoffelektrode

14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

14.8 Elektrolyse

14.9 Galvanische Spannungsquellen

14.10 Korrosion- und Korrosionsschutz



14.1 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}

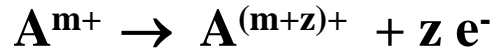
3. Kovalente Verbindungen

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}

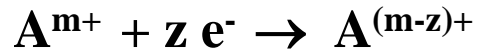
14.2 Oxidation und Reduktion

Oxidation = Elektronenabgabe, d.h. Erhöhung der Oxidationszahl



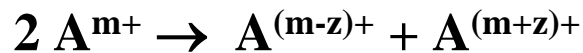
„Rosten von Eisen“

Reduktion = Elektronenaufnahme, d.h. Erniedrigung der Oxidationszahl



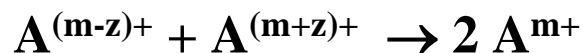
„Silberspiegelreaktion“

Disproportionierung



⇒ Instabilität von Cu^{+}

Komproportionierung



⇒ Braunsteinbildung

14.2 Oxidation und Reduktion

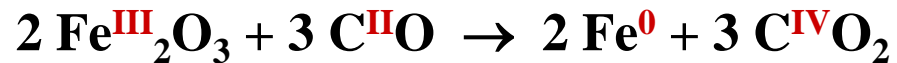
Redoxreaktionen sind reversibel

Oxidation von Eisen zu Fe_2O_3

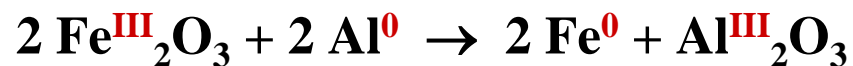


Reduktion von Fe_2O_3 zu Eisen

a) Hochofen-Prozess



b) Thermit-Reaktion (Schweißen von Schienen)



14.2 Oxidation und Reduktion

Exkurs: Höllenstein (AgNO_3)

Ag^+ ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{NO}_3$, $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$) ist ein starkes Oxidationsmittel und kann daher organische Materie oxidieren, wobei es selbst zu Ag^0 reduziert wird → schwarze Flecken

Verwendung

- Entfernung von Warzen
- Desinfektion: Kühlschränke
- Entfernung wuchernden Gewebes



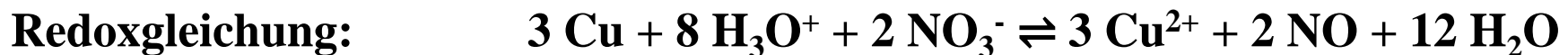
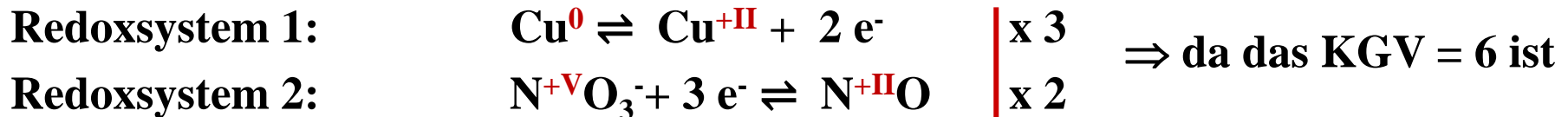
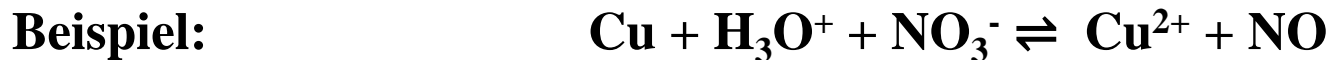
14.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

An einer Redoxreaktion sind immer zwei Redoxsysteme beteiligt

⇒ Getrennte Formulierung der beiden Redoxsysteme

Allgemeines Vorgehen

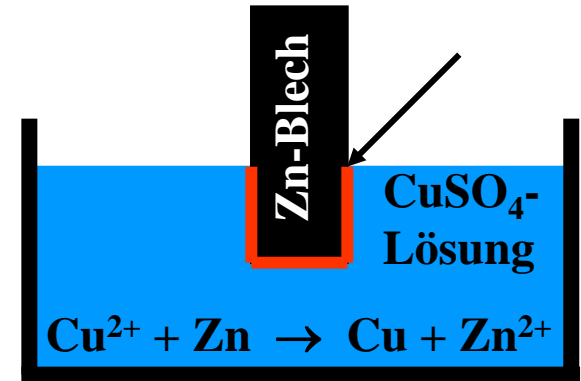
1. Aufstellen der Reaktionsgleichungen der beiden Redoxsysteme
2. Elektronenausgleich durch Finden des KGV
3. Ladungsausgleich, d.h. Herstellen der Elektroneutralität
4. Stoffbilanz, d.h. gleiche Anzahl der Atome jeder Atomsorte auf beiden Seiten der Redoxgleichung



14.4 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

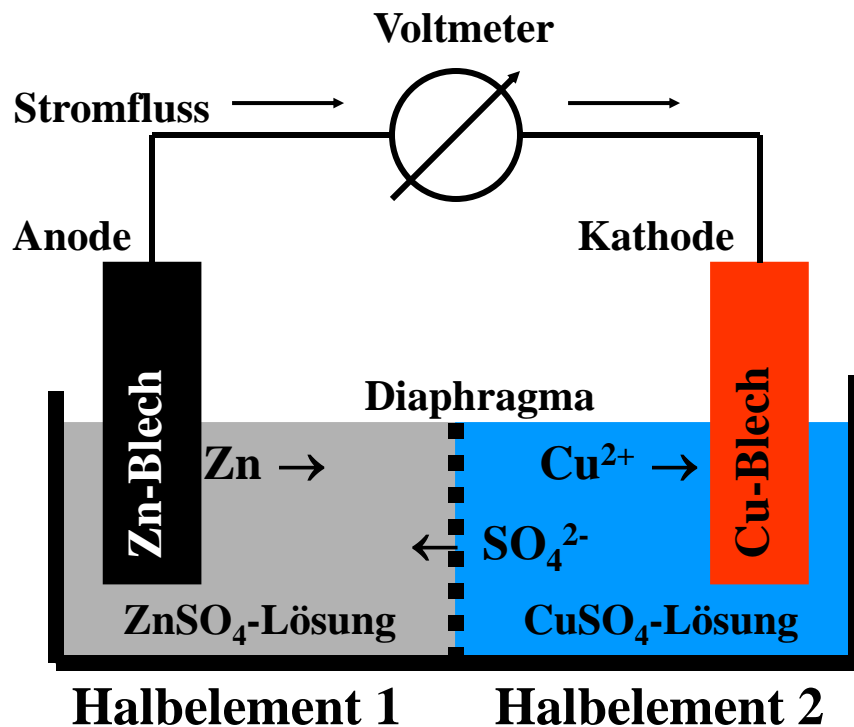
1. Abscheidung von Ag auf einem Kupferpfennig
2. Abscheidung von Cu auf einem Zinkblech
3. Reinigung von Silber mit Alufolie: $3 \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{Al} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 6 \text{Ag} + 3 \text{H}_2\text{S}$

14.4 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

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

14.5 Berechnung von Redoxpotentialen

Das Redoxpotential E wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \Rightarrow \text{Redoxpotential } E \text{ für die Reaktion: } \text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e^-$$

mit

E^0 = Standard(Normal)potential

R = Gaskonstante = 8,314 J/Kmol

T = Temperatur

F = Faraday-Konstante = $N_A \cdot e$
= 96487 As/mol (C/mol)

z = Zahl der übergehenden Elektronen

Für $T = 293 \text{ K}$ und $\ln x = (\ln 10) \cdot \lg x$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} [\text{V}]$$

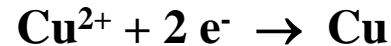


Redoxpaar 1 (Halbelement 1)



$$E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}} + 0,059/2 \cdot \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$$

Redoxpaar 2 (Halbelement 2)



$$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} + 0,059/2 \cdot \lg c_{\text{Cu}^{2+}}$$

Gesamtpotential

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}} + 0,059/2 \cdot \lg(c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{Zn}^{2+}})$$

14.5 Berechnung von Redoxpotentialen

Da das Redoxpotential von der Ionenkonzentration bzw. der Aktivität abhängt, kann man eine galvanisches Element mittels einer Konzentrationskette aufbauen

Reaktion im Halbelement 1



$$E_{\text{Ag}(1)} = E^0_{\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg c_{\text{Ag}^+(1)}$$

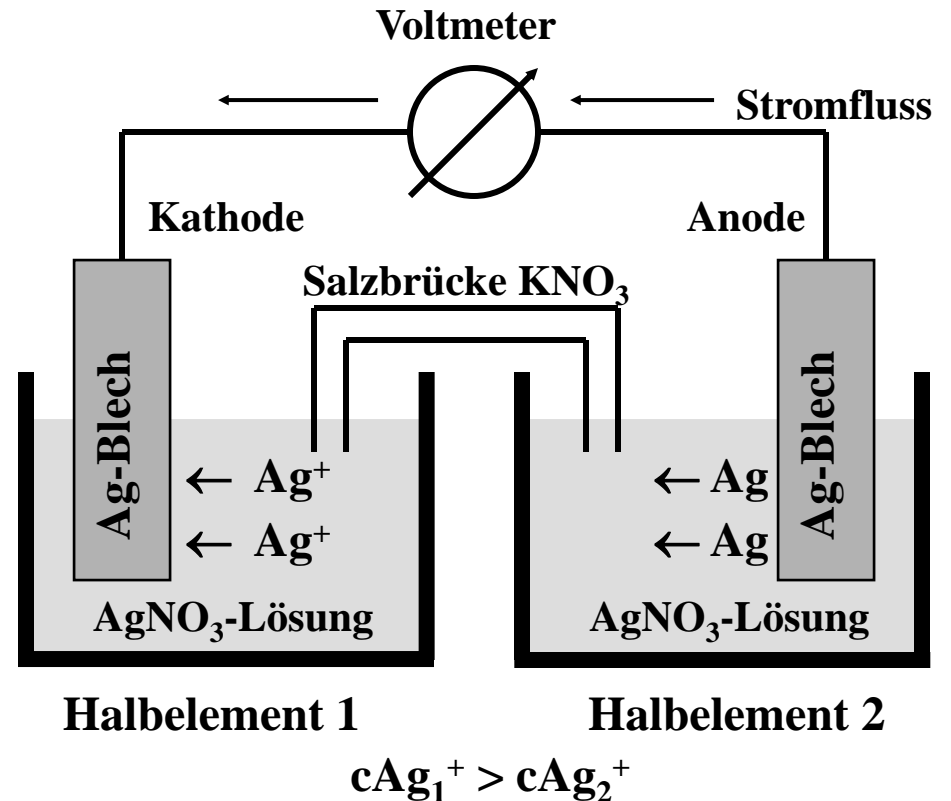
Reaktion im Halbelement 2



$$E_{\text{Ag}(2)} = E^0_{\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg c_{\text{Ag}^+(2)}$$

Gesamtpotential

$$\Delta E = E_{\text{Ag}(1)} - E_{\text{Ag}(2)} = 0,059 \cdot \lg(c_{\text{Ag}^+(1)}/c_{\text{Ag}^+(2)})$$



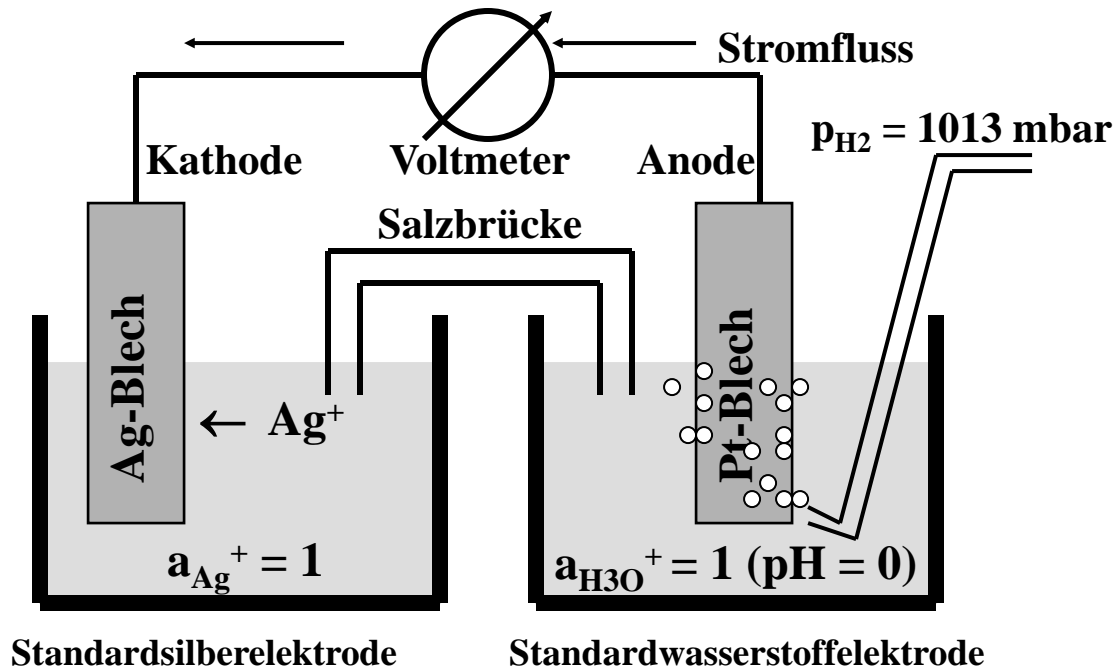
14.6 Standardwasserstoffelektrode

Das Potential eines einzelnen Redoxpaares ist nicht direkt bestimmbar, da immer nur die Gesamtspannung eines galvanisches Elementes gemessen werden kann

⇒ Wahl einer Bezugselektrode ⇒ Standardwasserstoffelektrode mit $E^0_{\text{H}} = 0,0 \text{ V}$

Redoxsystem: $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$

Redoxpotential: $E_{\text{H}} = E^0_{\text{H}} + 0,059/2 \cdot \lg(a^2_{\text{H}_3\text{O}^+}/p_{\text{H}_2})$



für $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ und $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ gilt
 $E_{\text{H}} = E^0_{\text{H}} = 0,0 \text{ V}$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{H}}$$

$$\Delta E = E^0_{\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$$

für $a_{\text{Ag}^+} = 1$

$$\Delta E = E^0_{\text{Ag}} = + 0,80 \text{ V}$$

14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

Die Redoxpotentiale aller Redoxsysteme werden auf die Standardwasserstoffelektrode bezogen. Nach steigendem Potential geordnet erhält man die elektrochemische Spannungsreihe

Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidierter Form	+ z e ⁻	Standardpotential E ⁰ [V]
Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	+ e ⁻	-3,04
K	\rightleftharpoons	K ⁺	+ e ⁻	-2,92
Na	\rightleftharpoons	Na ⁺	+ e ⁻	-2,71
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,76
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,41
Sn	\rightleftharpoons	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,14
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0,0
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	0,34
2 I ⁻	\rightleftharpoons	I ₂	+ 2 e ⁻	0,54
Fe ²⁺	\rightleftharpoons	Fe ³⁺	+ e ⁻	0,77
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺	+ e ⁻	0,80
Hg	\rightleftharpoons	Hg ²⁺	+ e ⁻	0,85
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	1,50
2 F ⁻	\rightleftharpoons	F ₂	+ 2 e ⁻	2,87
Pr ³⁺	\rightleftharpoons	Pr ⁴⁺	+ e ⁻	3,2

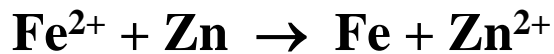
↑
 Steigende Reduktionskraft
 ↓
 Steigende Oxidationskraft

14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

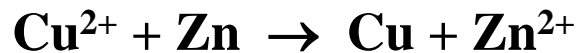
Mit Hilfe der Spannungsreihe kann man vorhersagen, welche Redoxreaktionen möglich sind. Die reduzierte Form eines Redoxsystems gibt Elektronen nur an die oxidierte Form solcher Redoxsysteme ab, die in der Spannungsreihe darunter stehen

Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidierte Form + z e ⁻	Standardpotential E ⁰ [V]
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ + 2 e ⁻	-0,76
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺ + 2 e ⁻	-0,41
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺ + 2 e ⁻	+0,34

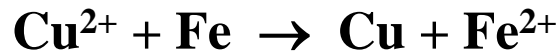
Es sind also folgende Reaktionen möglich:



$$\Delta E = E^0_{\text{Fe}} - E^0_{\text{Zn}} = +0,35 \text{ V}$$



$$\Delta E = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}} = +1,10 \text{ V}$$



$$\Delta E = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Fe}} = +0,75 \text{ V}$$

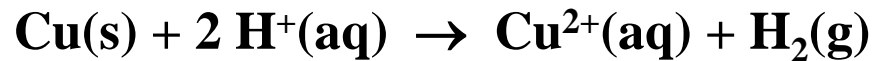
(Potentiale gelten für $c_{\text{Me1}} = c_{\text{Me2}}$)

14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

Die elektromotorische Kraft ΔE (EMK) ist mit der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 verknüpft.

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0$$

Beispiel



$$\Delta E^0 = E^0_{\text{H}} - E^0_{\text{Cu}} = 0,0 - 0,34 = -0,34 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \text{ As/mol} \cdot 0,34 \text{ V}$$

$$= 65610 \text{ AVs/mol}$$

$$= 65610 \text{ Ws/mol}$$

$$= 65610 \text{ J/mol}$$

$$= 65,610 \text{ kJ/mol}$$

\Rightarrow stark positive Standard-Reaktionsenthalpie

\Rightarrow Reaktion läuft nicht freiwillig ab „Edelmetall“

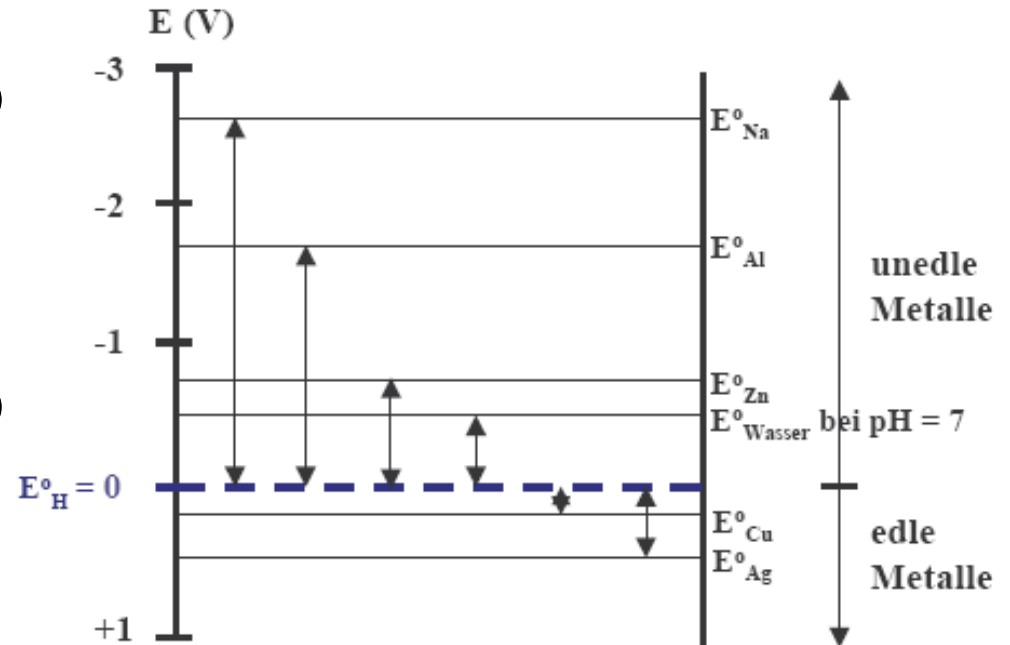
14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

Bei vielen Redoxreaktionen hängt das Redoxpotential vom pH-Wert ab.

Beispiel: Reaktion von Metallen mit Säuren und Wasser

$$\begin{aligned}\text{pH} = 0: E_{\text{H}} &= E_{\text{H}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2/p_{\text{H}_2}) \\ &= E_{\text{H}}^0 + 0,0 \\ &= 0,0 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} = 7: E_{\text{H}} &= E_{\text{H}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2/p_{\text{H}_2}) \\ &= E_{\text{H}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg 10^{-14} \\ &= -0,41 \text{ V}\end{aligned}$$



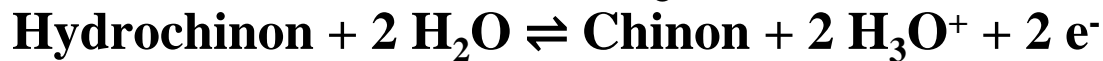
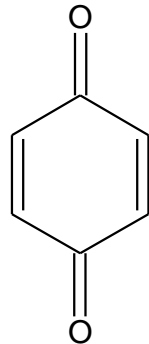
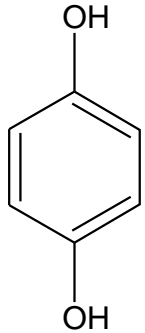
Allgemein gilt: $E_{\text{H}} = 0,059/2 \cdot \lg[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -0,059 \cdot \text{pH}$

⇒ Der pH-Wert lässt sich also elektrochemisch bestimmen

⇒ Messprinzip der pH-Elektrode

14.7 Elektrochemische Spannungsreihe

Das pH-abhängige Redoxsystem Chinon/Hydrochinon



$$E^0 = -0,70 \text{ V}$$

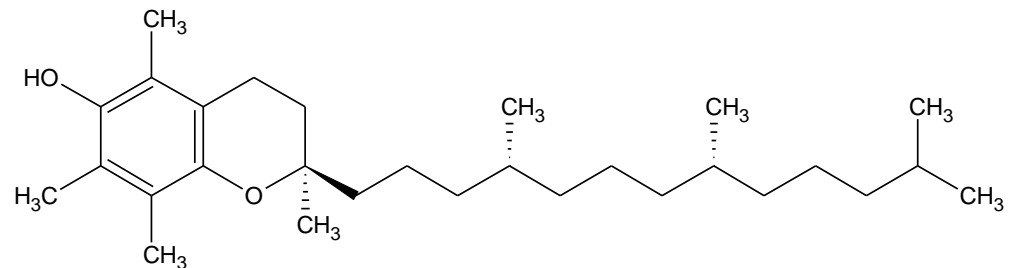
$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{Chinon}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hydrochinon}]} = E^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} - 0.059 \cdot \text{pH}$$

Biochemisch wichtige Chinon/Hydrochinon-Systeme

Plastoquinon

Ubichinon (Coenzym Q)

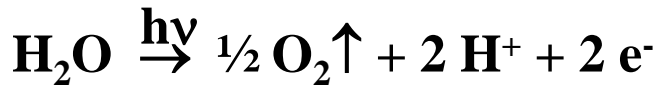
Tocopherol (Vitamin E) →



⇒ Elektronentransport in der Photosynthese und in der Atmungskette

14.7 Exkurs: Lichtreaktion in der Photosynthese

Der biochemische Energieträger ATP wird durch einen elektrochemischen Gradienten erzeugt



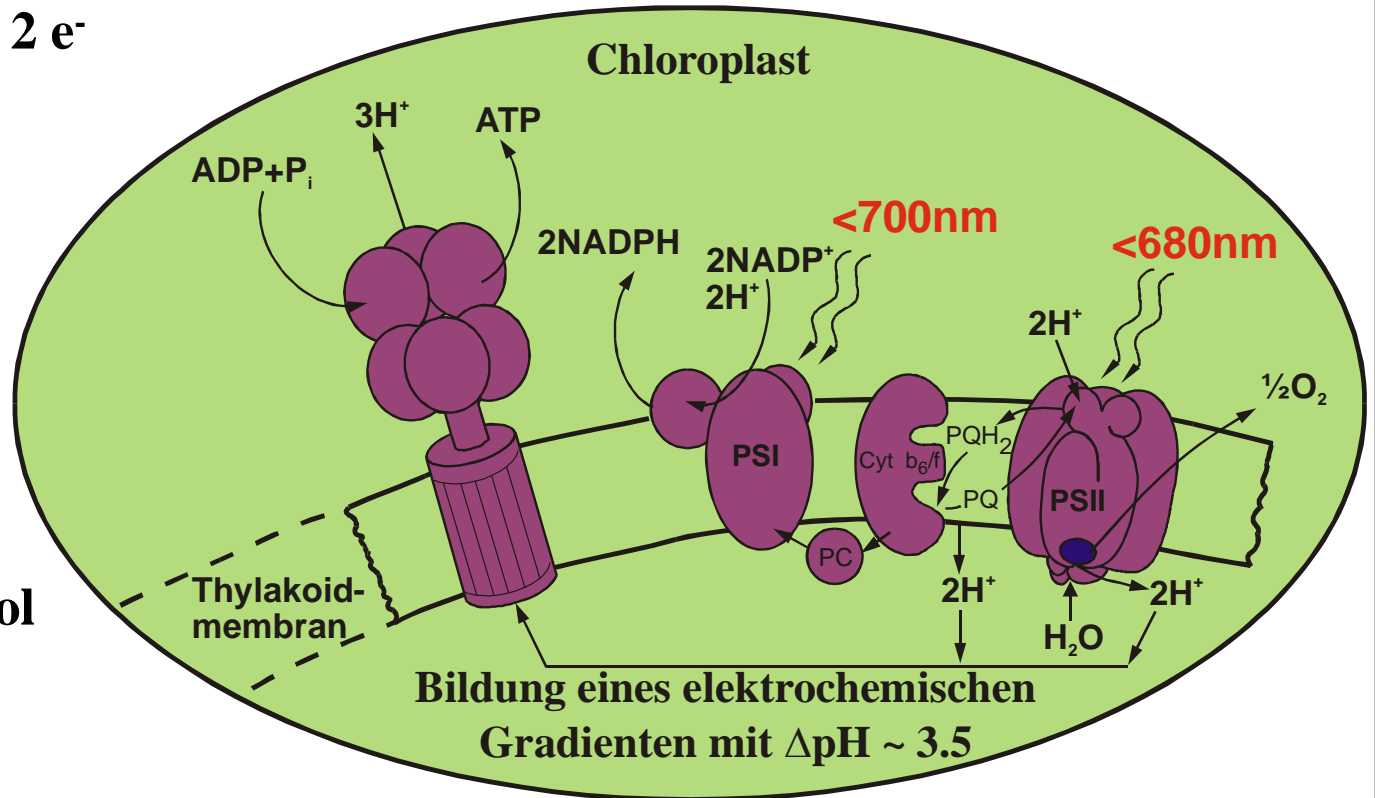
$$\Delta\text{pH} \sim 3,5$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_2 \\ &= 0,059/z \cdot \log(c_1/c_2) \\ &= 0,059 \cdot \Delta\text{pH} \\ &= 0,2 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = 20 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = 30,5 \text{ kJ/mol}$$

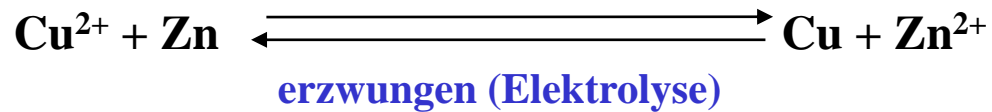


14.8 Elektrolyse

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

Beispiel

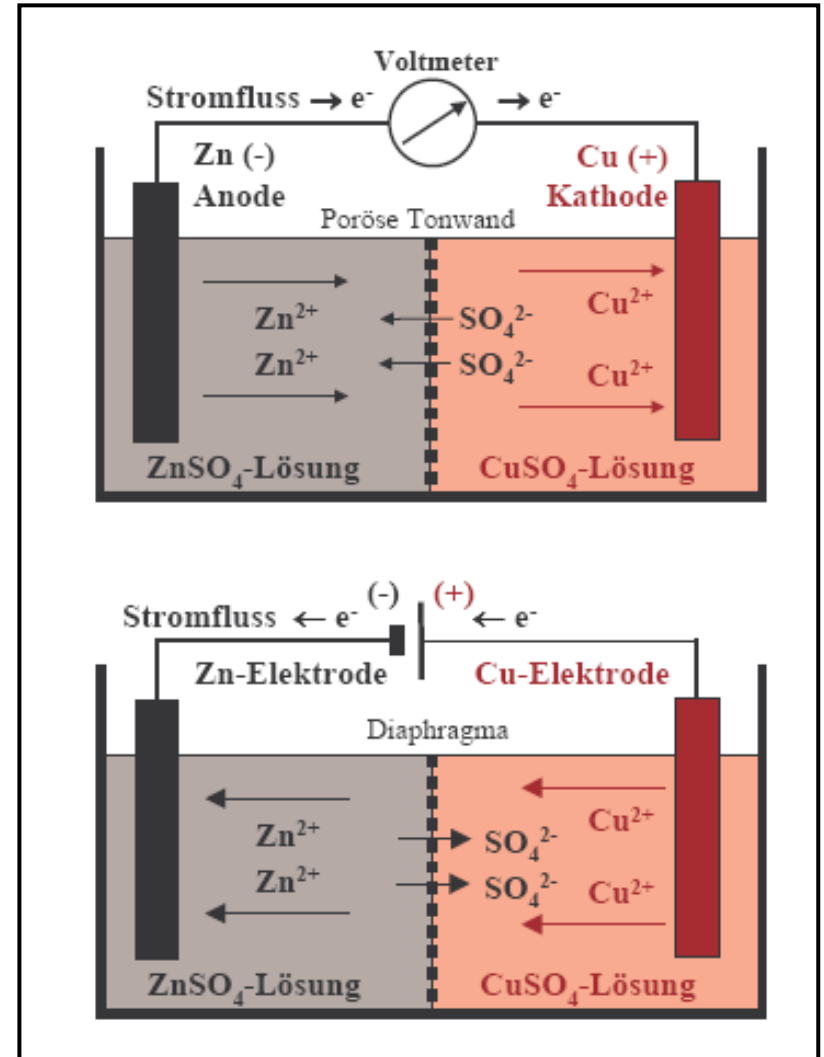
freiwillig (galvanischer Prozess)



Bei der Elektrolyse wird eine Gleichspannung U angelegt

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

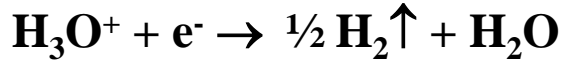
Die Überspannung wird wegen der kinetischen Hemmung der Produktbildung an den Elektroden benötigt



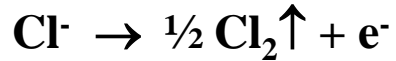
14.8 Elektrolyse

Elektrolyse von Salzsäure

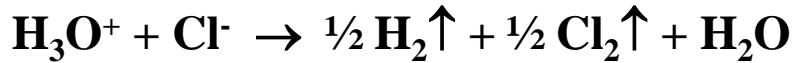
Kathodenreaktion



Anodenreaktion



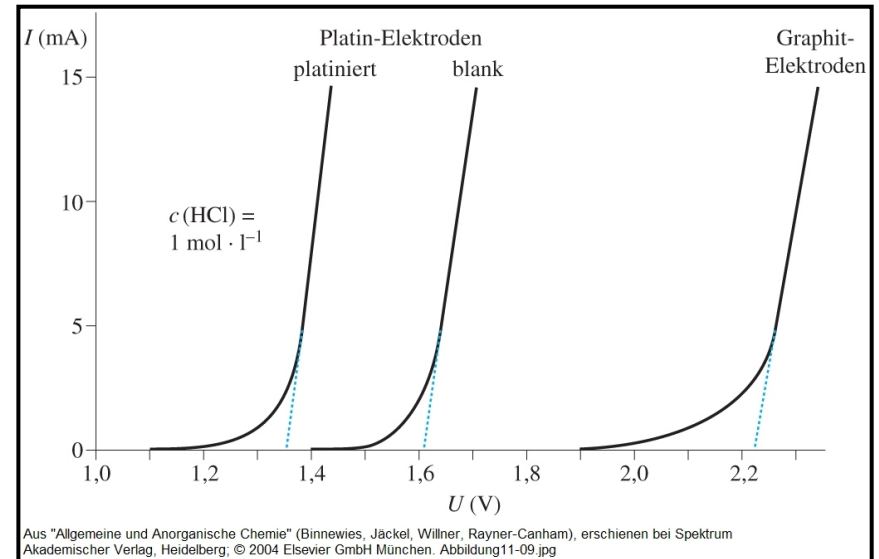
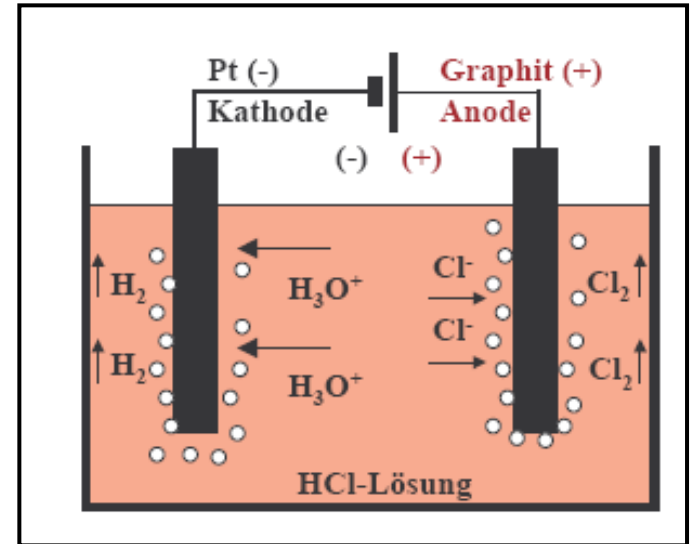
Gesamtreaktion



$$\Delta E = E^0_{1/2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^0_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = +1,36 \text{ V}$$

Die Überspannung hängt von vielen Faktoren ab:

- Elektrodenmaterial
- Stromdichte
- Temperatur
- abgeschiedener Stoff
- Oberflächenmorphologie



14.9 Galvanische Spannungsquellen

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

Primärelemente

Sekundärelemente (Akkumulatoren)

Brennstoffzellen

irreversibel

reversibel

irreversibel

Primärelemente ⇒

Minuspol

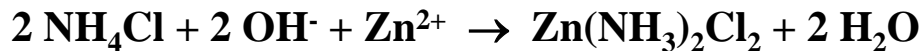


Pluspol

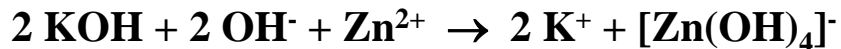


Elektrolyt

Zink-Kohle-Batterie (Leclanche-Element)

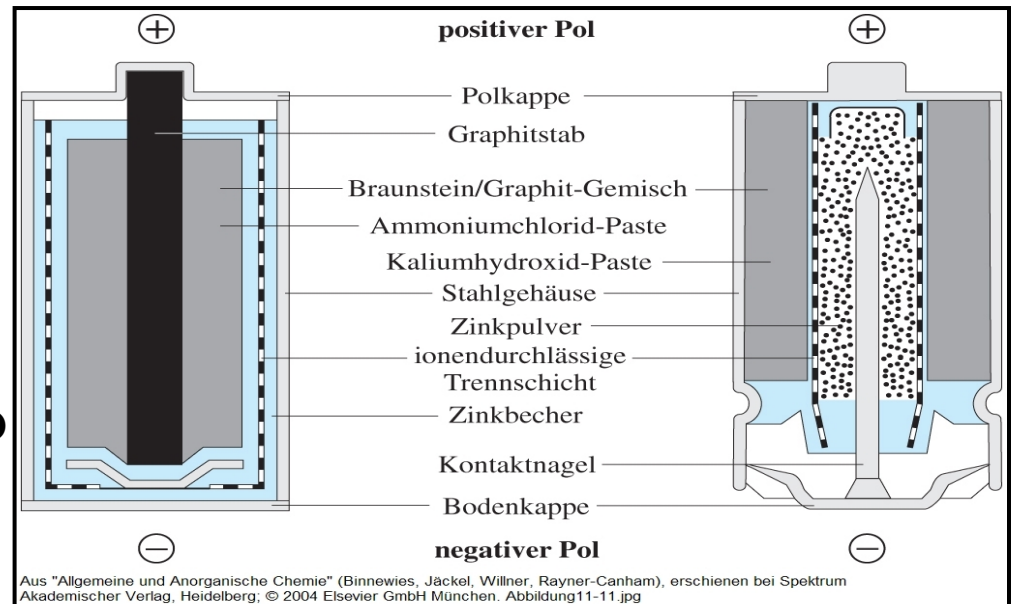


Alkali-Mangan-Batterie



Zink-Kohle-Batterie

Alkali-Mangan-Batterie



14.9 Galvanische Spannungsquellen

Sekundärelemente

1. Ni-Cd-Akku



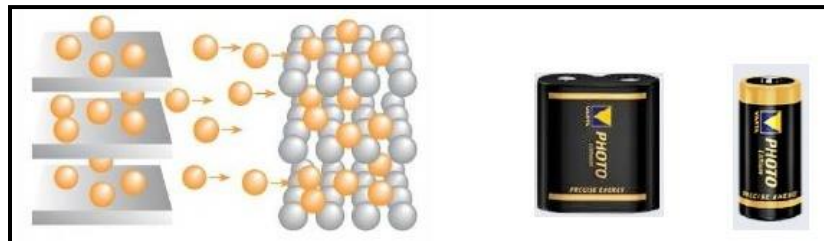
2. Pb-Akku



3. Lithium-Ionen-Akku



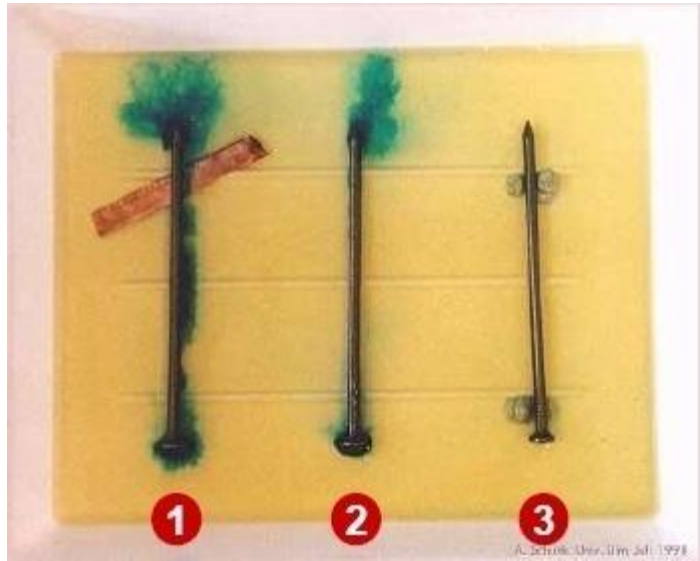
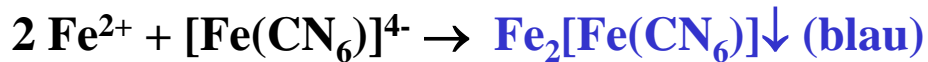
⇒ Interkalation von Li in Graphitschichten



14.10 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:



$$E^0_{Cu} = +0,34 V$$



$$E^0_{Fe} = -0,41 V$$



$$E^0_{Zn} = -0,76 V$$



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

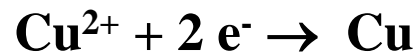
14.10 Korrosion- und Korrosionsschutz

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

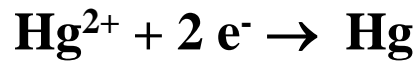
Metalle im Amalgam: Sn, Cu, Ag, Hg



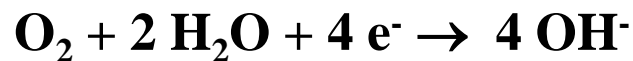
$$E^0_{\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$$



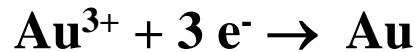
$$E^0_{\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$



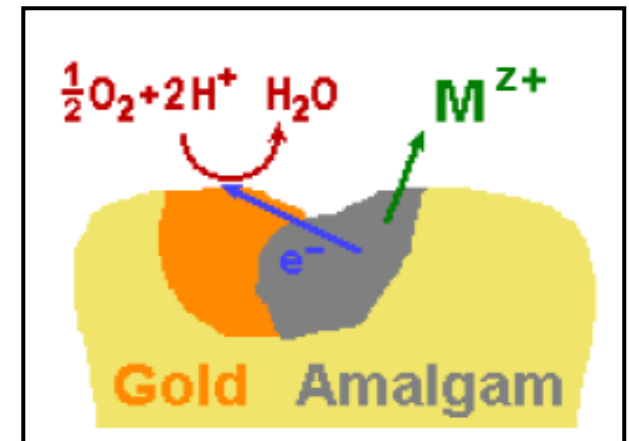
$$E^0_{\text{Hg}} = +0,85 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} = +1,24 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{Au}} = +1,50 \text{ V}$$



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.